

# Chemisches Zentralblatt.

1909 Band II.

Nr. 17.

27. Oktober.

## Apparate.

**E. M. Van der Zijl**, *Apparat zur Entnahme von Substanz im Vakuum*. Der von der Firma J. C. TH. MARIUS in Utrecht angefertigte App. besteht aus einer mittels eines durchbohrten Glashabnes verschließbaren Präparatenflasche, auf welche ein trichterförmiges, mit zwei durchbohrten Hähnen versehenes, evakuierbares Gefäß luftdicht aufpaßt. Um aus der evakuierten Präparatenflasche Substanz zu entnehmen, ohne der atmosphärischen Luft Zutritt zu gewähren, setzt man das trichterförmige Gefäß auf, evakuiert, schließt den obersten Hahn, läßt die gewünschte Substanzmenge aus der Präparatenflasche herausfallen, verschließt letztere wieder und läßt in das trichterförmige Gefäß etwas Luft eintreten, worauf man dasselbe abheben kann. (Chemisch Weekblad 6. 758—59. 25/9. Winschoten.) HENLE.

**J. Elster und H. Geitel**, *Ein Elektrometer mit freischwebendem Faden*. Die Vff. vervollkommen das BEHRENS-HANKELSche Elektrometer, das hohe Empfindlichkeit mit kleiner Kapazität vereinigt. Das Goldblättchen wird durch einen feinen, fast auf seiner ganzen Länge metallisch bestäubten Quarzfaden ersetzt, der unten durch eine angekittete schlaife Spinnfadenarretierung gehalten wird. Man kann den Quarzfaden auch in seiner ganzen Länge durch einen Spinnfaden ersetzen. Der Faden hängt zwischen zwei prismatischen Metallschneiden, die gegen das Gehäuse isoliert sind und durch zwei am Gehäuse angebrachte Trockensäulen geladen werden. Letztere sind abzunehmen und können durch Hochspannungsakkumulatoren oder dgl. ersetzt werden. Die Schneiden können zur Veränderung der Empfindlichkeit mikrometrisch verschoben werden. Der Quarzfaden wird mit dem Körper, dessen Potential gemessen werden soll, verbunden und kann durch eine einfache Vorrichtung sofort wieder geerdet werden. Isolation und Schutz gegen Influenz äußerer elektrischer Kräfte sind vorzüglich. Der Faden kann ferner leicht mit einer der Schneiden leitend verbunden werden, so daß auch hohe Potentiale gemessen werden können. Die Verschiebungen des Fadens werden mit einem ca. 60 mal vergrößernden Mikroskop mit Okularskala gemessen. Die Eichung ist die übliche. Bei der unempfindlichsten Einstellung und Benutzung der Trockensäulen ist die Empfindlichkeit ca. 2 Volt pro Skalenteil, wobei bis ca. 30 Volt Proportionalität zwischen Potential und Ablenkung besteht. Bei der größten Empfindlichkeit ruft eine Potentialdifferenz von ca. 0,05 Volt einen einseitigen Ausschlag von etwa 16 Skalenteilen hervor! Kapazität ca. 2 cm. Bezugsquelle GÜNTHER & TEGETMEYER-Braunschweig. (Physikal. Ztschr. 10. 664—67. 1/10. [August.] Wolfenbüttel.) W. A. ROTH-Greifswald.

**Ernst A. Schott**, *Eine Feststellvorrichtung für Spritzflaschenstopfen*. Die in Fig. 49 abgebildete Vorrichtung hat sich im Laboratorium des Alexanderwerkes in Remscheid bei Spritzflaschen u. anderen unter einem gewissen Gasdruck stehenden

Flaschen bewahrt. Bezugsquelle ALBERT DETLOFF, Berlin NW. 6, Luisenstr. 59.  
(Stahl u. Eisen 29. 1359. 1/9.) GROSCHUFF.



Fig. 49.

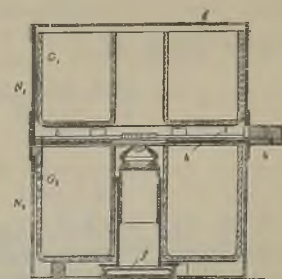


Fig. 50.

H. E. Boeke, *Vorrichtung für mikroskopische Beobachtungen bei tiefen Temperaturen.* Der Apparat, Fig. 50, besteht aus zwei Glasgefäßen  $G_1$  von 4 cm Höhe und  $G_2$  von 5 cm Höhe, beide von 8,5 cm Durchmesser, deren Boden eine zentrale Öffnung von 2 cm Durchmesser aufweist. Den Beobachtungstubus bilden zwei dünnwandige zentrale Glasrohre. Die Gefäße dienen zur Aufnahme von Kohlen säure-Äther oder fl. Luft. Sie befinden sich in einem aus zwei Teilen bestehenden Nickelmantel. Der obere Teil  $N_1$  greift über den unteren  $N_2$  und enthält einen Boden  $bb$  aus Ni mit Asbesteinlage, auf welchem das obere Kühlgefäß ruht. Im Boden befindet sich ein Schieber  $s$  aus Nickelblech zur Aufnahme des Präparats. Im oberen Ni-Mantel ist dazu ein Schlitz angebracht, der groß genug ist, um auch die üblichen planparallelen Mineralplatten in Korkfassung durchzulassen und der abgeschlossen ist durch den Holzgriff  $h$  des Schiebers. Durch zwei kleine Löcher wird ein Thermoelement durchgeführt. Durch den Schlitz wird auch fl. Luft ins untere Gefäß nachgefüllt. Deckel  $d$  ist aus Ni oder Buchsbaumholz. Im unteren zentralen Glasrohr befindet sich die Beleuchtungsvorrichtung mit Doppelfenster  $f$ . Zur Beobachtung müssen die gewöhnlichen Objektive mit einer verlängerten Hülse versehen werden. Um die Kühlvorrichtung auf den Objektstisch aufnehmen zu können, ist ein Zwischenstück aus Metall im Mikroskopstativ anzubringen. — Bei Gips ändert sich bei Abkühlung mit fester  $CO_2$  und Ä. die Interferenzfarbe eines Blättchens von Rot I. Ordnung in lebhaftes Blau II. Ordnung. Der Achsenwinkel nimmt deutlich zu, ebenso bei einem Sanidin aus der Eifel. — Die Vorrichtung kann auch Verwendung finden zum Studium von Flüssigkeitseinschlüssen in Mineralien (z. B. untersuchte der Vf. einen Apatit) u. ist zu beziehen von R. FUESZ in Steglitz. (Ztschr. f. Instrumentenkunde 1909. 72—74. März. Mineral. Inst. d. Univ. Königsberg.) BLOCH.

Herbert Stansfield, *Das Stufenspektroskop, seine sekundäre Wirkung und die Struktur der grünen Quecksilberlinie.* Der Vf. gibt die Theorie des Stufenspektroskops und beschreibt einen von der Firma HILGER gelieferten App. Das Stufenspektroskop gibt ein primäres und sekundäres Spektrum. Es wird die Struktur der grünen Quecksilberlinie 5461, wie sie von verschiedenen Hg-Lampen erzeugt wird, untersucht; die Beobachtungen werden mit denen anderer Forscher verglichen. (Philos. Magazine [6] 18. 371—96. Sept. Physical. Lab. University of Manchester.) SACKUB.

**Wilhelm Steinkopf, Acetylenentwicklungsapparat.** Bei Acetylenentwicklungsapparaten darf der bei der Reaktion entstehende Kalk keine Verstopfung der Apparatur hervorrufen, und die ziemlich erhebliche Reaktionswärme darf kein Springen des das Carbide enthaltenden Gefäßes verursachen; ferner muß das Acetylen den Apparat unter einem genügenden Druck verlassen. Konstruktion und Wirkungsweise eines vom Vf. zusammengestellten, die obigen Bedingungen erfüllenden Apparat sind aus Figur 51 ersichtlich. Das Carbide befindet sich in einem aus weitmaschigem Drahtnetz bestehenden, an einem Glasstab hängenden Körbchen. Der äußere Glaszylinder ist ca. 45 cm hoch und hat ca. 23 cm Durchmesser. Zu beziehen von BENDER & HOBEIN, Filiale Karlsruhe. (Chem.-Ztg. 33. 969. 14/9. Karlsruhe. Chem. Inst. der Technischen Hochschule.)

HÖHN.

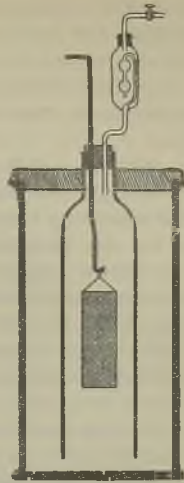


Fig. 51.

## Allgemeine und physikalische Chemie.

**Pietro Palladino, Das absolute Gewicht der Elementarkörper und die Abhängigkeit ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften von ihrem absoluten Gewicht und ihrer Form.** Die Abhandlung ist ausführlicher und enthält mehr Material an Zahlentabellen und Abbildungen als Giorn. Farm. Chim. 58. 6; C. 1909. I. 970. Doch entziehen sich die Einzelheiten einer kurzen Wiedergabe. (Sep. 44 Seiten. Genua.)

W. A. ROTH-Greifswald.

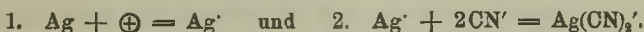
**The Svedberg, Über einen neuen Beweis für die körperliche Existenz der Moleküle. I, II und III.** (Arkiv för Kemi, Min. och Geol. 3. Nr. 16. 1—13. 30/3. [13/1.\*]; Nr. 20. 1—9. 9/7. [10/3.\*]; Nr. 24. 1—10. 15/7. [28/4.\*]. Upsala. Chem. Univ.-Lab. — C. 1909. I. 1135; II. 494 und 884.)

BUSCH.

**Philippe A. Guye, Atomgewichtsbestimmungen.** Vf. bespricht Ursprung, Plan und Methoden seiner schon früher (S. 951, wo auch die vorhergehenden Abhandlungen angegeben sind) mitgeteilten Untersuchungen. (Ztschr. f. anorg. Ch. 64. 1—28. 22/9. [13/5.] Genf. Lab. f. physik. Chemie d. Univ.)

LÖB.

**D. Reichstein, Beitrag zur Kenntnis der Kinetik der schnellen chemischen Reaktionen sowie der Ionenreaktionen. Oscillographische Untersuchungen.** Geht ein Metall anodisch in ein Komplexsalz über, z. B. Ag in Kaliumcyanidlg., so setzt sich die B. des komplexen Ag-Ions aus 2 Einzelgeschwindigkeiten zusammen, nämlich aus den Geschwindigkeiten der Rkk.



Verlaufen beide Rkk. mit endlicher, wenn auch großer Geschwindigkeit, so wird sich nach einiger Zeit bei Durchgang eines konstanten Stromes ein stationärer Zustand einstellen, in dem die Bildung der Ag<sup>+</sup>-Ionen und ihre Fortschaffung gleich schnell verlaufen. In diesem Zustand wird die Polarisationsspannung der Elektrode einen

bestimmten Wert annehmen, aus dem man nach der NERNSTschen Formel die Konzentration der Ag-Ionen berechnen kann. Nach Stromunterbrechung wird sich die Polarisationsspannung mit einer Geschwindigkeit ändern, die durch den Mechanismus der Rk. 2 bedingt ist. Bei großem Überschuß von CN<sup>-</sup>-Ionen verläuft sie monomolekular, und dann muß sich die Polarisationsspannung linear mit der Zeit ändern.

Die zeitliche Änderung der Polarisationsspannung wurde mit einem Oszillographen verfolgt, der die photographische Aufnahme gestattete. Auf die Einzelheiten der Schaltung kann im Ref. nicht eingegangen werden. Die Resultate geben vorläufig nur ein qualitatives Bild der Erscheinungen. Die Verss. mit *Kupfer* und *Kupfercyankalium* ergaben, daß der stationäre Wert der Polarisation nach 0,0138 Sek. Stromdurchgang noch nicht erreicht ist. 0,014 Sek. nach Unterbrechung des Stromes ist in 4-n. KCN fast die gesamte Cu-Menge in den Komplex eingetreten. Bei *Silber* verläuft die Komplexbildung noch rascher als bei Kupfer. Während des Stromdurchganges herrscht in 0,2-n. KCN-Lsg. an der Elektrode die Konzentration der Ag-Ionen =  $1 \cdot 10^{-2}$ , 0,01 Sek. nach Unterbrechung war sie auf  $1,2 \cdot 10^{-12}$  gesunken. Die Komplexbildung verläuft in dieser Lsg. monomolekular. Bei der Entladung von H-Ionen an Pb-Kathoden erreicht die Spannung nach 0,04 Sek. einen stationären Wert, der während Bruchteilen von Sek. konstant bleibt, sich aber im Verlaufe von Min. und Stdn. noch ändert. Das erste Stadium besteht also in einer chemischen Rk., vielleicht Umlagerung der entladenen H-Atome zu H<sub>2</sub>-Molekeln, das zweite, langsamere Stadium besteht in Diffusionsvorgängen.

Ein Kontrollversuch macht es wahrscheinlich, daß in Bruchteilen einer Sek. noch keine merkliche Diffusion eintritt. (Ztschr. f. Elektrochem. 15. 734—40. 1/10. [27/3] Göttingen.)

SACKUR.

A. Smits, *Über Erscheinungen, welche auftreten, wenn die Faltenpunktskurve der Dreiphasenlinie einer dissozzierenden binären Verbindung begegnet*. Dem vom Vf. bereits früher untersuchten Typus Äther-Anthrachinon (vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 51. 193; 52. 587; C. 1905. I. 1066; II. 735) schließen sich die Systeme Metall-Sauerstoff, Metall-Wasserstoff, Metall-Stickstoff, sowie viele der Systeme Metall-Halogen, Metalloxyd-Säureanhydrid an. Jedoch komplizieren sich diese infolge des Auftretens von Verb. Durch Heranziehung der Ergebnisse, die Vf. bei der Besprechung der *PX*- und *PT*-Linien binärer Systeme mit dissozzierender Verb. erhielt (Ztschr. f. physik. Ch. 54. 513; C. 1906. I. 887), gelingt es auch, für die komplizierteren Erscheinungen ein Bild zu erhalten. Vf. gibt zunächst eine theoretische Besprechung des Falles, daß zwei Stoffe, *A* u. *B*, eine im fl. Zustand mit ihren beiden Komponenten in allen Verhältnissen mischbare, dissozzierende Verb. *A<sub>m</sub>B<sub>n</sub>* geben, deren F. oberhalb der kritischen Temp. des Stoffes *A* (Beispiel das System CaO-CO<sub>2</sub>) liegt. Ist die Löslichkeit der Verb. in *A* bei der kritischen Temp. von *A* noch unbedeutend, so wird die kontinuierliche Faltenpunktskurve, welche in dem kritischen Punkt von *A* anfängt und in dem von *B* endet, der Löslichkeitslinie von *A<sub>m</sub>B<sub>n</sub>* in fl. *A* in zwei Punkten begegnen, in welchen nach der Theorie von VAN DER WAAALS ein kontinuierlicher Übergang der Löslichkeitslinie in die koexistierende Dampflinie stattfindet, zwischen welchen eine fluide Phase allein oder neben festem *A<sub>m</sub>B<sub>n</sub>* bestehen kann, und in deren Nähe die Erscheinung der retrograden Erstarrung auftreten muß. Vom Maximumsublimationspunkt der Verb. geht zu ihrem Minimumschmelzpunkt (F. unter dem Dreiphasendruck) eine kontinuierliche Linie, welche die Grenzkurve der zweiblätterigen *PTX*-Fläche für die Zus. der Verb. bildet u. die kontinuierlich verlaufende Faltenpunktskurve in dem kritischen Punkt der fl. dissozzierenden Verb. berührt. Bezüglich der dabei auftretenden Spezialfälle müssen Interessenten wegen der Kompliziertheit der

Diagramme auf das Original verwiesen werden. (Ztschr. f. physik. Ch. **67**. 454—63. 3/9. [16/4.] Amsterdam. Anorg.-Chem. Lab. d. Univ.) GROSCHUFF.

**A. Smits**, *Die  $p$ - $t$ - $x$ -Raumfigur für ein System von zwei Komponenten, welche in der festen oder flüssig-krystallinischen Phase in allen Verhältnissen mischbar sind.* In dieser  $p$ - $t$ - $x$ -Raumfigur müssen drei zweiblättrige Flächen, nämlich das Dampf-Flüssigkeit-Blatt, das Dampf-Mischkrystall-Blatt und das Flüssigkeit-Mischkrystall-Blatt einander schneiden. Die theoretischen Betrachtungen des Vfs. über die Art der Schneidung für den einfachsten Fall, daß die Blätter weder Maxima, noch Minima zeigen, ergeben, daß dabei ein Dreiphasenstreifen entsteht, welcher sich aus zwei Zweiphasenstreifen (für die Gleichgewichte Flüssigkeit-Dampf u. Flüssigkeit-Mischkrystalle) zusammensetzt. (Ztschr. f. physik. Ch. **67**. 464—69. 3/9. [16/4.] Amsterdam. Anorg.-chem. Lab. d. Univ.) GROSCHUFF.

**G. Wulf**, *Über sogenannte flüssige Krystalle und krystallinische Flüssigkeiten.* In diesem Experimentalvortrag, den Vf. vor der Russischen physikalisch-chemischen Gesellschaft gehalten hat, tritt er gegen die Ansichten von LEHMANN über die Natur der fl. Krystalle auf und versucht, an der Hand entsprechender Experimente und Demonstrationen den Beweis zu erbringen, daß die anisotropen Fl. zweiphasige Gebilde darstellen. Nach Auffassung des Vfs. bestehen die LEHMANN'schen fl. Krystalle aus Tropfen einer isotropen Fl., die von einer kolloidalen Membran umhüllt sind. Das Doppelbrechungsvermögen dieser schaumartigen Gebilde wird auf Spannungen ihrer kolloidalen Hülle zurückgeführt. Da nun die sich herausbildenden Spannungslinien auch spiralförmig von einem Pole zum anderen verlaufen können, so kann in solchen Fällen die Doppelbrechung noch von einer Drehung der Polarisationssebene begleitet werden.

Beim Schmelzen von Stoffen, die krystallinische Fl. bilden (z. B. *p*-Azoxyphenetol etc.), beobachtete Vf. in dem Temperaturgebiet vom F. bis zum Klärungspunkt das Auftreten von Schlieren und Flüssigkeitsströmen, die er folgendermaßen zu deuten versucht: Das Zweiphasengebilde einer krystallinischen Fl. ähnelt dem System zweier nicht mischbarer Fl., die sich teilweise ineinander auflösen und beim kritischen Lösungspunkt eine einzige fl. Phase bilden. Auch die kolloidalen Flocken einer krystallinischen Fl. sind in der Hauptmasse der isotropen Fl. teilweise l. Beim Klärungspunkt werden sie vollständig aufgelöst; unterhalb desselben scheiden sie sich aber wieder aus und veranlassen das Auftreten von Konzentrationsströmen (BROWNSche Bewegungen). Bei weiterer Abkühlung bis zur Erstarrungtemp. erfolgt Krystallisation der isotropen Fl., deren Krystalle auch die kolloidale Membran einschließen. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **41**. Physikal. Teil. 191 bis 210. 22/9. Moskau. Univ.) V. ZAWIDZKI.

**H. S. Hatfield**, *Praktische Ampèrestunden-Normalen.* Für das Ohm und das Volt hat man in Manganindraht und Normalelement sehr gute und bequeme Eichnormalen, für die Ampèrestunde oder das Coulomb fehlt es dagegen an einer solchen, da das Silbervoltmeter nicht allgemein anwendbar ist. Es liegt das Bedürfnis nach einem permanent anzeigenden Instrument vor, das beglaubigungsfähig, und dessen Ablesung einfach und genau ist. Der Vf. empfiehlt einen etwas modifizierten WRIGHT'schen Zähler. Derselbe besteht aus einer elektrolytischen Zelle, mit einer Kathode aus Iridium und Anode aus Quecksilber. Als Elektrolyt dient nicht Mercuronitrat, sondern eine Lsg. von Quecksilberjodid-Jodkalium. Das sich an der Kathode abscheidende Hg tropft in eine Capillare, in der sein Volumen abgelesen werden kann. Ist der Iridiumdraht geeignet vorbereitet, so amalgamiert u. benetzt er sich nicht. Die kleinste Form des App. erlaubt eine Empfindlichkeit von

0,01 Ampèrestunden pro mm Ablesung. Derartige Zähler, die von SCHOTT u. Gen. in den Handel gebracht werden, haben sich bereits jahrelang gut bewährt.

Ein zweites Instrument benutzt als Stromindicator die anodische Abscheidung von fl. Brom aus einer an Br gesättigten Lsg. von Natriumbromid. Es ergab sich, daß die ausgeschiedene Menge Brom mindestens dreimal so groß ist, wie sich nach dem FARADAYSchen Gesetz für ein einwertiges Br berechnen läßt. Die Ggw. von fl. Br bewirkt die dauernde Sättigung der Lsg. an Br. Da Br viel leichter ist als Hg, und man die zur Aufsammlung des abgeschiedenen Br dienende Capillare dünner wählen kann als bei Hg, so ist die Empfindlichkeit des App. größer, nämlich 0,0003 Ampèrestunden pro Teilstrich. Durch geeignete Nebenschlüsse kann man die Empfindlichkeit beliebig herabsetzen. (Ztschr. f. Elektrochem. 15. 728—33. 1/10. [25/5.\*] Aachen. Hauptversamml. d. Deutschen Bunsengesellschaft. Jena.) SACKUR.

Tcheslas Bialobjeski, *Einwirkung der  $\alpha$ -Strahlen auf feste Dielektrika*. Der Vf. beschreibt die Einw. von  $\alpha$ -Strahlen von Polonium auf die Leitfähigkeit des Schwefels. Er bedient sich hierzu eines Kondensators, zwischen dessen Platten die zu untersuchende Substanz angebracht ist. Den oberen Teil des Kondensators bildet eine Al-Scheibe, die mit einer Akkumulatorenbatterie verbunden ist u. eine Höhlung enthält, über der sich eine mit dem aktiven Beschlag versehene Ag-Platte befindet. Der untere Teil des Kondensators steht mit dem Elektrometer in Verb. Man beobachtet, wenn das elektrische Feld in Ggw. des Poloniums wirkt, daß der durch die  $\alpha$ -Strahlen hervorgerufene Strom anfangs sehr stark ist, dann aber schnell auf Null abnimmt. Im Schwefel dagegen verursachen die  $\alpha$ -Strahlen einen Strom, der äußerst langsam schwächer wird. Die Dauer des Ionisationsstroms ist von ca. 360 Volt ab genau proportional der Potentialdifferenz. Eine Erklärung der beobachteten Tatsachen liefert die LANGEVINSche Hypothese. Wie eine annähernde Berechnung ergibt, beträgt die Beweglichkeit der Ionen im Schwefel  $5 \cdot 10^{-6} \frac{\text{cm} : \text{sec}}{\text{Volt} : \text{cm}}$ . — Ähnliche Erscheinungen wurden mit Paraffin als Dielektrikum beobachtet. (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 120—22. [12/7.\*]) BUGGE.

B. S. Tjaden-Modderman, *Eine photochemische Untersuchung aus dem Jahre 1736*. Wichtige photochemische Unterss. sind im Jahre 1736 von DU HAMEL in einer Arbeit über den Farbstoff der Purpurschnecke veröffentlicht worden. (Chemisch Weekblad 6. 763—70. 2/10.) HENLE.

Julius Wagner, *Ein Vorlesungsversuch zum Massenwirkungsgesetz*. In der Lsg. eines dissoziierten Stoffes ruft die Konzentrationsvermehrung des einen der Dissoziationsprodd. einen Rückgang der Dissoziation hervor. Es sind eine Reihe von Verss. bekannt, die diese Erscheinung demonstrieren, doch beziehen sie sich alle auf Elektrolyte. Zum Nachweis der Allgemeingültigkeit dieses Gesetzes ist es wünschenswert, einen Vorlesungsvers. mit nicht dissoziierten Stoffen zu besitzen. Man mischt je 50 ccm absolut alkoh. Lsg. von Pikrinsäure u. Naphthalin (je  $\frac{1}{2}$  n.) u. filtriert ab. Zu je 25 ccm des Filtrats setzt man je 5 ccm gesättigter Naphthalin- und Pikrinsäure-Lsg. und schüttelt. In beiden Fällen tritt Ausscheidung von Naphthalinpikrat ein. (Ztschr. f. Elektrochem. 15. 734. 1/10. [25/5.\*] Aachen. Hauptvers. d. Deutschen Bunsengesellschaft. Leipzig.) SACKUR.

## Anorganische Chemie.

G. Tammann, *Das Eis III*. Auf der Schmelzkurve beliebiger Stoffe muß man bei der Annäherung an den absol. Nullpunkt der Temp. bei hohen Drucken

schließlich in ein Gebiet kommen, in welchem das Gleichgewicht sich nicht mehr entsprechend dem Wärmefluß herstellt, sondern die Krystallisationsgeschwindigkeit und das spontane Krystallisationsvermögen praktisch zu vernachlässigen ist. Diese Tatsache läßt sich zur *Darst. von amorphen Stoffen*, die bei kleinen Drucken instabil u. nur bei hohen Drucken stabil sind, verwenden. Man komprimiert den betreffenden Stoff im fl. Zustand isotherm, kühlt ihn dann genügend ab u. läßt den Druck wieder sinken. Diese Methode läßt sich auch zur *Darst. von Krystallarten, die bei niedrigen Drucken instabil sind*, verwenden, falls die Temperatur-Druck-Kurve beider Krystallarten so verläuft, daß die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung zwischen beiden durch Abnahme der Temp. verschwinden kann. Im Gegensatz zur bekannten Abschreckmethode wird durch Druckänderung zunächst ein Gebiet aufgesucht, in welchem das spontane Bildungsvermögen u. die Umwandlungsgeschwindigkeit der beiden Phasen verschwindet; bei der Wiederherstellung des ursprünglichen Druckes spielt die Geschwindigkeit ebenfalls keine Rolle. Vf. hat dieses Verf. zur Unters. der verschiedenen *Modifikationen des Eises* (vgl. TAMMANN, Krystallisieren und Schmelzen [1903] S. 326) benutzt.

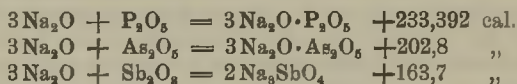
Der Tripelpunkt EisIII-Wasser-EisI (nach dem Diagramm des Originals bei etwa 2200 kg und  $-22^{\circ}$ ) liegt etwas höher als der Tripelpunkt EisII-Wasser-EisI. Die Schmelzkurve von Eis III muß daher bei höherer Temp. als die von Eis II liegen. *Eis III* (Herst. durch Komprimieren von Eis I auf 2500 kg zwischen  $-22$  und  $-50^{\circ}$ ; farblos, perluzid, aus groben Krystalliten bestehend; wird an der Luft erst porzellanartig, quillt dann auf und zerrieselt zu einem lockeren, weißen Pulver (Eis I) von 4—8 fach größerem Volumen ist daher als die stabilere Form, *Eis II* (Herst. durch Komprimieren auf 2500 kg bei  $-80^{\circ}$ ) als eine nicht absol. stabile Form zu betrachten, welche sich aber längere Zeit in Abwesenheit von Eis III erhalten kann. Die DD. von Eis II und III sind größer als die des W. u. der fl. Luft u. unterscheiden sich nur wenig voneinander; ihre Gleichgewichtskurven unterscheiden sich hinsichtlich des Druckes erst unter  $-45^{\circ}$  erheblich voneinander. Beim Schmelzen von *Eis I* nimmt das Volumen (vgl. die Volumenfläche des p-T-v-Diagramms im Original) ab, und sinkt der F. mit steigendem Druck; beim Schmelzen von Eis III nimmt das Volumen zu, und steigt der F. mit steigendem Druck. Die Differenz der spezifischen Volumina von Eis I und III ist ungewöhnlich groß, und ihre Umwandlungswärme (bei  $-43^{\circ}$  sogar = 0; innere Umwandlungswärme  $-9,4$  cal. pro 1 g) ungewöhnlich klein. Bei  $-80^{\circ}$  geht Eis III noch spontan in Eis I über bei Erniedrigung des Gleichgewichtsdruckes um 100—200 kg, unterhalb etwa  $-120^{\circ}$  auch bei 1 Atmosphäre nicht mehr.

Als Untersuchungsgefäß diente ein oben und unten mit Verschraubungen (um das Aufschrauben bei tiefer Temp. zu ermöglichen, ist das Gewinde mit Talk zu bestreuen) versehener Zylinder (äußerer Durchmesser 40 mm, innerer 12 mm, Länge 110 mm, Inhalt 7 ccm) aus Nickelstahl. Von dem einen Verschlußstück führte eine Stahlepipillare zu einem ähnlichen größeren Gefäß aus Stahl, das seinerseits mit einer Preßpumpe verbunden war. Der untere Teil des letzten Gefäßes, sowie die Pumpe waren mit Ricinusöl gefüllt, während der obere Teil u. das Untersuchungsgefäß, da *Ricinusöl* bei  $-190^{\circ}$  schon glasartig hart ist, mit *Petroläther* (bei  $-190^{\circ}$  zähflüssig) gefüllt wurde. Zur Messung der Temp. diente ein Kupfer-Konstantan-Thermoelement, welches von außen fest an das Untersuchungsgefäß gepreßt wurde. Um den Druck auf das Eis gleichmäßig zu verteilen und anormale Erscheinung (durch Verstopfen) auszuschließen, muß man vermeiden, das Gefäß ganz mit W. zu füllen und den Eisblock in dem Gefäß frei beweglich halten. Das W. wurde deshalb in einer oben offenen Papierhülle (Pergamentpapier, mit Marineleim zusammengeklebt und mit Celluloid überzogen) in den Zylinder gebracht und der Zwischenraum mit Petroläther ausgefüllt.

Die *Assoziation des Wassers* und die Eisarten: Vf. unterscheidet dem Volumen nach zwei Gruppen: 1. aus nicht komprimiertem W. ausgeschieden: gewöhnliches hexagonales, stabiles Eis I u. tetragonales, instabiles Eis von NORDENSKIÖLD (Ann. der Physik [2] 114. [615]), 2. aus komprimiertem W.: stabiles Eis III und weniger stabiles Eis II. Da das W. mit wachsendem Druck an Polymolekeln verarmt, kann der Unterschied der beiden Gruppen auf einen Unterschied im Mol.-Gew. (Gruppe I assoziiert, II nicht assoziiert) zurückgeführt werden. Weiter vermutet Vf., daß die Glieder derselben Gruppe sich bezüglich des Raumgitters und nicht bezüglich des Mol.-Gew. unterscheiden. Vf. glaubt, daß die bei den Eisarten vermutete Beziehung (absol. stabile Formen unterscheiden sich im Mol.-Gew. und nicht notwendig in der Krystallform; Formen von gleichem Mol.-Gew. unterscheiden sich notwendig in der Krystallform) allgemein gilt. (Ztschr. f. anorg. Ch. 63. 285 bis 305. 14/9. [26/7.] Göttingen. Inst. f. physik. Chemie.) GROSCHUFF.

W. G. Mixer, *Die Bildungswärme des Trinatriumorthophosphats, des Trinatriumorthoarsenats, der Antimonoxyde, des Wismuttrioxyds; und vierte Mitteilung über die Verbindungswärme von sauren Oxyden mit Natriumoxyd.* (Vergl. S. 180.) Durch Verbrennung von Phosphor mit Natriumperoxyd wurde als Bildungswärme für *Trinatriumphosphat*,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ , aus den Elementen in zweifacher Berechnung gefunden 452,7, bezw. 451,4 cal., die Bildungswärme von *Trinatriumarsenat* aus  $\text{Na}_3$ ,  $\text{As}$ ,  $\text{O}_4$  berechnete sich nach entsprechenden Verss. zu 360,8 cal., für die Bildungswärmen der *Antimonoxyde* ergaben sich je nach den Ausgangskörpern folgende Werte: für  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  aus  $2\text{Sb} + 5\text{O}$  229,6 cal., aus  $\text{Sb}_2\text{O}_3 + 2\text{O}$  66,6 cal., aus  $\text{Sb}_2\text{O}_4 + \text{O}$  19,8 cal., für  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  aus  $2\text{Sb} + 4\text{O}$  209,8 cal., für  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  aus  $2\text{Sb} + 3\text{O}$  163,0 cal. Die Bildungswärme von *Trinatriumantimonat* aus den Elementen wurde gleich 346,4 cal. gefunden, die von *Wismuttrioxyd* gleich 36,0 cal.

Die Neutralisationswärmen waren:



(Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 28. 103—11. Aug. Sheffield Chem. Lab. of Yale Univ.) LEIMBACH.

E. Kohn-Abrest, *Verfahren zur raschen Bestimmung des metallischen Aluminiums.* (Kurzes Ref. nach Bull. Soc. Chim. de France, s. S. 1040.) Nachzutragen ist folgendes: Das beim Erhitzen des Al im HCl-Strom entstehende Sublimat von  $\text{AlCl}_3$  enthält sehr geringe Mengen von  $\text{FeCl}_3$  u. Spuren von  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ; letztere sind das Zersetzungsprod. des in fast allen Aluminiumsorten enthaltenen *Aluminiumnitrids*. — Zwischen den doppelt tubulierten Kolben u. der mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  beschickten Waschflasche ist eine leere 500 ccm-Waschflasche mit eingeschlifftenem Glasstöpsel eingeschoben; das Zu- und Ableitungsrohr dieser Flasche ist mit einem Glashahn versehen. Zur Best. des metallischen Al löst man das Sublimat in geeigneter Weise in W. und titriert die Lsg. durch  $\text{AgNO}_3$  in Ggw. von Kaliumchromat. Die Best. des Fe ist in den meisten Fällen unnötig. — Auf die gleiche Weise läßt sich das metallische Al in seinen Legierungen bestimmen, wenn das zweite Metall mit HCl-Gas kein leicht flüchtiges Chlorid bildet. (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 399 bis 401. [9/8.\*]; Ann. Chim. analyt. appl. 14. 285—89. 15/8.) DÜSTERBEHN.

Eberhard Rimbach und Herman F. C. Kilian, *Über Doppelfluoride des vierwertigen Ceriums.* Von den Fluorverbb. des vierwertigen Cers ist nur das Tetrafluorid,  $\text{CeF}_4$ , und ein *Kaliumdoppelfluorid*,  $2\text{CeF}_4 \cdot 3\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (BRAUNER, Ber.



Dtsch. Chem. Ges. 15. 110), bekannt. In der vorliegenden Arbeit wird eine Reihe neuer Salze beschrieben. Zur Darst. reiner Cerisalze muß das Cerhydroxyd in sehr zeitraubender, mehrfach wiederholter Operation vollständig zu Cerhydroxyd oxydiert werden, bis es ganz leicht und klar in Flußsäure l. ist. Einheitliche Doppelsalze mit Kalium- und Natriumfluorid konnten nicht erhalten werden. Die erhaltenen Ndd. zeigen stark wechselnde Zus. Das BRAUNERSche Salz scheint zu existieren, entsteht aber scheinbar nur unter ganz bestimmten Bedingungen, die nicht wieder getroffen werden konnten. Einheitliche, wl. Doppelfluoride wurden mit zweiwertigen Metallen bei Ggw. von überschüssiger Flußsäure erhalten. *Cerzinkfluorid*,  $ZnF_2(CeF_4)_2 + 7H_2O$ . Weißer, krystallinischer Nd. Zers. sich mit W. — *Cericadmiumfluorid*,  $CdF_2(CeF_4)_2 + 7H_2O$ . Weiß, krystallinisch. Zers. sich mit W. — *Cerikupferfluorid*,  $CuF_2(CeF_4)_2 + 7H_2O$ . Hellblau, krystallinisch. Gegen W. beständiger als die vorstehenden Salze. — *Cerineckelfluorid*,  $NiF_2(CeF_4)_2 + 7H_2O$ . Apfelgrün, krystallinisch. Zers. sich mit W. — *Cerikobaltfluorid*,  $CoF_2(CeF_4)_2 + 7H_2O$ . Hellrosa, krystallinisch. Leicht zers. mit W. Zur Analyse wurde mit  $H_2SO_4$  abgeraucht und nach der Behandlung mit  $SO_2$ , Zn, Cu und Cd als Sulfide und im Filtrat das Cer als Oxalat gefällt. Bei den Ni- und Co-Salzen wurde in der Sulfatlg. erst das Cer gefällt und dann Ni und Co elektrolytisch bestimmt. Beim Erwärmen wird zugleich mit dem Krystallwasser auch Fluorwasserstoff abgespalten. (LIEBIGS Ann. 368. 101—9. 31/7. [7/4.] Bonn. Chem. Inst. d. Univ.)

POSNER.

**Eberhard Rimbach und Herman F. C. Killian, Über Cerosalze organischer Säuren.** Zur Darst. der Salze dienten zwei Methoden. Entweder wurde frisch gefälltes Cerocarbonat mit einer Lsg. der S. behandelt oder eine Lsg. von Cernitrat mit dem neutralen K-Salz der S. umgesetzt. Der zweite Weg führt zu normalen, der erste fast ausschließlich zu sauren Salzen.

*Malonsäure*,  $(C_3H_3O_4)_2Ce_2, C_8H_4O_4, 6H_2O$ . Aus Cercarbonat. Feine Nadelchen. 2,017 g wasserfreies Salz l. in 1 l W. von 22,5°. —  $(C_2H_2O_4)_2Ce_2, 6H_2O$ . Nd. mit Cernitrat aus wss. Lsg. Weiß, krystallinisch. 0,1606 g wasserfreies Salz l. in 1 l W. von 22,5°. — *Glykolsäure*,  $(C_2H_3O_3)_2Ce$ . Aus Cercarbonat. Weißes, kryst. Pulver. 3,563 g l. in 1 l W. von 20°. — *Äpfelsäure*,  $(C_4H_4O_6)_2Ce_2, C_4H_6O_6, 6H_2O$ . Aus Cercarbonat. Aus der wss. Lsg. durch A. gefällt. Weißer, schleimiger Nd. 11,58 g wasserfreies Salz l. in 1 l W. von 22,5°. —  $(C_4H_4O_6)_2Ce_2, 8H_2O$ . Aus Cernitrat. Amorpher Nd. 2,484 g wasserfreies Salz l. in 1 l W. von 21°. — *Phthalsäure*,  $(C_8H_4O_4)_2Ce_2, 10H_2O$ . Aus Cercarbonat. Nadeln. 2,945 g wasserfreies Salz l. in 1 l W. bei 23°. —  $(C_8H_4O_4)_2Ce_2, 3H_2O$ . Weißer, mikrokryst. Nd. mit Cernitrat. —  $(C_8H_4O_4)_2Ce_2, C_8H_6O_4, 4H_2O$ . Entsteht bei Ggw. überschüssiger Phthalsäure. 2,988 g wasserfreies Salz l. in 1 l W. bei 22,5°. — *Maleinsäure*,  $(C_4H_2O_4)_2Ce_2, (C_4H_4O_4)_2, 15H_2O$ . Aus Cercarbonat. Fast weiße, kleine Krystalle beim Eindampfen. Triklone, große Krystalle mit 16  $H_2O$  bei langsamer Verdunstung bei gewöhnlicher Temp. F. 83°. —  $(C_4H_2O_4)_2Ce_2, 7H_2O$ . Aus Cernitrat. Weißer, kryst. Nd. beim Einengen oder langen Stehen der Lsg. 2,238 g l. in 1 l W. bei 18,5°. — *Fumarsäure*,  $(C_4H_2O_4)_2Ce_2, C_4H_4O_4, 2H_2O$ . Aus Cercarbonat. Citronengelbes, kryst. Pulver, wl. in W. 0,243 g wasserfreies Salz l. in 1 l W. bei 18,5°. —  $(C_4H_2O_4)_2Ce_2, 10H_2O$ . Weißer Nd. mit Cernitratlg. 0,117 g wasserfreies Salz l. in 1 l W. von 20°. Mit Hilfe der Cerosalze läßt sich eine ziemlich genaue quantitative Trennung von *Fumarsäure* und *Maleinsäure* erreichen, wenn man für die Löslichkeit des Cerfumarats eine Korrektur anbringt. — *Crotonsäure*,  $(C_4H_5O_2)_2Ce, (C_4H_5O_2)_2CeOH, 11H_2O$ . Aus Cercarbonat. Nadeln durch langsames Verdunsten der Lsg. bei gewöhnlicher Temp. 6,816 g wasserfreies Salz l. in 1 l W. bei 21°. (LIEBIGS Ann. 368. 110—25. 31/7. [17/4.] Bonn. Chem. Inst. d. Univ.)

POSNER.

**W. Oechsner de Coninck**, *Über eine Bildungsweise des Uranyl-nitrats*. Uranyl-nitrat kann leicht durch Versetzen einer wss. Lsg. von Uranylchlorid mit  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. in geringem Überschuß erhalten werden. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1909. 743—44. 15/9. [3/7.\*] Montpellier.) HENLE.

**W. Oechsner de Coninck**, *Beitrag zur Kenntnis des Uranooxyds*. Die Reduktion des Uranylchlorids zu Uranooxyd,  $\text{UO}_2$ , geschieht zweckmäßig durch mäßiges Erhitzen mit pulverförmigem Mg oder Al; man erhält das Uranooxyd so in Form seiner schwarzen Modifikation. Auch durch Erhitzen mit CaO oder  $\text{Ba(OH)}_2$  bei Luftabschluß wird  $\text{UO}_2\text{Cl}_2$  zu  $\text{UO}_2$  reduziert, und zwar bildet sich bei gelindem Erhitzen schwarzes, bei stärkerem Erhitzen braunrotes Uranooxyd. — Wird eine wss. Lsg. von Uranylchlorid mit überschüssigem CuO versetzt u. dem Sonnenlicht ausgesetzt, so bildet sich im Lauf einiger Tage  $\text{CuCl}_2$ . (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1909. 744—46. 15/9. [3/7.\*] Montpellier.) HENLE.

**W. Oechsner de Coninck**, *Darstellung von Uranaten auf nassem Wege*. Versetzt man eine Lsg. von Uranylchlorid mit einer Lsg. von  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{SrCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$  oder  $\text{MgCl}_2$ , und gibt überschüssiges  $\text{NH}_3$  hinzu, so erfolgt Rk. im Sinne der Gleichung:



(Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1909. 835—36. 1/10. [7/8.\*] Montpellier.) HENLE.

**W. Oechsner de Coninck**, *Über die Beständigkeit und die Reaktionen des Uranylchlorids*. Während festes Uranylchlorid sich in einer trockenen Atmosphäre Jahre hindurch hält, läßt eine wss. Lsg. von Uranylchlorid im Lauf der Zeit Uranihydrat ausfallen:  $\text{UO}_2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{HCl} + \text{UO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; die Rk. scheint aber umkehrbar zu sein. An der Luft ändert sich eine wss. Lsg. von Uranylchlorid ziemlich rasch unter Ausscheidung von  $\text{UO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  u.  $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1909. 836—37. 1/10. [7/8.\*] Montpellier.) HENLE.

**H. Herchfinkel**, *Über die Entwicklung der Radiumemanation*. Während die *Emanation des Radiums* aus dem festen Sulfat, Chlorid oder Carbonat sich nur langsam entwickelt, entweicht die *Aktiniumemanation* aus festen Salzen sehr leicht. Es könnte sein, daß dies verschiedene Verhalten der beiden Emanationen auf die das radioaktive Element begleitenden Substanzen (Barium, bezw. seltene Erden) zurückzuführen sei. Der Vf. hat daher untersucht, ob man durch „Auflösen“ des Radiums in Substanzen, wie seltene Erden etc., die Entw. der Ra-Emanation beschleunigen kann. Diese Vermutung wird durch das Experiment bestätigt. Die Verss. erstrecken sich auf Hydrate von Didym, Eisen, Thor, Aluminium, Uran, Fluoride von Didym u. Barium, Oxalate von Didym u. Barium, Sulfate von Barium und Blei, Chromate von Eisen und Barium. Die Nitratlsgg. der Elemente dieser Verb. wurden mit derselben Lsg.  $\text{RaBr}_2$  versetzt, daraus die oben erwähnten Verb. hergestellt und die entwickelten Mengen Emanation für Fl. und getrockneten Nd. bestimmt. Die *Hydrate von Fe und U* reißen fast das ganze Ra mit sich, während *Di- und Al-Hydrat* dies nur sehr wenig tun. Alle diese Hydrate entwickeln ziemlich große Mengen Emanation in trockenem Zustand. Die *Bariumsalze* entwickeln sehr geringe Mengen von Emanation, wobei das Radikal der S. keine Rolle zu spielen scheint. Viel bedeutendere Mengen Emanation entweichen aus Didymfluorid u. *Eisenchromat*, weniger aus *Di-Oxalat*, sehr wenig aus *Bleisulfat*. Wenn man also eine starke Emanationsentw. bewirken will, fällt man am besten aus einer radiumhaltigen Lsg. das Hydrat oder Chromat des Eisens, das Hydrat des Urans oder das

Di-Fluorid u. verwendet die erhaltenen Ndd. in trockenem Zustande. (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 275—78. [26/7.\*])  
BUGGE.

Joel H. Hildebrand, *Die Reinigung von Quecksilber*. Für die *Reinigung von Quecksilber* kommen in Betracht: 1. Durchleiten von Luft durch das Metall in einem geneigten, am Ende nach oben gebogenen Rohre; 2. Schütteln im Schütteltrichter mit Mercuronitrat, Ferrichlorid oder Kaliumdichromat; 3. Durchfließenlassen durch Mercuronitratlsg. in feinem Strahle nach L. MEYER (Ztschr. f. anal. Ch. 2. 241); 4. elektrolytische Reinigung in salpetersaurer Lsg. mit dem zu reinigenden Hg als Anode und 5. die Dest. Diese Methoden sind, wenn sie wirksam sein sollen, entweder sehr zeitraubend oder erfordern bei automatischem Betriebe (vgl. DESHA, Amer. Chem. Journ. 41. 152; C. 1909, I. 1298) eine umständliche Apparatur. HULETT u. MINCHIN (Phys. Rev. 21. 388) haben gezeigt, daß Hg nur durch Dest. im Luftstrom, wenn jedes Stoßen vermieden wird, von den flüchtigeren Metallen, wie Zn u. Cd befreit werden kann. Die genannten Autoren haben einen Destillierapp. beschrieben, der Hg von großer Reinheit liefert, und haben eine Methode zur Prüfung der Reinheit von Hg angegeben, die auf der Best. der EMK. gegen reines Hg beruht. Die folgende vom Vf. angewendete Modifikation der L. MEYER'schen Methode ermöglicht es, Hg in sehr kurzer Zeit u., wie Messungen nach dem HULETT-MINCHIN'schen Verf. ergeben haben, sehr vollkommen zu reinigen. An Stelle eines fein ausgezogenen Trichters verwendet man einen Trichter, der ca. 0,5 cm vom unteren Ende etwas verengt ist. Über dieses Ende wird mit Zwirn ein Stück ziemlich fest gewebten Musselins gebunden. Die Mercuronitratlsg. befindet sich in einem Glasrohr von 1,5 m Länge und 2 cm Durchmesser. Das verengte Auslaßrohr am Ende ist um 25 cm aufgebogen. Dies ist mehr, als üblich, weil im weiten Rohr das Hg ca. 5 cm hoch stehen muß, damit die feinen herabfallenden Kügelchen Zeit haben, sich zu vereinigen, bevor sie das Ende des Rohres erreichen, weil sie sonst feucht das Rohr verlassen, oder die gesamte Mercuronitratlsg. aus dem Rohre ausfließt. Das mit dem Gewebe zugebundene Ende des Schütteltrichters muß in die Mercuronitratlsg. eintauchen. Dies vermindert die Oberflächenspannung des Hg, so daß es in sehr kleinen Kügelchen aus dem Gewebe in die Fl. eintritt. Ist die Oberfläche des Hg nicht rein, muß der Hahn geschlossen werden, bevor alles Hg ausgeflossen ist. Die Geschwindigkeit des Durchfließens ist nur begrenzt durch die Schnelligkeit des Zusammenfließens der Hg-Kügelchen am Boden.

In der angegebenen Weise gelang es dem Vf., 3 kg sehr unreines Hg durch fünfmaliges Durchfließenlassen durch den App. in 25 Min. so zu reinigen, daß die EMK. gegen nach HULETT-MINCHIN destilliertes Hg 0,0002 Volt betrug. Ein nochmaliges Durchfließenlassen verringert die EMK. um weniger als 0,0001 Volt, der Grenze der Empfindlichkeit des angewandten Elektrometers. (Journ. Americ. Chem. Soc. 31. 933—35. Philadelphia. Univ. of Pennsylvania.)  
ALEXANDER.

Margherita Traube-Mengarini und A. Scala, *Kolloidale Metallösungen, erhalten durch die Wirkung von kochendem, destilliertem Wasser*. II. Vgl. S. 179. Durch öfteres Kochen von reinstem W. in einer silbernen, Silberstückchen enthaltenden Schale und Konzentrieren stellen die Vf. Lsgg. her, die bis 0,0162 g Ag in 100 cem enthalten. Ähnliche Vers. in einer Platiniridiumschale führen zu einer schwach grünlich gefärbten Lsg., die aber zumeist *Kupfer* u. *Kupferoxyd* gel. enthält; doch ließen sich auch Spuren von *Platin* nachweisen, desgleichen in W., das in einer Schale aus reinem Platin gekocht war; doch löst sich Pt augenscheinlich sehr schwer. Auch in käuflicher, auf elektrischem Wege hergestellter „Platinlsg.“ konnten die Vf. deutliche Mengen Cu nachweisen, während das Pt nur unsicher nachzuweisen war.

Das destillierte W. hat also für alle Substanzen, mit denen es in Berührung kommt, ein nicht unerhebliches Lösungsmittel. Ganz reines, destilliertes W. ist daher nicht darzustellen. Es ist zweifelhaft, welche Ionen in dem reinsten, destilliertem W. von KOHLRAUSCH die Stromträger waren. Auch die *kolloidal gel. Körper* haben *Leitvermögen*. Destilliertes W. vom Leitvermögen  $5,2 \times 10^{-6}$  zeigte nach vorsichtigem Kochen und Abkühlen in Pt-, Ag- und Porzellangefäßen ein 3—8-mal so großes Leitvermögen.

Blei ist in reinem W. l., in W., das Erdalkalicarbonate enthält, nicht, doch lassen sich die Schutzmittel dem W. durch mehrfaches Eintauchen von frischen Pb-Platten entziehen. Die Vf. experimentieren mit einem Trinkwasser, das nur 0,7 g feste Substanz im l enthält. Alle 24 Stdn. wird das eingetauchte Bleiblech erneuert; aber noch nach 6 Tagen geht kein Pb in Lsg. Die Vf. glauben daher, daß außer der Ggw. der Erdalkalicarbonate noch andere Umstände unbekannter Art die Lsg. des Pb verhindern. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 18. II. 111 bis 116. 15/8.)\*

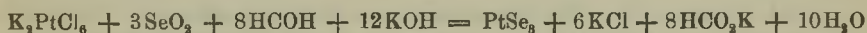
W. A. ROTH-Greifswald.

Lothar Wöhler und F. Martin, *Das Platintrioxyd, eine neue Oxydationsstufe des Platins*. Durch oxydierendes Schmelzen in Ggw. von Alkali läßt sich beim *Platindioxyd*,  $PtO_2$ , eine Weiteroxydation nicht herbeiführen, da dieses schon bei  $500^\circ$  einen höheren Sauerstoffdruck als eine Atmosphäre besitzt (WÖHLER, FREY, Ztschr. f. Elektrochem. 15. 135; C. 1909. I. 1148). Auch Verss. mit unterchlorigsaurem Na oder Chlorkalk bei  $100-150^\circ$  waren erfolglos. Da sich voraussehen ließ, daß bei gewöhnlicher Temp. die Tension eines etwaigen höheren Oxyds den Partialdruck des atmosphärischen Sauerstoffs übersteigen würde, so mußte die Darst. unter hohem Sauerstoffdruck und bei möglichst niedriger Temp. erfolgen; wegen der Acidität des Oxyds wirkt die Ggw. von Alkali günstig. Dementsprechend verwendete man zur Oxydation des frischen weißen Dioxhydrats das in  $\frac{3}{4}$ -n. KOH gelöst war, Sauerstoff im Entstehungszustande, wie er anodisch bei der Elektrolyse wss. Lsgg. auftritt; durch Kühlung wurde auf niedriger Temp. gehalten. Als Anode diente eine tiegelförmige Elektrode, als Kathode ein Platindraht, der in  $\frac{3}{4}$ -n. KOH (in Tonzelle) eintauchte; anodische Normalstromdichte 3 Amp.; Spannung 3,5 Volt.

Bald nach Beginn der Elektrolyse überzieht sich die Anode mit einem goldglänzenden Überzug, der sich allmählich in Form dünner, seidenglänzender Blättchen löst. Dieses Prod., das auf dem Filter gelbgrüne Farbe zeigte, wurde direkt naß durch Erhitzen im Tecluofen im  $CO_2$ -Strom analysiert. Wenn bei der Elektrolyse gut mit Eissalzmischung gekühlt und auch das Auswaschen der Substanz mit Eiswasser vorgenommen wird, so zeigt dieselbe stets den gleichen Sauerstoffgehalt eines Platintrioxyds,  $PtO_3$ . Das direkte Prod. der Elektrolyse ist nicht das freie Trioxyd, sondern ein Alkalisalz desselben; die Analyse weist auf ein saures Kaliumplatinat,  $3PtO_3 \cdot K_2O$ , hin. Durch verd. SS. gelingt es leicht, dem Prod. das Alkali zu entziehen; suspendiert man den gut ausgewaschenen Nd. in eiskalter  $\frac{1}{2}$ -n. Essigsäure, so erfolgt sofort ein Farbenumschlag von Gelbgrün in ein tombakähnliches Rotbraun, ohne daß die Blättchenstruktur zerstört wird. Die Substanz erweist sich nun als alkalifrei, doch ist eine geringe Zers. eingetreten; der O-Gehalt ist nur ca. 18,33 statt 19,77%.  $PtO_3$  ist sehr leicht zers., was schon an der ständigen  $O_2$ -Entw. der Suspension zu erkennen ist. Die Zers. beim Stehenlassen unter W. wurde analytisch verfolgt; sie ist zu Anfang rapide, wird dann immer langsamer und läßt die B. einer festen Lsg. überschüssigen Trioxyds in dem durch die Zers. entstehenden Dioxhydrat vermuten, wodurch die Sauerstofftension sinkt, die Beständigkeit zunimmt. Ein im Exsiccator eingetrocknetes Präparat enthielt nach 3 Wochen nur noch 16,6%  $O_2$ .

Verd. SS. wirken auf das  $\text{PtO}_3$  nicht ein; nur verd.  $\text{HCl}$  löst träge unter Chlor-entw. konz.  $\text{HCl}$  rasch.  $\text{SO}_2$ -Lsg. wirkt gleichfalls lösend unter B. eines farblosen Komplexes, während mit anderen Reduktionsmitteln nach erfolgter Lsg. Reduktion zu schwarzem Mohr eintritt. Konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{HNO}_3$  lösen langsam und erst in der Hitze vollkommen (als Dioxyd). — Bei gelindem Erhitzen des feuchten Oxyds wird der  $\text{O}_2$  schnell bis zur Dioxydstufe abgegeben. — Die starke Oxydationsfähigkeit zeigt sich im Freiwerden von  $\text{Cl}$  bzw.  $\text{J}$  bei der Einw. auf  $\text{HCl}$  oder  $\text{KJ}$ -Lsg. Gegen andere oxydierbare Substanzen ist das Trioxyd merkwürdig beständig; bei schwachem Erwärmen mit A. oder Essigsäure entweicht  $\text{O}_2$ ; die beim Kochen eintretende Oxydation wird durch entstandenes Dioxyd bewirkt. — Behandelt man das alkalihaltige Elektrolysenprod. mit 3%ig.  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lsg. von  $0^\circ$ , so tritt derselbe Farbenumschlag ein wie bei der Einw. von SS., aber keine  $\text{O}_2$ -Entw. aus dem  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; die Substanz zeigt nachher den gleichen  $\text{O}_2$ -, aber geringeren Alkaligehalt. —  $\text{PtO}_3$  ist als n. Polyoxyd oder Superoxyd des Pt aufzufassen von der Konstitution  $\text{O}=\text{Pt}\begin{matrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{matrix}$ . Es ist das Anhydrid der Platinsäure; sein Alkalisalz ist als Platinat zu bezeichnen. Das Dioxydhydrat und seine Salze muß man dementsprechend platinige Säure und Platinite nennen. — Mit Hilfe der für  $\text{PtO}_3$  gefundenen Eigenschaften erklären Vf. eine Reihe früher beobachteter Erscheinungen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3326—33. 25/9. [13/8.]; Ztschr. f. Elektrochem. 15. 769—73. Karlsruhe. Chem. Inst. d. Techn. Hochschule.) JOSEF.

**Arnaldo Minozzi**, *Über die Platinselenide*. Die Einw. von Formaldehyd auf die Lsg. eines Chlorplatinats und eines Selenits in Ggw. von überschüssigem  $\text{KOH}$  verläuft nach dem Schema:



unter B. des *Platinselenids*,  $\text{PtSe}_3$ . Vf. berichtet über verschiedene Verss., wobei in wechselnden Mengen einer wss. Lsg. von reinstem Kaliumplatinchlorür mit Selenigsäureanhydrid, 40%ig. Formaldehyd und 20%ig.  $\text{KOH}$  erhitzt wurde. (Ausbeute gegen 100%.) Der schwarze, opake Nd. von  $\text{PtSe}_3$ , D. 7,15, beständig gegen  $\text{HCl}$ , völlig unl. in sd.  $\text{CS}_2$ , langsam l. in Königswasser u. in Chlorwasser, reagiert wenig mit konz.  $\text{HNO}_3$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , zers. sich bei hoher Temp., liefert mit  $\text{O}$  über  $450^\circ$  Platinschwamm und Selenigsäureanhydrid. Schon bei längerem Erhitzen bei  $140^\circ$  spaltet sich ein Teil des Se ab, ebenso wurde beim Erhitzen im  $\text{CO}_2$ -Strome bei Dunkelrotglut stets die Verb.  $\text{PtSe}_3$ , schwarzgraues Pulver, D. 7,65, beständig gegen w.  $\text{HNO}_3$ , erhalten, die auch synthetisch durch Erhitzen von Platinschwamm (bereitet aus reinstem Ammoniumchlorplatinat) und von trockenem Selen (durch Reduktion einer salzsauren Lsg. von Natriumselenit mit Hydrazinchlorhydrat bereitet) langsam auf Rotglut im Verbrennungsrohr im  $\text{CO}_2$ -Strome dargestellt wurde. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 18. II. 150—54. 5/9. [Mai.] Padua. Chem. Lab. des K. Techn. Inst.) ROTH-Cöthen.

**A. D. Ross** und **R. C. Gray**, *Über die magnetischen Eigenschaften der Legierungen von Mangan, Aluminium und Kupfer*. Vf. haben früher (ROSS, Proc. Roy. Soc. Edin. [12] 27. 88; ROSS u. GRAY, Proc. Roy. Soc. Edin. [14] 29. 274; Proc. Roy. Soc. Glasgow 1909) das magnetische Verhalten gegossener  $\text{Mn-Al-Cu}$ -Legierungen nach dem Erhitzen und Abschrecken oberhalb und unterhalb der kritischen Temp. nach der magnetometrischen Methode bei gewöhnlicher Temp., der der fl. Luft u. auch nach Erhitzen auf verschiedene Temp. mittels eines in dem Solenoid des Magnetometers angebrachten elektrischen Ofens geprüft u. vergleichen ihre Resultate mit den von HEUSLER u. RICHAZ (Ztschr. f. anorg. Ch. 61. 265; C. 1909. I. 907).

Eine Legierung von Cu mit 25% Mn, 12,5% Al, einer Spur Pb war nach dem Gießen ohne jeden Alterungsprozeß stark magnetisch, zeigte sehr geringe Hysterisis, gab eine Magnetisierungsintensität von 290 c. g. s.-Einheiten bei einem magnetisierenden Feld von 50 Einheiten. 6—8 stdg. Erhitzen auf ca. 170° rief den höchsten Magnetisierungsgrad (Zunahme 10% des Sättigungswertes von J; die Hysterisis wächst wenig hervor. — Die Hysterisis ändert sich bei hoch erhitzten Mn-Al-Cu-Legierungen sehr stark mit der Abkühlungsgeschwindigkeit; bei langsam abgekühlten Legierungen ist die Hysterisis stark, bei abgeschreckten außerordentlich gering; dabei ist auch die Abschrecktemperatur wichtig. Der Sättigungswert von J für eine bei 610° abgeschreckte Probe nahm beim Abkühlen auf -190° um ca. 65%, der Hysterisisverlust um weniger als 5% zu. Die abgeschreckten, fast hysterisisfreien Legierungen sind praktisch wenig verwendbar, weil ihre Permeabilität gering ist und sie nicht im Gleichgewicht sich befinden.

Vff. fanden weiter, daß die Wrkg. des Abschreckens und der Temp. der fl. Luft bei den HEUSLERschen Legierungen durchaus verschieden waren von den bei Cu, Mn, Manganbronzee, Manganstahl, aluminiumreichen Bronzen und Bronzen mit 5% Al beobachteten, dagegen sehr weit mit den bei einer fast völlig aus  $Cu_3Al$  bestehenden Bronze übereinstimmten. Letztere erwies sich auch als die magnetischste unter den Cu-reichen Aluminiumbronzen. Hierdurch wird die Theorie von HEUSLER und RICHARZ über die *Mangan-Aluminiumbronzen* sehr gestützt. (Ztschr. f. anorg. Ch. 63. 349—52. 14/9. [5/7.] Glasgow. Physik. Inst. d. Univ.) GROSCHUFF.

## Organische Chemie.

Fréd. Swarts, *Über Dibromfluoräthan und as-Bromfluoräthylen*. Unterwirft man Tribromäthan,  $CHBr_3 \cdot CH_2Br$ , in Ggw. von Br bei 180° der Einw. von  $SbF_5$ , so entsteht neben Difluorbromäthan,  $CHF_2 \cdot CH_2Br$  (Kp. 57°), und geringen Mengen 1-Fluor-2,2-dibromäthan,  $CH_2F \cdot CHBr_2$  (Kp. 117,5°), 1-Fluor-1,2-dibromäthan,  $CHBrF \cdot CH_2Br$ , Fl., Kp.<sub>761</sub> 122,5°, D.<sup>17</sup> 2,25706,  $n_D^{19,5} = 1,50124$ . Durch Zink wird diese Verb. reduziert zu Fluoräthylen,  $CHF : CH_2$ , einem Gas, das sich mit Br wieder zu Fluordibromäthan verbindet; durch Behandlung mit alkoh. Kali im H-Strom wird sie in ein Gemisch von as-Bromfluoräthylen,  $CH_2 : CBr$ , Kp. 12,5°, und 1,2-Bromfluoräthylen,  $CHBr : CHF$ , Kp. 36°, übergeführt. Ersteres polymerisiert sich sehr leicht und verbindet sich mit Br zu 1-Fluor-1,1,2-tribromäthan,  $CH_2Br \cdot CBr_2$ , Kp. 163°; 1,2-Bromfluoräthylen gibt beim Erhitzen mit rauchender HBr-Säure (D. 1,78) auf 100° wieder ausschließlich 1-Fluor-1,2-dibromäthan. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1909. 728—43. 15/9. [3/7.\*] Gent. Allgem. chem. Univ.-Lab.) HENLE.

Théodore Van Hove, *Über die ätherifizierende Wirkung einiger organischer Basen*. Nachdem sich gezeigt hatte, daß gewisse Alkohole unter der Einw. von Chlorhydraten organischer Basen in die entsprechenden Äther übergehen (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1906. 650; 1908. 540; C. 1907. I. 234; 1908. II. 292), wurden äthylalkoh. Lsgg. der Chlorhydrate des Trimethylamins, Triäthylamins, Triamylamins, Dimethylanilins, Diäthylanilins, Diphenylamins, Chinolin, Acetamids, Acetanilids und Harnstoffs auf 180° erhitzt, und die nach Ablauf einer bestimmten Zeit gebildeten Mengen Äthyläther quantitativ bestimmt und miteinander verglichen. Wenngleich die gebildete Äthermenge sich im allgemeinen als von der Stärke der verwandten Base abhängig erwies, derart, daß das Chlorhydrat einer schwachen Base stärker ätherifizierend wirkte als das einer starken, so traten doch verschiedene störende Nebenrkk. auf, die es unmöglich machen, aus

der Menge des gebildeten Äthers Rückschlüsse quantitativer Art auf die Natur der angewandten Base zu ziehen. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1909. 759—72. 15/9. [3/7.\*] Gent. Allgem. chem. Univ.-Lab.) HENLE.

Arthur Michael und Karl Wolgast, *Über die Beziehung zwischen Struktur der Fettalkohole und Geschwindigkeit der Esterifikation*. [3. Mitteilung über die Natur der „sterischen Hinderung“.] (Vgl. MICHAEL, OECHSLIN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 317; C. 1909. I. 745.) MENSCHUTKIN (Ann. Chim. et Phys. [5] 20. 289) hat aus den Resultaten seiner Esterifizierungsverss. geschlossen, daß die primären Carbinole mit Ausnahme des einen bedeutend höheren Wert zeigenden Methylalkohols fast die gleiche Veresterungsgeschwindigkeit aufweisen, die sekundären eine viel kleinere, die tertiären eine noch weit geringere. Bei den sekundären zeigte sich ein konstitutiver Einfluß weit deutlicher als bei den primären, da sich die Geschwindigkeit bei jedem der untersuchten sekundären Alkohole änderte. MENSCHUTKIN bezeichnete als „Anfangsgeschwindigkeit“ den nach 1-stdg. Erhitzen äquimolekularer Mengen Carbinol und Essigsäure auf 154° veresterten Betrag, der bei primären Alkoholen ca. 67% erreicht. Da sich bei diesen Verss. mit primären Alkoholen H<sub>2</sub>O reichlich gebildet hatte, stellen die MENSCHUTKINSchen Anfangsgeschwindigkeiten weder relative Esterifikationsgeschwindigkeiten dar, noch sind sie diesen proportional. — Die Vff. haben die Beziehung zwischen Struktur und Esterifikationsgeschwindigkeit der Carbinole von neuem untersucht, speziell mit Rücksicht darauf, ob in diesem Fall die Annahme einer „sterischen Hinderung“ haltbar ist. Zu den Verss. erschien die *Trichloressigsäure* besonders geeignet, weil sie sich als starke S. mit NH<sub>3</sub>, das wenig verseifend auf den entstandenen Ester wirkt, genügend scharf titrieren läßt, und weil sie schon bei 25° meßbar schnell esterifiziert wird. Bei dieser Temp. ist auch ein Zerfall der tertiären Ester in S. und Alkylene ausgeschlossen.

Die zur Messung der Esterifikationsgeschwindigkeit angewandte Methode bestand darin, daß nach bestimmten Zeitintervallen die Abnahme des Säuretitors einer alkoh. Lsg. von bekanntem Säuregehalt festgestellt wurde. Zur Titration diente ca.  $\frac{1}{16}$ -n. Ammoniaklsg., als Indicator 3—4 Tropfen einer alkoh. Lsg. von Rosolsäure. Nach der Reaktionsgleichung 2. Ordnung wurde dann die Konstante  $k$  ermittelt:  $k = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{A(a-x)}$ . Die zusammengehörigen Werte für  $A$ ,  $a-x$ ,  $k$  und die zur Zeit  $t$  vorhandene Estermenge in Prozenten sind tabellarisch zusammengestellt.

Primäre Alkohole. Mittelwerte für  $k$  (Temp. 25°): *Methylalkohol*,  $k = 0,0368$ , bezw. 0,0370; *Äthylalkohol*,  $k = 0,00685$ ; *n-Propylalkohol*,  $k = 0,00727$ , bezw. 0,00725; *n-Butylalkohol*,  $k = 0,0120$  (extrapoliert), bezw. 0,0104 (Mittel aus den 3 ersten Zahlen,  $t = 21,2; 27,7; 44,0$ ); *Isobutylalkohol*,  $k = 0,0074$ ; *n-Heptylalkohol*,  $k = 0,0116$  (extrapoliert), bezw. 0,0107 (Mittel); *n-Octylalkohol*,  $k = 0,0186$  (extrapoliert), bezw. 0,0156 (Mittel aus der 2., 3. und 4. Zahl). — Aus diesen Daten geht hervor, daß die Esterifikationsgeschwindigkeit vom Methyl- zum Äthylalkohol bedeutend (um das 5-fache) abnimmt, und daß von letzterem bis zum Octylalkohol ein stetiges Anwachsen stattfindet. Um festzustellen, ob diese Geschwindigkeitszunahme auch über Octylalkohol hinaus mit Verlängerung der Kohlenstoffkette anhält, wurde auch Cetylalkohol untersucht. Da dieser bei 49,2° schm. und selbst ein äquimolekulares Gemenge von Cetylalkohol und Trichloressigsäure unter 35° fest wird, wurden die Verss. bei 50° ausgeführt, wobei Methyl- und Äthylalkohol als Vergleichsobjekte dienten. Es ergab sich: *Methylalkohol*,  $k = 0,240$  (extrapoliert), bezw. 0,201 (Mittel aus den 4 ersten Zahlen); *Äthylalkohol*,  $k = 0,0421$ ; *Cetylalkohol*,  $k = 0,163$ . Ein Vergleich des Verhältnisses der Geschwindigkeiten

von Methylalkohol zu Äthylalkohol bei 50° mit derjenigen bei 25° zeigt, daß durch Erhöhung der Temp. nur eine sehr geringe Änderung in den Beziehungen eintritt: Bei 50° ist  $\text{CH}_3\text{OH} : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 5,9 : 1$ , bei 25°  $\text{CH}_3\text{OH} : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 5,7 : 1$ . Da das Verhältnis der Geschwindigkeiten von Cetylalkohol und  $\text{CH}_3\text{OH}$  bei 50° = 1 : 1,47 ist, würde die Esterifikationskonstante des Cetylalkohols bei 25° ca. 0,250 betragen. Bei den normalen primären Alkoholen nimmt also mit wachsender Kohlenstoffkette die Esterifikationsgeschwindigkeit zu.

Bezüglich der Geschwindigkeitskonstanten in den einzelnen Versuchsreihen lassen sich 2 Gruppen zusammenstellen: Methyl-, Äthyl-, Propyl- und Cetylalkohol einerseits, Butyl-, Heptyl- und Octylalkohol andererseits. Die Alkohole der 1. Gruppe zeigen bis zu hohen Umsätzen (50% bei  $\text{CH}_3\text{OH}$ ) keinen „Gang“ in ihren Konstanten, in der anderen Gruppe sinken die Zahlen schon von einem verhältnismäßig kleinen Umsatz an (10% bei *n*-Butyl-, 14,5% bei Heptylalkohol) beständig, weshalb bei diesen auf graphischem Wege auf die Geschwindigkeit zur Zeit 0 extrapoliert wurde. Anscheinend werden die Ester der 2. Gruppe leichter wieder verseift als die der ersten. — Außer bei 25 u. 50° wurde die Reaktionsgeschwindigkeit von Trichloressigsäure und Äthylalkohol noch bei 35° gemessen: Mittelwert für  $k = 0,0139$ . Mittels der VAN'T HOFF-ARRHENIUSschen Formel:  $\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{A(T_2 - T_1)}{T_1 T_2}$  berechnet sich der Wert für  $k$  bei 35° aus den Werten bei 25 und 50° zu 0,0142, der mit den gefundenen gut übereinstimmt. Für eine Temperaturerhöhung von 10° nimmt die Geschwindigkeit um das 2,1-fache, für 15° um das 3,0-fache zu. Ein Vergleich der Geschwindigkeiten von Methyl- und Äthylalkohol bei 50° mit denen bei 25° ergibt für 25° eine Geschwindigkeitserhöhung um das ca. 6,5-fache.

Verss. mit sekundären Alkoholen ergaben bei 25° folgende Mittelwerte für  $k$ : *Isopropylalkohol*,  $k = 0,00098$ , bzw. 0,00097; *sekundärer Butylalkohol*,  $k = 0,000898$ ; *sekundärer Amylalkohol (Methylpropylcarbinol)*,  $k = 0,000756$ ; *sekundärer Octylalkohol (Methylhexylcarbinol)*,  $k = 0,00109$ . Die sekundären Alkohole werden also außerordentlich langsam esterifiziert. Bei den Konstanten ist kein deutlich hervortretender Abfall bemerkbar. — Tertiäre Alkohole bei 25°: *Tertiärer Butylalkohol*,  $k = 0,00118$  (extrapoliert); *tertiärer Amylalkohol*,  $k = 0,00248$  (extrapoliert). Bei diesen tertiären Alkoholen ist außer ihrer kleinen Esterifizierungsgeschwindigkeit ein starker Abfall bei sehr kleinem Umsatz (1–2%) bemerkenswert. Im Zusammenhang damit steht, daß die Rk. zum Stillstand kommt, nachdem beim tertiären Butylalkohol 6,6%, beim tertiären Amylalkohol 4% Ester gebildet sind. Durch wochenlanges Erwärmen eines Gemisches von Trimethylcarbinol und Chloressigsäure entstand kein Isobutylen. — Da die Beziehungen zwischen den Geschwindigkeiten der einzelnen Alkohole bis zu einem gewissen Grad vom chemischen Charakter der angewandten S. abhängig sein konnten, wurden noch Verss. mit *Essigsäure* angestellt. Wegen der kleineren Esterifizierungsgeschwindigkeit der Essigsäure arbeiteten die Vf. bei 50°; das Fortschreiten der Esterifikation ließ sich durch Titrieren mit ca.  $\frac{1}{20}$ -n.  $\text{BaOH}$  und Rosolsäure als Indicator feststellen. Werte für  $k$ : *Methylalkohol*,  $k = 0,0085$  (extrapoliert); *Äthylalkohol*,  $k = 0,0017$  (extrapoliert); *n-Butylalkohol*,  $k = 0,0026$  (extrapoliert); *Cetylalkohol*,  $k = 0,00436$  (Mittel). Mit Ausnahme der des Cetylalkohols zeigen die Geschwindigkeitskonstanten in den einzelnen Versuchsreihen eine starke Abnahme. Es scheint eine spezifische Eigenschaft des Cetylesters, trotz beträchtlicher Anfangskonzentration der S. und 50%igen Umsatzes unempfindlich gegen das entstehende W. zu sein.

Eine graphische Darst. (Abszisse Zahl der C-Atome, Ordinate Geschwindigkeitskonstante des betreffenden Alkohols) zeigt für die primären Alkohole, daß, obwohl das Ansteigen der Kurve vom Äthylalkohol an wohl vom Mol.-Gew. abhängig erscheint, ihm aber doch nicht proportional ist; es handelt sich nicht um einen



additiven, sondern um einen konstitutiven Einfluß der Methylgruppe auf die Esterifizierungsgeschwindigkeit. Nimmt man an, daß die 1. Stufe des Vorganges die B. eines aus S. und Carbinol bestehenden „Polmoleküls“ ist, so muß die Geschwindigkeit der Esterifikation in einer Beziehung zu der Leichtigkeit der Polmolekülbildung bei den verschiedenen Carbinolen stehen. — Aus den Resultaten folgt im Zusammenhang mit den früheren Unterss. (l. c.), daß im Esterifikationsgebiet keine Tatsachen zugunsten der Annahme einer Wrkg. der Atome durch ihre Raumerfüllung vorliegen, dagegen viele solche, die im direkten Widerspruch zu einer solchen Auffassung vorliegen.

Die Trichloressigsäure wurde zu jedem Vers. frisch destilliert, die Essigsäure durch wiederholtes Ausfrieren bis zum F. 16,75° gereinigt. Konstanten der mit Ca-Spänen entwässerten Alkohole: *Methylalkohol*, Kp.<sub>768</sub> 64,4°; *Äthylalkohol*, Kp.<sub>768</sub> 78°; *n-Propylalkohol*, Kp.<sub>768</sub> 97,1—97,2°; *n-Butylalkohol*, Kp.<sub>765</sub> 116,8—117,2°; *Isobutylalkohol*, Kp.<sub>769</sub> 107,5—107,6°. *Isopropylalkohol*, *sekundärer Butyl-* und *sekundärer Amylalkohol* lassen sich durch Stehen mit Phenylhydrazin oder besser Semicarbazid und fraktionierte Dest. von beigemengtem Keton befreien. *Tertiärer Butylalkohol*, F. 25,5° (nach dreimaligem Erhitzen mit Na); *sekundärer Amylalkohol*, Kp.<sub>768</sub> 119,3 bis 119,7; *tertiärer Amylalkohol*, Kp.<sub>768,8</sub> 101,7—102,2° (nach 3-monatlichem Stehen über BaO, zweimaliges Erhitzen mit Na und Fraktionieren); *Heptylalkohol*, Kp.<sub>760</sub> 175,0—176° (nach zweimaligem Erhitzen mit Na); *n-Octylalkohol*, Kp.<sub>765</sub> 194,5—195,5°; *sekundärer Octylalkohol*, Kp.<sub>769</sub> 179,5°; *Cetylalkohol*, F. 49,2°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3157—76. 25/9. [11/8. \*])

HÖHN.

Arthur Michael und Karl Wolgast, *Zur Darstellung reiner Ketone mittels Acetessigester*. Aus Alkyljodid und Natracetessigester dargestellte Alkylacetessigester enthalten selbst bei fast konstantem Kp. noch Dialkylacetessigester (vgl. MICHAEL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 2093; C. 1905. II. 396) und lassen sich nur auf chemischem Wege unter beträchtlichem Verlust rein erhalten. Zur Darst. reiner Ketone ist es indessen nicht notwendig, von reinen Alkylacetessigestern auszugehen, da diese in der Kälte durch wss. Alkali glatt verseift werden, während die Dialkylacetessigester mit Ausnahme des Dimethylderivats sehr beständig sind. Es genügt, das Rohprod. der Rk. zwischen Alkyljodid und Natracetessigester zunächst durch Ausschütteln mit NH<sub>3</sub> vom Acetessigester zu befreien, nach einmaligem Fraktionieren mit verd. wss. Alkali gut auszuschütteln und den unter Verseifung in Lsg. gehenden Monoalkyl- vom unl. Dialkylacetessigester mechanisch zu trennen. Das in Alkali unl. Öl besteht aus dem *Dialkylacetessigester* und kann zur Darst. von reinen, unsymm. *Dialkylacetonen* verwendet werden. — Zur Darst. von *Methylpropylketon* schüttelt man Äthylacetessigester viermal mit verd. NH<sub>3</sub>, einmal mit W., dann 15 Minuten mit überschüssiger 5%ig. KOH, läßt die vom Öl getrennte alkal. Lsg. 24 Stdn. stehen, säuert mit verd. HCl an und erhitzt allmählich am Rückflußkühler. Bei 40—50° geht die Spaltung unter CO<sub>2</sub>-Entw. vor sich, und nach 6-stdg. Erhitzen ist die Rk. beendet. Dann destilliert man, solange Keton übergeht, schüttelt das Destillat mit Disulfit und scheidet das Keton aus der abfiltrierten Disulfitverb. mittels konz. KOH ab. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3176—77. 25/9. [11/8.])

HÖHN.

A. B. Colley, *Über den Verlauf der Dispersion im elektrischen Spektrum des Äthylalkohols*. Im Gebiet der langen elektrischen Wellen läßt sich ein kompliziert gebautes Spektrum beobachten, das seiner Natur nach mit dem Lichtspektrum identisch erscheint (vgl. S. 86; Messungen an Wasser). Da der Äthylalkohol eine anomal absorbierende Fl. ist, ist die Methode der Best. des Brechungsindex aus der relativen Lage der Knoten unbrauchbar. Man muß die Lage des ersten u. zweiten

Knotens relativ zur Grenze der Fl. bestimmen. Die Fl. (99,5%, ig. KAHLBAUMscher A.) befindet sich in Trögen, die aus Glasplatten mit Wasserglas zusammengekittet sind. Die Messungen des *Brechungsexponenten* werden auf 17,0° umgerechnet, nach der Formel:  $n_t = n_{17,0} - 0,0147 (t - 17,0)$ . Auch beim A. ist das Spektrum dem Lichtspektrum ähnlich. Die Absorption verändert sich im Spektrum merklich, wobei das Maximum derselben im unteren Teil der Bande liegt, wie beim elektrischen Spektrum des W. Die beobachteten Werte von  $n$  liegen zwischen 3,82 und 4,72. Messungen von DRUDE (1896) haben falsche Zahlen ergeben, weil er die relativen Lagen der Knoten mitten im Dispersionsband gemessen hat, wodurch der Gang der Dispersionskurven bis zur Unkenntlichkeit verändert werden kann.

Zusatz von W., der die Zus. des Alkohols nur um 0,2—0,3% ändert, kann die Brechungsexponenten bis zu 10% ändern. Die Änderungen des Brechungsexponenten erfolgen sprunghaft. Das reichhaltige Versuchsmaterial wird graphisch zusammengestellt. (Physikal. Ztschr. 10. 657—64. 1/10. [12/8.]) W. A. ROTH-Greifsw.

Alvin S. Wheeler und Stroud Jordan, *Kondensation von Chloral mit primären aromatischen Aminen. III.* (Vgl. WHEELER, Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 136; C. 1908. I. 935.) Eine Vereinigung von Chloral mit primären Aminen, die, wie Trichloranilin, mehr als 2 negative Substituenten im Kern enthalten, konnte nicht herbeigeführt werden. Die Kondensationsprodd. mit Anilin u. den Toluidinen sind weniger beständig, als die, welche 1 oder 2 negative Atome oder substituierende Gruppen im Kern enthalten. Mit Anilin u. den Toluidinen vereinigt sich Chloral unter beträchtlicher Wärmeentw., während bei den Aminen mit negativen Substituenten im Kern zur Beendigung der Rk. erwärmt werden muß. Additionsprodd. aus 1 Mol. Chloral u. 1 Mol. des Amins sind im allgemeinen möglich. Man erhält sie am besten in äth. Lsg. bei niedriger Temp. Von solchen Additionsprodd. werden in der vorliegenden Abhandlung die mit 2-Nitro-4-toluidin u. mit 3-Chlor-4-toluidin beschrieben. Neue Kondensationsprodd. wurden erhalten aus Chloral u. m-Bromanilin, p- und m-Aminobenzoesäure, 5-Brom-2-aminobenzoesäure, 2-Nitro-4-toluidin, 4-Nitro-2-toluidin, 3-Nitro-4-toluidin, 3-Chlor-4-nitrotoluidin, 4-Brom-2-nitroanilin, 4-Brom-3-nitroanilin, p-Jodanilin, 4-Brom-1-naphthylamin und p-Aminoacetophenon. Beim Erhitzen mit konz. Mineralsäuren werden die Kondensationsprodd. in ihre Konstituenten gespalten. Bei Einw. von Br in Eg. wurden in keinem Falle Br-Derivate der Kondensationsprodd. erhalten. Es tritt vielmehr Spaltung ein, wobei Chloral zurückgebildet u. entweder das Hydrobromid des ursprünglichen Amins oder ein bromiertes Amin entsteht. Dies hängt zuweilen von der Menge des zugesetzten Br ab. So entsteht aus dem Anilinkondensationsprod. mit 1 Mol. Br Anilinhydrobromid, mit 2 Mol Br p-Bromanilinhydrobromid. Br tritt immer in p-Stellung, oder, wenn diese besetzt ist, in o-Stellung ein. Beim p-Nitroanilinderivat werden beide o-Stellungen bromiert.

Experimentelles. *Trichloräthylidendi-m-bromphenamin*,  $C_{14}H_{11}N_2Cl_3Br_2 = CCl_2CH(NHC_6H_4Br)_2$ , aus Chloral u. m-Bromanilin in Bzl. unter Wärmeentw., mkr. rhombische Doppelpyramiden (aus  $CCl_4$ ), F. 115—116°, ll. in Bzl., wird beim Kochen mit W. nicht zers. Bei Einw. von Br in Eg. geht es, wie m-Bromanilin, in ein Gemisch aus 3,4,6- u. 2,3,4-Tribromanilin über. — *Trichloräthylidendi-p-aminobenzoesäure*,  $C_{16}H_{13}O_4N_2Cl_3 = CCl_2CH(NHC_6H_4CO_2H)_2$ , aus Chloral- u. p-Aminobenzoesäure bei 3-stdg. Kochen in Bzl., Ausbeute 88% der Theorie. M. farbloser, schlecht entwickelter Krystalle (aus Eg.), F. 215—220° unter starker Zers., ll. in A., wl. in Eg., unl. in Bzl.,  $CCl_4$ ,  $CS_2$ . Ist gegen sd. W. beständig. Bei Einw. von Br in Eg. entsteht 3,5-Dibrom-4-aminobenzoesäure. — *Trichloräthylidendi-m-aminobenzoesäure*,  $C_{16}H_{13}O_4N_2Cl_3 = CCl_2CH(NHC_6H_4CO_2H)_2$ , aus Chloral u. Aminobenzoesäure bei 1½-stdg. Kochen in Bzl., farblose, schlecht entwickelte Krystalle (aus Bzl.),

F. 240° unter Zers., l. in A., Bzl., Eg., wl. in Ä., unl. in Lg., Chlf. Bei Einw. von Br in Eg. entsteht 5-Brom-3-aminobenzoesäure. — *Trichloräthylidendi-5-brom-2-aminobenzoesäure*,  $C_6H_{11}O_4N_2Cl_3Br_2 = CCl_3CH(NHC_6H_3BrCO_2H)_2$ , aus Chloral und 5-Brom-2-aminobenzoesäure (vgl. S. 432) bei 1½-stdg. Kochen in Toluol, Krusten von Nadeln (aus Bzl.), F. 174—175°, l. in A., Bzl., Eg., wird durch W. leicht in die Ausgangsprodd. zerlegt. Bei Einw. von Br in Eg. entsteht hauptsächlich das Hydrobromid der 5-Brom-2-aminobenzoesäure. — *Trichloräthylidendi-2-nitro-4-tolamin*,  $C_{14}H_{16}O_4N_4Cl_3 = CCl_3CH(NHC_6H_4NO_2CH_3)_2$ , aus Chloral und 2-Nitro-4-toluidin bei 1½-stdg. Kochen in Toluol, hellgelbes Krystallpulver (aus Toluol + Gasolin), F. 108—109°, l. in A., Bzl., Eg., wl. in Ä., unl. in Gasolin. Ist in sd. W. beständig. Das beim Kochen mit konz. HCl entstehende 2-Nitro-4-toluidinhydrochlorid bildet lange, silberweiße Nadeln, F. 230—240° unter Zers. Bei Einw. von Br in Eg. tritt kein Br in den Ring ein. Kocht man äquimol. Mengen Chloral u. 2-Nitro-4-toluidin 1 Stde. lang in Bzl., so entsteht das Additionsprodukt *Chloral-2-nitro-4-toluidin*,  $C_9H_9O_3N_2Cl_2$ , gelbe Nadeln (aus Bzl. + Gasolin), F. 187—188°, ll. in A., Bzl., Eg., unl. in Gasolin, Xylol. — *Trichloräthylidendi-4-nitro-2-tolamin*,  $C_{18}H_{16}O_4N_4Cl_3 = CCl_3CH(NHC_6H_3NO_2CH_3)_2$ , aus Chloral und 4-Nitro-2-toluidin bei 1½-stdg. Kochen in Bzl., Ausbeute 85% der Theorie. Lange goldgelbe Nadeln (aus Eg.), F. 142 bis 143°, ll. in  $CCl_4$ , Bzl., wl. in A., Eg. Ist in sd. W. beständig. — *Trichloräthylidendi-3-nitro-4-tolamin*,  $C_{14}H_{16}O_4N_4Cl_3 = CCl_3CH(NHC_6H_3NO_2CH_3)_2$ , aus Chloral und 3-Nitro-4-toluidin bei 3-stdg. Kochen in Toluol. Gelbbraune Nadeln (aus Toluol), F. 165—166°, l. in A., Bzl., Eg. Wird durch sd. W. zers. Kocht man 3-Chlor-4-toluidin u. Chloral 1¼ Stde. lang in Bzl., so scheidet sich beim Abkühlen zunächst das Additionsprod. *Chloral-3-chlor-4-toluidin*,  $C_9H_9ONCl_4$  (lange, silberweiße Nadeln, F. 182—183°, ll. in Ä., Bzl., Eg., wl. in A.) aus. Die Mutterlauge hinterläßt beim Eindampfen das *Trichloräthylidendi-3-chlortolamin*,  $C_{18}H_{15}N_2Cl_5 = CCl_3CH(NHC_6H_3 \cdot ClCH_3)_2$ . F. scharf 110°, ll. in A., Ä., Bzl., Eg. Bei Einw. von Br in k. Eg. entsteht ein *Bromderivat*, F. 78—80°. — *Trichloräthylidendi-4-brom-2-nitrophenamin*,  $C_{14}H_9O_4N_4Cl_3Br_2 = CCl_3CH(NHC_6H_3BrNO_2)_2$ , aus 4-Brom-2-nitrotoluidin und viel überschüssigem Chloral bei 6-stdg. Kochen in Toluol. Beim Erkalten scheiden sich zuerst lange citronengelbe Nadeln, F. 232—233° unter Zers., aus, die wahrscheinlich das Additionsprod. darstellen. Das Phenamin erhält man beim Eindampfen der Mutterlauge in kleineren citronengelben Nadeln, F. 190—191° (aus Toluol), l. in A., Eg., Bzl., zl. in verd. A., Ä.,  $CCl_4$ . Ist in sd. W. beständig. Bei Einw. von Br entsteht eine gelbe, krystallinische Verb., F. 130—131°. — *Trichloräthylidendi-4-brom-3-nitrophenamin*,  $C_{14}H_9O_4N_4Cl_3Br_2 = CCl_3CH(NHC_6H_3BrNO_2)_2$ , aus Chloral und 4-Brom-3-nitroanilin bei 2-stdg. Kochen in Bzl., gelbe Nadeln, F. 147—148°. Geht bei Einw. von Br in Eg. in 2,4,6-Tribrom-3-nitroanilin über. — *Trichloräthylidendi-p-jodphenamin*,  $C_{14}H_{11}N_2Cl_3J_2 = CCl_3CH(NHC_6H_4J)_2$ , aus Chloral und p-Jodanilin bei 1-stdg. Kochen in Bzl., stahlgraue verzweigte Nadeln, F. 123°, l. in A., Bzl., Eg., wl. in verd. A., Gasolin. Bei Einw. von Br entsteht ein bromiertes Jodanilin, F. 83—89°. — *Trichloräthylidendi-4-brom-1-naphthylamin*,  $C_{20}H_{20}N_2Cl_3Br_2 = CCl_3 \cdot CH(NHC_{10}H_6Br) \cdot C_6H_5CH_3$ . B. Ein Gemisch aus Chloral u. 4-Brom-1-naphthylamin erhitzt man 2 Stdn. lang auf dem Wasserbade u. kocht dann einige Minuten mit Toluol, purpurfarbige amorphe M., sublimiert bei 135—150° unter Zurücklassung einer verkohlenen M., l. in A., Toluol, Eg., unl. in Gasolin. — *Trichloräthylidendi-p-aminacetophenon*,  $C_{19}H_{17}O_2N_2Cl_3 = CCl_3CH(NHC_6H_4COCH_3)_2$ , aus Chloral und p-Aminoacetophenon beim Kochen in Toluol, mkr. rechtwinklige Platten (aus verd. A.), F. 162° unter Rotfärbung, l. in A., Bzl., h. verd. A. — *Trichloräthylidendi-p-nitrophenamin*, geht bei Einw. von Br in k. Eg. in 2,6-Dibrom-4-nitroanilin über. — *Trichloräthylidendi-p-tolamin*, gibt mit 1 Mol. Br p-Toluidinhydrobromid, während bei Einw. von 2 Mol. Br in Eg. ein Gemisch aus p-Toluidinhydrobromid, 3-Brom-

4-toluidinhydrobromid u. 3,5-Dibrom-p-toluidinhydrobromid entsteht. Bei Einw. von Br in Eg. auf *Trichloräthyläندی-o-tolamin* entsteht hauptsächlich 5-Brom-2-toluidinhydrobromid. (Journ. Americ. Chem. Soc. **31**. 937—43. Aug. Chapel Hill. Univ. of North Carolina Chem. Lab.)

ALEXANDER.

P. L. Viguier, *Über das Äthylacetal des Tetrolaldehyds*. Vf. hat den von CLAISEN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **31**. 1021; C. **98**. I. 1226) bei der Darst. des Propargylaldehyds eingeschlagenen Weg benutzt. — *Dibrombutyraldehyd*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHO}$ , aus Crotonaldehyd und Brom in Ggw. von Chlf. unter Kühlen, selbst im Vakuum nicht unzersetzt destillierbare, leicht verharzende Fl. Wird in frisch dargestelltem Zustande durch die berechnete Menge  $\text{HNO}_3$  glatt zu  $\alpha, \beta$ -*Dibrombuttersäure*, F. 87—88°, oxydiert und durch Einw. eines Gemisches aus absol. A. und dem Chlorhydrat des Formimidoäthers nach CLAISEN in das  $\alpha, \beta$ -*Dibrombutyracetal*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ , farblose, etwas ölige Fl. von schwachem, nicht stechendem Geruch,  $\text{Kp}_{13}$  113—114° unter geringer Zers., verwandelt. Durch allmähliches Eintragen einer k. alkoh. Lsg. von 1 Atom Na in 1 Mol. Dibrombutyracetal erhält man das *Bromcrotonacetal*,  $\text{C}_8\text{H}_4\text{Br} \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ , farblose, bewegliche Fl. von schwachem, aromatischem Geruch,  $\text{Kp}_{16}$  86°, D.° 1,247, D.<sup>21</sup> 1,2255,  $n_D^{21} = 1,4565$ , Mol.-Refr. = 49,54, ber. 49,77, welches durch Schütteln mit 5%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  leicht in den *Bromcrotonaldehyd*,  $\text{C}_8\text{H}_4\text{Br} \cdot \text{CHO}$ , schwach gelb gefärbte Fl. von außerordentlich stechendem, die Augen stark reizendem Geruch,  $\text{Kp}_{14}$  63—64°, verwandelt wird. Dieser Bromcrotonaldehyd oxydiert sich rasch an der Luft, reduziert FEHLINGSche Lsg. in der Kälte und bildet mit Hydroxylamin und Semicarbazid krystallinische Derivate.

Während die Abspaltung des ersten Mol. HBr aus dem Dibrombutyracetal sehr leicht vor sich geht, gelingt die Entfernung des zweiten HBr-Moleküls nur sehr schwer; am besten läßt man trockenes oder alkoh. KOH bei etwa 100° auf Bromcrotonacetal einwirken und entzieht der Reaktionsmasse die Prodd. unter vermindertem Druck. Man erhält so das *Tetrolacetal*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C} : \text{C} \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ , als farblose Fl. von schwachem, angenehmem Geruch,  $\text{Kp}_{15}$  62—65°,  $\text{Kp}$ . 163—166°, D.° 0,915, D.<sup>20</sup> 0,8945,  $n_D^{20} = 1,427$ , Mol.-Refr. = 40,76, ber. 40,41, wl. in W., fällt eine  $\text{HgCl}_2$ -Lsg. weiß, reagiert aber auf ammoniakalische Kupferchlorürlsg. nicht. Unter der Einw. von verd. SS. nimmt das Acetal rasch einen stechenden Geruch an, doch gelang es bisher nicht, den Tetrolaldehyd in reiner Form zu isolieren. (C. r. d. l'Acad. des sciences **149**. 403—5. [9/8\*].)

DÜSTERBEHN.

Wilhelm Traube, *Über die Einwirkung des Ammoniaks auf die Homologen des Acetons*. Das vom Vf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 777; C. **1908**. I. 1529) bei der Umsetzung von Methyläthylketon mit alkoh. Ammoniak erhaltene  $\alpha, \alpha', \beta$ -Trimethyl- $\alpha, \alpha'$ -diäthyl- $\gamma$ -ketopiperidin (I.) läßt sich, wie HERZOG (Dissert., Berlin 1909) inzwischen festgestellt hat, zu einem Alkamin reduzieren, welches beim Erhitzen mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in ein  $\alpha, \alpha', \beta$ -Trimethyl- $\alpha, \alpha'$ -diäthyltetrahydropyridin übergeht; ferner konnte das Oxim des Ketons I. zu einem  $\alpha, \beta$ -Trimethyl- $\alpha, \alpha'$ -diäthyl- $\gamma$ -aminopiperidin reduziert werden. — Neben den etwa 20% der Base  $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{ON}$  kann man aber, wenn man ein Gemisch gleicher Teile Methyläthylketon und A. mit  $\text{NH}_3$  sättigt, nach einigen Wochen das überschüssige  $\text{NH}_3$  durch Erwärmen austreibt u. in der Hitze mit dem Doppelten der zur Neutralisation erforderlichen alkoh. Oxalsäurelsg. versetzt aus dem Filtrat vom  $\text{NH}_4$ -Oxalat und oxalsäuren Salz des Triacetonaminhomologen noch etwa 4—5% (vom angewandten Ketone) eines basisch riechenden Öles isolieren, das die Zus.  $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{ON}$  hat und als *Dimethyldiacetonamin* (II. oder III.) aufzufassen ist. Diese Base ist auch im Vakuum nicht unzersetzt destillierbar ( $\text{Kp}_{16-20}$  100—120°) und bildet keine krystallisierenden Salze; bei



Kp.<sub>760</sub> 164—166°, D.<sup>25</sup> 0,853, ist das *Methyl-3-hepten-3-on-5*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ . *Semicarbazon*, weiße Nadeln aus verd. A., F. 114—115°. Unterwirft man dieses Keton bei 180° der Reduktion nach SABATIER u. SENDEBENS, so erhält man *Methyl-3-heptanon-5*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ , farblose, angenehm riechende Fl., Kp.<sub>760</sub> 153—155°, D.<sup>24</sup> 0,820, verbindet sich nicht mit Na-Disulfit, bildet ein *Semicarbazon* vom F. 102°. — *Methyl-2-pentanon-4* liefert unter den gleichen Bedingungen *Trimethyl-2,4,8-nonen-4-on-6*,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ , farblose, angenehm riechende Fl., Kp.<sub>760</sub> 217—219°, D.<sup>18</sup> 0,838,  $n_D^{19} = 1,4491$ . *Orim*, Kp.<sub>17</sub> 143—145°. Die katalytische Reduktion führt bei 280° langsam zum *Trimethyl-2,4,8-nonanon-6*,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ , farblose, angenehm riechende Fl., Kp.<sub>760</sub> 210—212°, D.<sup>18</sup> 0,820,  $n_D^{19} = 1,4262$ , verbindet sich nicht mit Na-Disulfit. *Oxim*, Kp.<sub>15</sub> 138—140°. — Das *Mesityloxyd* bildet ein *Keton*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}$ , gelbe, unangenehm durchdringend riechende Fl., Kp.<sub>741</sub> 238—242°, D.<sup>17</sup> 0,937, in dem ein Gemisch vorzuliegen scheint, da es zwei *Semicarbazone*, ein gummiartiges und ein aus A. in farblosen Prismen vom F. 165—166° krystallisierendes, bildet. Bei der katalytischen Reduktion in Ggw. von Ni geht das Keton langsam in eine unangenehm riechende, farblose Fl. über, aus der eine bestimmte Verb. nicht abgeschieden werden konnte. (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 422—23. [17/8.\*]) DÜSTERBEHN.

G. Massol und M. A. Faucon, *Über die latente Schmelzwärme und die spezifische Wärme der Propionsäure*. Die von den Vf. nach 3-stünd. Abkühlen der S. unter  $-20^\circ$  experimentell gefundene latente Schmelzwärme betrug 23,35 Cal. pro g, während die nach den allgemeinen Formeln von ROULT, VAN'T HOFF u. DE FORCRAND angestellten Berechnungen höhere Werte, nämlich 26,7 und 30,36 Cal. ergaben. Die zwischen  $-46$  u.  $-19,8^\circ$  ermittelte spezifische Wärme der festen S. wurde zu 0,728 Cal., also höher als die spezifische Wärme der fl. S., gefunden. Diese Unterschiede rühren daher, daß bei den frisch zum Erstarren gebrachten Körpern die latente Wärme nicht vollständig frei wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 345—48. [2/8.\*]) DÜSTERBEHN.

Ad. Grün und H. Wetterkamp, *Über die Ricinolschwefelsäure und einige Derivate derselben*. Zur Darst. von *Ricinolsäurericinolester*,  $\text{CH}_2 \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH} \begin{matrix} \left\langle \begin{matrix} (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{matrix} \right\rangle$  (Ztschr. f. Farbenindustrie 7. 375; C. 1909. I. 67), erhitzt man eine wss. Lsg. von Ricinolschwefelsäure 15 Stdn. lang auf dem Wasserbade; der Ester ist swl. in W., ll. in Ä., Chlf. u. wird durch Kochen mit alkoh. KOH quantitativ in Ricinolsäure übergeführt. — Die aus Ricinolaidinsäure und Chlorsulfosäure in äth. Lsg. bei  $-5$  bis  $0^\circ$  sich bildende *Ricinolaidinschwefelsäure*,  $\text{CH}_2 \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CH}(\text{OSO}_3\text{H}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{CO}_2\text{H}$  (gelbbraunes Öl, ll. in W. und organ. Lösungsmitteln außer Lg.), verwandelt sich bei 10-stdg. Erhitzen in wss. Lsg. unter Abspaltung von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in *Ricinolaidinsäurericinolaidinester*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{33}(\text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_{17}\text{H}_{33} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ .

Der aus 9,12-Dioxyostearinsäure und Chlorsulfosäure zu gewinnende *9,12-Dioxyostearinschwefelsäureester*,  $\text{CH}_2 \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CH}(\text{OSO}_3\text{H}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OSO}_3\text{H}) \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{CO}_2\text{H}$  (hellgelbe Flüssigkeit, l. in Wasser und organischen Lösungsmitteln), wird durch Kochen seiner wss. Lsg. zunächst in *Dioxyostearinsäuredioxyostearinester*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{33}(\text{OH})_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_{17}\text{H}_{33}(\text{OH}) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , und sodann in *9,12-Dioxyostearinsäurelactid*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{33}(\text{OH}) \begin{matrix} \left\langle \begin{matrix} \text{O} \cdot \text{CO} \\ \text{CO} \cdot \text{O} \end{matrix} \right\rangle \text{C}_{17}\text{H}_{33}(\text{OH})$ , verwandelt; die gleiche Umwandlung erleidet *9,12-Dioxyostearinsäure* selbst, wenn man sie im  $\text{CO}_2$ -Strom auf  $150^\circ$  erhitzt. — *9,10,12-Trioxystearinsäure* reagiert mit Chlorsulfosäure in äth. Lsg. unter B. von

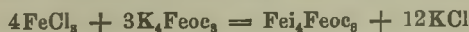
*9,10,12-Trioxystearintrischwefelsäureester*,  $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CH}(\text{OSO}_3\text{H}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OSO}_3\text{H}) \cdot \text{CH}(\text{OSO}_3\text{H}) \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , braune, in W. l. Fl., die beim Erhitzen in wss. Lsg. unter Abspaltung aller  $\text{SO}_3$ -Reste und von  $\frac{3}{8}$  Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  in eine fl. Säure von der Zus.  $\text{C}_{17}\text{H}_{33}(\text{OH})_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_{17}\text{H}_{33}(\text{OH})_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_{17}\text{H}_{33}(\text{OH})_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}$  übergeht. — Durch Erhitzen von *9,10,12-Trioxystearinsäure* selbst auf  $115\text{--}120^\circ$  erhält man unter Austritt von 2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  aus 2 Mol. der S. einen inneren Ester der *9,10,12-Trioxystearinsäure*,  $\text{C}_{36}\text{H}_{60}\text{O}_8$ , hellgelbe, viscöse Fl. von neutraler Rk., l. in Ä., wl. in A. (Ztschr. f. Farbenindustrie 8. 279—82, 15/9. Zürich. Univ.-Lab.) HENLE.

**F. Bottazzi**, *Über die elektrische Überführung des Glykogens (und der Stärke)*. Glykogen aus Hundelebern wird 14-mal gefällt und wieder gel., dann etwa 1 Jahr lang dialysiert. Dabei entsteht im Dialysator ein grauer Nd., der in allen Lösungsmitteln praktisch unl. ist. Er enthält Fe und P u. scheint ein Fe-haltiges Nuclein zu sein; in der Tat hat man früher in „reinem“ Glykogen Fe gefunden. Das Glykogen des Vfs. war außerordentlich rein, die Lsg. u. Mk. homogen, während die (überhaupt weniger reine) Stärkelslg. nach Jodzusatze inhomogen erschien. Das Leitvermögen der Glykogenslgg. war bei  $20^\circ$  ca.  $30 \times 10^{-8}$ . Die Überführungsmessungen werden in dem S. 167 beschriebenen App. ausgeführt. Bei einem Potentialgefälle von ca. 5 Volt pro cm und  $\frac{1}{10}$  Milliamp. Stromstärke wandern Stärke und Glykogen zur Anode. In schwach sauren Lsgg. ( $\frac{1}{100}$ — $\frac{1}{500}$ -n.) wandert das Glykogen überhaupt nicht, sondern ist streng isoelektrisch; dasselbe tritt auffallenderweise in schwach alkal. Lsgg. ( $\frac{1}{50}$ — $\frac{1}{500}$ -n.) ein. Die Stärke verhält sich anders; doch ist es möglich, daß hier die Verunreinigungen von vegetabilischem Eiweiß stören. — Stärke verhält sich nach den vorliegenden Verss. wie Eiweiß u. Gelatine: sie wandert in sauren Lsgg. zur Kathode, in alkal. zur Anode, in neutralen gar nicht.

Frühere Befunde über das Glykogen (HARDY), die anders sind, können durch Verunreinigungen mit Salzen getrübt sein. Der Einfluß von Elektrolyten auf reines Glykogen bleibt zu untersuchen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 18. II. 87 bis 90. 15/8.\* Neapel. Inst. f. exper. Physiol. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

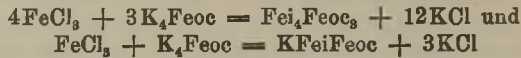
**H. Herchfinkel**, *Die Zersetzung der Kohlensäure durch die ultravioletten Lichtstrahlen*. (Vgl. H. THIELE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4914; C. 1908. I. 508.) Trockene Kohlensäure zersetzt sich, in einem zugeschmolzenen Kolben den ultravioletten Lichtstrahlen einer Quecksilberquarzlampe ausgesetzt, zum Teil in CO und O. Die Radiumemanation bewirkt die gleiche Zers. (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 395—96. [9/8.\*]) DÜSTERBEHN.

**Erich Müller** und **Theophil Stanisch**, *Berlinerblau und Turnbullsblau II*. Die Vff. geben zunächst noch einige Erklärungen zu der kürzlich veröffentlichten Erwiderung von K. A. HOFMANN (S. 1322). Während sich die Angaben HOFMANNs auf die bei Luftzutritt oxydierten Präparate beziehen, wollen die Vff. die Konstitution der primär entstehenden blauen Verbb. ergründen. Die Vff. haben vier neue Versuchsreihen angestellt, u. zwar zwei mit neutralen, zwei mit 0,1-n., sauren Lsgg., und zwar in der Weise, daß die Mischung stets 10 ccm betrug, während das Verhältnis  $\text{FeCl}_3 : \text{K}_4\text{Feoc}_3$  bzw.  $\text{FeCl}_2 : \text{K}_3\text{Feic}$  zwischen 9 : 1 und 1 : 9 wechselte. Die Resultate sind im Original in Tabellen und Kurven wiedergegeben. Für die Rk. zwischen Ferrichlorid u. Ferrocyanid (*Berlinerblau*) ergibt sich folgendes: Solange  $\text{FeCl}_3 : \text{K}_4\text{Feoc}_3 > 1,33$  ist, fällt nach der Gleichung:

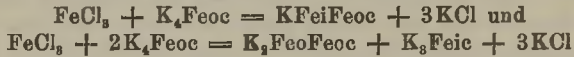


immer derselbe Körper  $\text{Fe}_4\text{Feoc}_3$ , während der Überschuß von  $\text{FeCl}_3$  in Lsg. bleibt.

Ist  $\text{FeCl}_2 : \text{K}_4\text{Feoc} < 1,33$  aber  $> 1$ , so bestehen die Ndd. aus Gemischen oder festen Lsgg. von  $\text{Fe}_4\text{Feoc}_3 + \text{KFeiFeoc}$ , indem die Rk.:



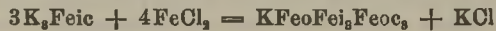
nebeneinander verlaufen, u. zwar erstere in abnehmendem, letztere in zunehmendem Grade, je mehr sich das Verhältnis  $\text{FeCl}_2 : \text{K}_4\text{Feoc}$  dem Wert 1 nähert. Die Lsgg. dieses Gebiets enthalten kein Eisen. Wird  $\text{FeCl}_2 : \text{K}_4\text{Feoc} < 1$ , so fallen Gemische oder feste Lsgg. von  $\text{KFeiFeoc} + \text{K}_3\text{FeoFeoc}$  aus, indem die Rkk.:



nebeneinander verlaufen, und zwar letztere in zunehmendem Grade, je kleiner das Verhältnis  $\text{FeCl}_2 : \text{K}_4\text{Feoc}$  wird. Die Lsgg. dieses Gebiets enthalten  $\text{Feoc}'''' + \text{Feic}'''$ . Für die Rkk. zwischen Ferrochlorid und Ferricyanid (Turnbullsblau) gilt folgendes. Ist das Verhältnis  $\text{FeCl}_2 : \text{K}_3\text{Feic} > 1,33$ , so fällt als Niederschlag  $\text{KFeoFei}_3\text{Feoc}_3$  nach der Gleichung:



während  $\text{FeCl}_2$  in Lsg. bleibt. Ist  $\text{FeCl}_2 : \text{K}_3\text{Feic} < 1,33$  aber  $> 1$ , so fallen Gemische oder feste Lsgg. von  $\text{KFeoFei}_3\text{Feoc}_3 + \text{KFeiFeoc}$ , während die Lsgg. eisenfrei sind, indem bei abnehmendem Verhältnis  $\text{FeCl}_2 : \text{K}_3\text{Feic}$  die Rk.:



abnimmt, die Rk.:  $\text{K}_3\text{Feic} + \text{FeCl}_2 = \text{KFeiFeoc} + 2\text{KCl}$  aber zunimmt.

Ist  $\text{FeCl}_2 : \text{K}_3\text{Feic} < 1$ , so fällt nach der Gleichung:



als Nd. der einheitliche Körper  $\text{KFeiFeoc}$ , während der Überschuß von  $\text{K}_3\text{Feic}$  in Lsg. bleibt. Alles Nähere über diese Verss. muß im Original nachgesehen werden. Das Hauptergebnis ist, daß sämtliche als *Turnbullsblau* bezeichneten Körper Kalium als konstitutionellen Bestandteil enthalten, während die als *Berlinerblau* bezeichneten Ndd. nur dann Kaliumhaltig sind, wenn das Verhältnis  $\text{K}_4\text{Feoc} : \text{FeCl}_2 > \frac{3}{4}$  ist. Der einheitliche Körper  $\text{KFeiFeoc}$  fällt aus  $\text{FeCl}_2 + \text{K}_4\text{Feoc}$  nur dann, wenn das Molverhältnis genau 1 ist, aus  $\text{FeCl}_2 + \text{K}_3\text{Feic}$  dagegen immer, wenn das Molverhältnis  $\text{K}_3\text{Feic} : \text{FeCl}_2 > 1$  ist. Die Resultate mit 0,1-n., sauren Lsgg. stimmen mit denen in neutralen Lsgg. fast völlig überein.

In den Ndd. aus neutraler Lsg. wurden außerdem noch indirekte Kaliumbestimmungen gemacht, die mit den vorstehenden Ergebnissen übereinstimmen. Das Resultat ist also das folgende: *Unlösliches Berlinerblau*,  $\text{Fe}_4\text{Feoc}_3$ . Bildungsbedingung:  $\text{FeCl}_2 : \text{K}_4\text{Feoc} > 1,33$ . — *Lösliches Berlinerblau*: A)  $\text{Fe}_4\text{Feoc}_3 + \text{KFeiFeoc}$ . Bildungsbedingung:  $\text{FeCl}_2 : \text{K}_4\text{Feoc} < 1,33, > 1$ . B)  $\text{K}_3\text{FeoFeoc}_3 + \text{KFeiFeoc}$ . Bildungsbedingung:  $\text{FeCl}_2 : \text{K}_4\text{Feoc} < 1$ . — *Unlösliches Turnbullsblau*,  $\text{KFeoFei}_3\text{Feoc}_3$ . Bildungsbedingung:  $\text{FeCl}_2 : \text{K}_3\text{Feic} > 1,33$ . — *Lösliches Turnbullsblau*: A)  $\text{KFeoFei}_3\text{Feoc}_3 + \text{KFeiFeoc}$ . Bildungsbedingung:  $\text{FeCl}_2 : \text{K}_3\text{Feic} < 1,33, > 1$ . B)  $\text{KFeiFeoc}$ . Bildungsbedingung:  $\text{FeCl}_2 : \text{K}_3\text{Feic} < 1$ . Über den event. Wassergehalt der Ndd. sagen die vorliegenden Verss. nichts aus. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 80. 153—70. 2/8. [April.] Stuttgart.)

POSNER.

Erich Müller und W. Treadwell, *Über Ferroferrrocyanide*. Die bisher vorliegenden Angaben über *Ferroferrrocyanide* widersprechen sich vielfach. Zur Aufklärung dieser Widersprüche benutzen die Vff. ihre indirekte Untersuchungsmethode,



bei der die zu untersuchenden Verbb. nicht isoliert zu werden brauchen, und die daher für so leicht oxydable Körper besonders angebracht erscheint. Zur Bezeichnung der Verbb. dienen die bisherigen Abkürzungen:  $\text{Fe}^{\text{II}} = \text{Feo}$  u.  $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6 = \text{Feoc}$ . Die Verss. wurden unter Ausschluß von Luft angestellt. Die zahlenmäßigen Ergebnisse müssen in den Tabellen des Originals nachgesehen werden. Die allgemeinen Resultate sind die folgenden: Es gibt wahrscheinlich nur die folgenden drei *Ferroferrocyanide*:  $\text{K}_2\text{FeoFeoc}_3$ ,  $\text{K}_4\text{Feo}_4\text{Feoc}_3$  und  $\text{Feo}_2\text{Feoc}$ , deren Löslichkeit in dieser Reihenfolge steigt.  $\text{H}_2\text{FeoFeoc}$  (*Ferroferrocyanwasserstoff*) konnte nicht rein erhalten werden. Es entsteht wahrscheinlich nur als geringfügige Beimengung von  $\text{Feo}_2\text{Feoc}$  beim Mischen wss. Lsgg. von  $\text{FeCl}_2$  und *Ferrocyanwasserstoffsäure*. Erhitzt man wss. Lsgg. reiner Ferrocyanwasserstoffsäure bis zum Aufhören der Blausäureentw., so liefert 1 Feoc 4 HCN, und es entsteht das *Ferroferrocyanid*,  $\text{Feo}_2\text{Feoc}$ . Die Kaliumverbb. entstehen stets, wenn Ferroion und Ferrocyanion bei Ggw. von Kaliumionen zusammentreffen. Mischt man *Ferrocyankalium* mit großem Überschuß von Ferrochlorid, oder mischt man *Ferrocyanwasserstoffsäure* mit großem Überschuß von Ferrochlorid und hinreichenden Mengen KCl, so entsteht im wesentlichen das *Ferroferrocyanid*,  $\text{K}_4\text{Feo}_4\text{Feoc}_3$ . Mischt man Ferrochlorid mit einem großen Überschuß von Ferrocyankalium und event. noch Chlorkalium, oder erhitzt man Ferrocyankalium mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , so entsteht im wesentlichen das *Ferroferrocyanid*,  $\text{K}_2\text{FeoFeoc}$  (der sog. „*Blausäurerückstand*“). Bei mittleren Mischungsverhältnissen von Ferrochlorid und Ferrocyankalium ist der Nd. ein Gemisch von  $\text{K}_2\text{FeoFeoc}$  u.  $\text{K}_4\text{Feo}_4\text{Feoc}_3$ . Mischt man Ferrochlorid und Ferrocyanwasserstoffsäure bei Ggw. von sehr wenig Chlorkalium, so bilden sich vermutlich Gemische von  $\text{Feo}_2\text{Feoc}$  mit einem der Kaliumferroferrocyanide. Über den Wassergehalt der Verbb. geben die vorliegenden Verss. natürlich keinen Aufschluß. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 80. 170 bis 182. 2/8. [30/3.] Stuttgart.)

POSNER.

Otto N. Witt, *Über die Diazotierung schwach basischer, schwer löslicher, primärer Amine und einige damit zusammenhängende Vorgänge*. Während die Diazotierung bei primären Aminen von ausgesprochen basischen Eigenschaften in s., wss. Lsg. mittels der theoretischen Menge  $\text{NaNO}_2$  glatt und quantitativ verläuft, wird sie in dem Maße schwieriger, in welchem durch Einführung saurer Gruppen in den Benzolkern der basische Charakter solcher Amine schwindet und demgemäß die hydrolytische Dissoziationsfähigkeit ihrer Salze zunimmt. p-Nitroanilin z. B. erfordert zur glatten Diazotierung schon erhebliche Säureüberschüsse oder Zusatz von Lösungsmitteln, welche die dissoziierende Wrkg. des W. herabsetzen. In der Lsg. befindliche, durch Dissoziation frei gewordene Aminbase entzieht der Diazotierung auch bei Ggw. eines Überschusses an  $\text{HNO}_2$ . Noch schwieriger als bei p-Nitroanilin ist die Diazotierung bei Primärbasen, deren Salze schon durch ganz geringe Wassermengen völlig hydrolysiert werden, z. B. bei Dinitroanilin. Die bei derartigen Aminen angewandte Diazotierung in stark schwefelsaurer Lsg. ist deshalb unvollkommen, weil bei ihr verschiedene Vorgänge sich entgegenarbeiten. Die Schwefelsäure muß, um einen erheblich lösenden Einfluß auf die in Betracht kommenden wl. Amine zu besitzen, möglichst konz. sein, andererseits vereinigt sich eine mehr als 65%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit der aus Nitriten freiwerdenden  $\text{HNO}_2$  zu Nitrosylsulfat, das in schwefelsaurer Lsg. nicht diazotierend wirkt. Das Lösungsvermögen einer weniger als 60–65%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  enthaltenden S. ist aber für einzelne der in Betracht kommenden Basen schon ein Minimum.

Vf. hat beobachtet, daß sich fast alle hier in Betracht kommenden Basen in konz. Salpetersäure (D. 1,48 und darüber) viel besser lösen als in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; manche erfordern selbst bei 0° nur wenig mehr als ihr eigenes Gewicht  $\text{HNO}_3$  zur Lsg. Konz.  $\text{HNO}_3$  ist aber auch ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für  $\text{HNO}_2$  oder

das aus ihr entstehende Nitrosylnitrat oder Stickstoffperoxyd. Dieses wird in seiner diazotierenden Wrkg. auf primäre Amine durch freie  $\text{HNO}_3$  nicht behindert, infolgedessen lassen sich solche Basen in konz., salpetersaurer Lsg. glatt mit der theoretischen Menge  $\text{HNO}_3$  diazotieren. In konz.  $\text{HNO}_3$  wird sogar *Nitrosylsulfat* zu einem sehr präzise arbeitenden Diazotierungsmittel, weil es in  $\text{HNO}_3$  vermutlich ganz oder teilweise in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u.  $\text{HNO}_3$  zerfällt. — Nebenrkk. durch direkte Einw. von  $\text{HNO}_3$  auf die Amine finden in den seltensten Fällen statt, da fast immer die Diazotierung die rascheste der möglichen Rkk. ist und regelmäßig schon beendet ist, bevor die anderen Zeit haben, einzusetzen; andererseits sind die Diazoniumnitrate fast aller Aminbasen unempfindlich gegen konz.  $\text{HNO}_3$ . Letztere übt sogar eine Schutzwrg. auf Diazoniumverb. aus, so daß man solche Lsgg. ohne Zers. monatelang stehen oder kurze Zeit auf  $60\text{--}70^\circ$  erwärmen kann.

Zur Diazotierung in konz.  $\text{HNO}_3$  eignet sich Eintragen von getrocknetem  $\text{NaNO}_2$  nicht, weil dieses Salz zu stürmisch zers. wird. Am zweckmäßigsten ist es, genau die erforderliche Menge des als Lösungsmittel benutzten  $\text{HNO}_3$  durch geeignete Reduktionsmittel zu  $\text{HNO}_2$  zu reduzieren, welche in dem Maße, in welchem sie sich bildet, ihre Wrkg. ausübt. Von feingepulverten Metallen sind die meisten nicht anwendbar, weil sie von sehr konz.  $\text{HNO}_3$  nur sehr langsam angegriffen werden, z. B. Fe, Cu und Al. Zink ist als Feilicht verwendbar, während Zinkstaub fast explosionsartig wirkt und wegen seines wechselnden ZnO-Gehaltes sich nicht genau dosieren läßt.  $\text{As}_2\text{O}_3$  wird von sehr konz.  $\text{HNO}_3$  in der Kälte gar nicht angegriffen. — Ein in jeder Hinsicht empfehlenswertes Reduktionsmittel für  $\text{HNO}_3$  ist die *schwefelige Säure*. Man kann z. B.  $\text{SO}_2$ -Gas in die zur Verarbeitung einer bestimmten Aminmenge abgewogene Salpetersäure bis zur berechneten Gewichtszunahme einleiten, wobei in der Kälte völlige Absorption erfolgt. Noch bequemer ist die Verwendung des im Handel als „*Kaliummetabisulfid*“ erhältlichen, krystallwasserfreien, nicht hygroskopischen *Kaliumpyrosulfits*, das sich in konz.  $\text{HNO}_3$  ruhig löst u. dabei nach der Gleichung:  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5 + 2\text{HNO}_3 = \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7 + 2\text{HNO}_2$  in Pyrosulfat übergeht. Zweckmäßig mahlt man die zu diazotierenden Basen mit der erforderlichen Menge Pyrosulfid zu einem homogenen Pulver zusammen u. trägt dieses portionenweise unter Kühlung, die jedoch nicht unbedingt erforderlich ist, in die konz.  $\text{HNO}_3$  ein. Zur Verdünnung des Reaktionsgemisches verwendet man am besten gehacktes Eis, das mit  $\text{HNO}_3$  ein Kältegemisch bildet.

Auf diese Weise läßt sich z. B. *Dinitroanilin* bequem und quantitativ diazotieren, ohne daß eine Spur Pikramid oder Pikrinsäure entsteht (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3090; C. 1908. II. 1584). — Dasselbe ist bei *2,6-Dichlor-4-nitroanilin* der Fall. Die entstehende Diazoverb. läßt sich in der salpetersauren Lsg. monatelang unzers. aufbewahren, obgleich sie in wss. Lsg. so zersetzlich ist, daß sich in dieser schon nach kurzer Zeit, besonders rasch bei Zusatz von Natriumacetat, das Auftreten von HCl und damit der Ersatz eines Cl-Atoms durch OH bemerkbar macht. Versetzt man eine wss. Lsg. der Diazoverb. mit Kupfersulfatlsg. und etwas mehr als der theoretischen Menge A., so entsteht beim Erwärmen auf dem Wasserbad glatt symm. (1,3,5)-*Dichlornitrobenzol*, während der A. in Aldehyd übergeht. Mit  $\beta$ -Naphthol etc. reagiert die Diazoniumverb. sehr leicht und schon in stark saurer Lsg., ohne daß ein Zusatz von Natriumacetat etc. notwendig wäre. Der Azofarbstoff mit  $\beta$ -Naphthol, ein völlig unl., scharlachroter Nd., ist aus h. Anilin krystallisierbar.

Hochkonz.  $\text{HNO}_3$  reagiert schon für sich allein heftig mit Dichlornitroanilin, doch tritt diese Rk. wegen ihres langsamen Verlaufes bei der Diazotierung nicht n. Erscheinung. Löst man gepulvertes Dichlornitroanilin bei  $-15$  bis  $-20^\circ$  in einer von niederen Stickstoffoxyden möglichst befreiten  $\text{HNO}_3$  (D. 1,52), so fällt nach kurzer Zeit *Dichlor-p-nitrophenylnitramin*,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_1\text{N}_2\text{Cl}_2$ , in schimmernden, weißen

Krystallen aus. Man läßt noch 1—1½ Stde. im Kältegemisch stehen, saugt auf Glaswolle ab und wäscht mit  $\text{HNO}_3$  1,4, dann mit W. Ausbeute ca. 90% der Theorie. Die Verb. hat s. Eigenschaften, rötet Lackmus energisch und bildet mit Basen krystallisierbare Salze. F.  $120^\circ$  unter Gelbfärbung und Gasentw. Verpufft bei trockenem Erhitzen lebhaft unter Flammerscheinung, scheint aber durch Stoß und Schlag nicht zu explodieren. Sl. in A. und Ä., zwl. in Lg. Gibt mit Diazoniumbasen unl. Ndd., auch bei Ggw. von freier Mineralsäure; eine derartige Verb. entsteht wegen des  $\text{HNO}_3$ -Gehaltes der  $\text{HNO}_3$  bei der Darst., haftet dem Nitramin hartnäckig an und macht es zersetzlich. Zur Reindarst. erwärmt man mit Sodalg. und salzt das Na-Salz mit NaCl-Lsg. aus.  $\text{Na}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_2\text{Cl}_2$ , weiße, beständige Krystalle (aus absol. A.), fast unl. in NaCl-Lsg. Krystallisiert aus W., worin es blaßgelb l. ist, mit  $2\text{H}_2\text{O}$ , das bei  $105^\circ$  entweicht. Dichlornitrophenylnitramin dürfte in freiem Zustand die Konstitution einer Pseudosäure besitzen u. sich erst bei Ggw. von W. in eine wirkliche S. umlagern. Fast alle seine Metallsalze sind sl., auch die der Schwermetalle und der Metalle der Cerit- und Yteritgruppe; dagegen ist Thoriumsalz unl. Auch die meisten organischen Basen liefern ll. Salze; das Pyridinsalz ist ll. in h. W. und scheidet sich beim Erkalten in Krystallen ab. Reduktion zu einem Hydrazin gelang nicht; so weit die benutzten Reduktionsmittel wirken, entsteht symm. Dichlor-p-phenyldiamin. Das Nitramin ist diazotierbar. — Daß bei der obigen Diazotierungsmethode primär Nitramine entstehen, ist nicht wahrscheinlich, sonst müßte das zur B. eines Nitramins befähigte Pikramid über dieses hinweg in ein Trinitrophenyldiazoniumnitrat überführbar sein, was aber nicht gelang. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 2953—61. 25/9. [25/1.\*] Berlin. Techn.-chem. Lab. d. Techn. Hochsch.) HÖHN.

Gilbert T. Morgan und Frances M. G. Micklethwait, *Organische Derivate des Arsens*. Teil II. *Triaminotriphenylarsinoxyd und Tricamphorylarsinsäure*. Fügt man unter völligem Ausschluß von W. eine Lsg. von 150 g *Arsenrichlorid* in 250 g Bzl. (oder Toluol) zu einem Gemisch von 750 g *Anilin* und 250 g Bzl., so entsteht zunächst die von ANSCHÜTZ (LIEBIGS Ann. 261. 284) beschriebene Additionsverb. als krystallinischer Nd., dessen Menge sich bei 50-stdg. Kochen langsam vermindert; nach 3—8-wöchentlichem Stehen isoliert man die Prodd. der Rk., indem man mit Soda alkal. macht, das Anilin mit Dampf abtreibt u. das bleibende Harz (22—25 g) in Bzl. löst. Hieraus scheidet sich zuerst eine Verb.  $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{As}$  ab, farblose Nadeln aus Bzl., F.  $189^\circ$ , deren Chlorhydrat nur wl. in W. ist; als Konstitutionsformeln dieser Verb. kommen vielleicht  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{As}(\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}_2)_2$  u.  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{As}(\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}_2$  in Betracht; ihr *Dibenzoylderivat* bildet farblose Tafeln, F.  $221$ — $222^\circ$ . — Aus ihrer Mutterlauge erhält man *Triaminotriphenylarsinoxyd*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{ON}_6\text{As} = \text{OAs}(\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}_2)_3$ , zähe, erhärtende M. aus A. durch Ä. gefällt, erweicht bei  $60^\circ$  und zers. sich bei ca.  $108^\circ$ , hygroskopisch, sl. in Bzl., Chlf., ll. in A., unl. in PAe., Ä., ll. in HCl und durch  $\text{NH}_3$  wieder fällbar. Chlorhydrat,  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{ON}_6\text{As}\cdot 3\text{HCl}$ , graue, amorphe M., sl. in W. Chloroplatinat,  $(\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{ON}_6\text{As})_2\cdot(\text{H}_2\text{PtCl}_6)_3$ , gelb, amorph, wl. in W., unl. in HCl. — *Tribenzoylamino-triphenylarsinoxyd*,  $\text{C}_{29}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{N}_6\text{As} = \text{OAs}(\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_3$ , nach SCHOTTEN-BAUMANN dargestellt, hellbraunes Pulver aus Bzl. durch PAe. gefällt, F.  $130$ — $140^\circ$ , wird an der Luft zähflüssig. — *Triacetylamino-triphenylarsinoxyd*,  $\text{C}_{34}\text{H}_{34}\text{O}_4\text{N}_6\text{As}$ , aus der in W. suspendierten Base u. Essigsäureanhydrid, graues Pulver aus Bzl. gefällt, wird bei  $120^\circ$  dunkel und zers. sich bei  $140$ — $150^\circ$ .

*Tricamphorylarsinsäure* ist ein in Bzl. sl. Nebenprod. der in Teil I (Journ. Chem. Soc. London 93. 2144; C. 1909. I. 532) beschriebenen Dicumylarsinsäure;  $\text{C}_{30}\text{H}_{47}\text{O}_7\text{As} = (\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O})_3\text{As}(\text{OH})_2$ , braune, amorphe M., erweicht bei  $110^\circ$ , schm. bei ca.  $130^\circ$ , sl. in Bzl., A., Eg.; wird bei  $130$ — $140^\circ$  durch was. NaOH in

Campher und Arsensäure gespalten; das Na-Salz ist sl. in W.;  $\text{Ag}_2 \cdot \text{C}_{80}\text{H}_{45}\text{O}_5\text{As}$ , grauweißer Nd. (Journ. Chem. Soc. London 95. 1473—77. Sept. London. South Kensington. Royal College of Science.) FRANZ.

J. Pollak und J. Carniol, *Über Trithiophloroglucin*. (Vorläufige Mitteilung.) Symm. Benzoltrisulfocchlorid gibt mit Sn und HCl 80—90% der Theorie an *Trithiophloroglucin*,  $\text{C}_6\text{H}_2\text{S}_3$ ; weiße, eigenartig riechende Flocken, F. 56—58°; ll. in Alkalien, Ä. und  $\text{CS}_2$ , sehr leicht oxydabel, verwandelt sich bei längerem Stehen in alkal. Lsg. in polymere Sulfide; gibt mit Bleiacetat einen orangefarbenen Nd. — *Triacetylverb.*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{S}_3$ ; es wird zunächst mit Zinkstaub und Eg. und erst hierauf mit Essigsäureanhydrid und Na-Acetat gekocht; weiße Nadeln (aus A.), F. 73—74°. — *Trimethyläther*,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{S}_3$ ; entsteht in äth. Lsg. mit Diazomethan, in alkal. Lsg. mit  $\text{CH}_3\text{J}$ ; feine Nadeln (aus A.), F. 66—68°. — Auch Trithiomethylphloroglucin wurde erhalten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3252—53. 25/9. [9/8.] I. Chem. Univ.-Lab. Wien.) BLOCH.

Arthur James Ewins, *Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die Methylenäther von Brenzcatechinderivaten*. Teil V. *Derivate des Protocatechualkohols und des Protocatechusäurenitrils*. (Teil IV: BARGER, EWINS, Journ. Chem. Soc. London 95. 552; C. 1909. I. 1927.) Während Piperonylalkohol durch  $\text{PCl}_5$ , entweder verharzt oder unter geeigneten Bedingungen zu einem Dihydroanthracenderivat kondensiert wird, kann das entsprechende Chlorid, das 3,4-Methylenedioxybenzylchlorid, in normaler Weise in 3,4-Dichlormethylenedioxybenzylchlorid umgewandelt werden; es gelang aber nicht, hieraus den Protocatechualkohol in reiner Form zu gewinnen. In dem 3,4-Methylenedioxymandelsäureamid erweist sich die  $\text{CH}_2$ -Gruppe als sehr beständig gegen  $\text{PCl}_5$ , da man bei Einw. von Ameisensäure auf das Prod. der Rk. 3,4-Methylenedioxyphenylglyoxylsäurenitril erhält; andererseits konnte aber Piperonylsäurenitril zum Protocatechusäurenitril abgebaut werden.

Experimentelles. 20 g 3,4-Methylenedioxybenzylchlorid (DECKER, KOCH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 1739; C. 1905. I. 1651),  $\text{Kp}_{1,4}$  134—135°, liefern bei 4-stdg. Erhitzen mit 49 g  $\text{PCl}_5$  auf 110° 3,4-Dichlormethylenedioxybenzylchlorid,  $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2\text{Cl}_2 = \text{CCl}_2 \langle (\text{O})_2 \rangle \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Cl}$ , fl.,  $\text{Kp}_{1,16}$  154—156°. — Nach lebhafter Rk. mit k. Ameisensäure scheidet sich 3,4-Carbonyldioxybenzylchlorid,  $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2\text{Cl} = \text{CO} \langle (\text{O})_2 \rangle \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ , ab, Nadeln aus PAe., F. 57°. — Kocht man dieses cyclische Carbonat in wss. Aceton mit gepulvertem Marmor, so entsteht wahrscheinlich Protocatechualkohol,  $(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ , doch konnte das in W., Ä., A., Aceton sl., in Bzl., Toluol, Xylol, PAe. unl. Material nicht umkrystallisiert werden; gibt mit  $\text{FeCl}_3$  eine Grünfärbung; krystallisierte Benzoyl- oder Acetyl-derivate wurden nicht erhalten. — 2,3,6,7-(1,2,5,6)-Dimethylentetraoxydihydroanthracen,  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4 = \text{CH}_2 \langle (\text{O})_2 \rangle \text{C}_6\text{H}_2 \langle (\text{CH}_3)_2 \rangle \text{C}_6\text{H}_2 \langle (\text{O})_2 \rangle \text{CH}_2$ , aus Piperonylalkohol in Chlf. bei Einw. von 1 Mol.  $\text{PCl}_5$  oder aus 3,4-Methylenedioxybenzylchlorid und  $\text{POCl}_3$  oder in geringer Menge neben 3,4-Methylenedioxybenzylchlorid beim Einleiten von HCl in die äth. Lsg. von Piperonylalkohol, weiße Nadeln aus Nitrobenzol, die bis 360° nicht schm.; sublimiert unter 20 mm fast ohne Zers.; wl. in Nitrobenzol, swl. in Eg., fast unl. in anderen Fl.; beim Nitrieren in Eg. erhält man gelbe Prismen aus Eg., F. 217°, die annähernd die Zus. des Dinitroderivats,  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4(\text{NO}_2)_2$ , haben.

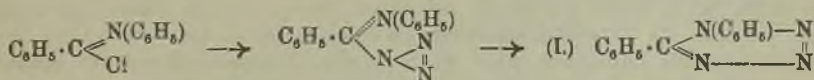
Bei 4-stdg. Erhitzen von 3,4-Methylenedioxymandelsäureamid mit 4 Mol.  $\text{PCl}_5$  auf 150—160° entsteht ein Prod.,  $\text{Kp}_8$  150°, das beim Kochen mit Ameisensäure unter HCl-Entw. 3,4-Methylenedioxyphenylglyoxylsäurenitril,  $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2\text{N} = \text{CH}_2 \langle (\text{O})_2 \rangle \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CN}$ , Krystalle aus PAe., F. 96—97°, liefert; das Nitril geht beim Kochen mit W. in Piperonylsäure über. — Piperonylsäurenitril (aus Piperonaloxim beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid) liefert beim 5-stdg. Kochen mit 2 Mol.  $\text{PCl}_5$  in

Toluol *3,4-Dichlormethylendioxybenzonnitril*,  $C_8H_8O_2NCl_2 = CCl_2 \langle (O)_2 \rangle C_6H_3 \cdot CN$ , Krystalle, F. 76–77°, Kp.<sub>16</sub> 155–156°, das durch k. Ameisensäure in *3,4-Carbonyldioxybenzonnitril*,  $C_8H_8O_2N = CO \langle (O)_2 \rangle C_6H_3 \cdot CN$ , Prismen aus Bzl., F. 112°, übergeführt wird. Letzteres gibt beim Kochen mit W. *3,4-Dioxybenzonnitril* (Protocatechusäurenitril),  $C_7H_6O_2N = (HO)_2C_6H_3 \cdot CN$ , Nadeln aus W., F. 152°; gibt mit  $FeCl_3$  die Brenzcatechinkr.; das *Dibenzoylderivat* krystallisiert in langen Fasern aus A., F. 131°. (Journ. Chem. Soc. London 95. 1482–88. Sept. London. Herne Hill. The Wellcome Physiological Research Lab.)

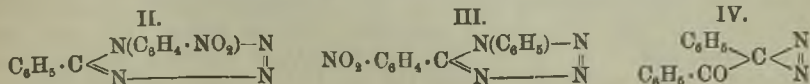
FRANZ.

G. Schroeter, *Über Umlagerungen*. (Forts. von S. 352; vgl. auch R. STOERMER, S. 1330.). — I. Die HOFMANN-CURTIUSSCHE Umlagerung. Zur *Darst. der Isocyanate aus den Säureaziden* braucht man die letzteren nicht zu isolieren; es genügt, die Säurechloride mit technischem Natriumazid in indifferenten Solvenzien zu verrühren und bis zur Beendigung der N-Entw. zu erwärmen, wobei man den Verlauf des Prozesses vorteilhaft in dem vom Vf. beschriebenen App. verfolgt. Die Ausbeuten kamen den theoretischen meist sehr nahe. — *Methylisocyanat*,  $CH_3 \cdot N : CO$ , wurde aus Na-Azid u. Acetylchlorid in Amyläther bei 60–70° dargestellt; Kp. 42 bis 43°. — *Chloromethylisocyanat*,  $CH_2Cl \cdot N : CO$ , aus Chloracetylchlorid und  $NaN_3$  in Amyläther von 60–70°; Kp. 80–81°; riecht gleichzeitig nach Isocyanat, Formaldehyd u. Chloreyan. — *Trichloracetylchlorid* reagiert mit Na-Azid nur sehr träge. — *n-Hexylisocyanat*,  $C_6H_{13} \cdot N : CO$ , aus Önanthsäurechlorid und Na-Azid in Bzl.; Kp. 163–164°. — *n-Heptadecylisocyanat*,  $C_{17}H_{35} \cdot N : CO$ , aus Stearinsäurechlorid und  $NaN_3$  in Bzl.; Kp.<sub>17</sub> 208–209°. — *Phenylisocyanat* kann man direkt aus Benzoylchlorid und  $NaN_3$  gewinnen, doch vollzieht sich die Umsetzung etwas langsamer als bei den bisher genannten Acylchloriden.

II. Die BECKMANNSCHE Umlagerung. Bei der *Rk. zwischen Ketonchloriden und Metallaziden* entstehen *Diazide der Ketone*, die beim Erwärmen in indifferenten Solvenzien in Stickstoff und *Diaryltetrazole* zerfallen. Den Nachweis, daß das so aus *Benzophenonchlorid* darstellbare *Diphenyltetrazol* die Formel I. besitzt, hat Vf. mit Mutschmann jetzt durch Synthese dieser Verb. aus *Benzenyphenylimidchlorid* und Na-Azid in Amyläther erbracht:



Für die Bereitung der Verb. aus  $(C_6H_5)_2CCl_2$  ist die früher empfohlene Anwendung von Silberazid nicht notwendig; erhitzt man das Chlorid mit Na-Azid in Amyläther im  $CO_2$ -Strom auf 140–160°, so erreicht die Ausbeute ebenfalls 80% der Theorie. — *p-Nitrobenzophenon* stellt man bequem aus *p-Nitrobenzoesäure* her, indem man das Umsetzungsprod. derselben mit  $PCl_5$  in Bzl. I. und mit  $AlCl_3$  erwärmt. Ausbeute an aus Eg. umgel. bei 138° schm. Keton 75% der Theorie. Zur Überführung in sein *Chlorid* wird das Keton mit  $PCl_5$  bei 140–150° digeriert und das Prod. dann aus PAe. + wenig Bzl. umkrystallisiert; F. 53–54°. — Das *p-Nitrobenzophenonchlorid*,  $C_6H_5 \cdot CCl_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ , reagiert mit  $NaN_3$  in Amyläther nur sehr langsam, so daß man hier besser mit  $AgN_3$  arbeitet. Beim Erwärmen der amyliätherischen Lsg. des *p-Nitrobenzophenondiazids* entweicht  $N_2$ , u. man gewinnt ein *Phenyl-p nitrophenyltetrazol* in gelblichen, stark glänzenden Blättchen vom F. 177–178°, welchem Formel II. oder III. zukommen kann.



III. Die Benzilsäureumlagerung. Das *Azibenzil* (IV.) zerfällt beim Erwärmen in Bzl. auf 60° in N<sub>2</sub> u. *Diphenylketen*; um die Geschwindigkeit dieser Rk. beurteilen zu lernen, hat Vf. mit Wachendorff das Azibenzil mit *Alkoholen* auf 40—60° erwärmt, wobei etwa 70% *Ester der Diphenyllessigsäure* u. 30% *Benzoinäther* erhalten wurden. Der Rest (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CO)C< lagert sich demgemäß mit meßbarer Geschwindigkeit in *Diphenylketen*, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>C:CO, um, so daß ein Teil des Alkohols Zeit findet, sich an die freien Valenzen des Phenylbenzoylmethylens unter B. von Benzoinäthern, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CO)CH·OR, zu addieren, während die Hauptmenge des Alkohols erst vom *Diphenylketen* aufgenommen wird, wobei dann der *Diphenyllessigester*, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>CH·CO·OR, entsteht. — Mit *Methylalkohol* reagiert das *Azibenzol* im CO<sub>2</sub>-Strom bei etwa 50°; der *Diphenyllessigsäuremethylester* schm. bei 58,5°, der *Benzoïnemethyläther* nach mehrfachem Umlösen aus Lg. bei 48,5°. — Mit *Äthylalkohol* wurden analog der *Diphenyllessigsäureäthylester* vom F. 57,5° und der bei 59° schm. *Benzoïnäthyläther* erhalten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3356 bis 3362. 25/9. [Juli.] Bonn. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

James Charles Philip und Frederick Basil Garner, *Einfluß verschiedener Natriumsalze auf die Löslichkeit wenig löslicher Säuren*. Teil II. (Teil I.: Journ. Chem. Soc. London 87. 987; C. 1905. II. 673.) Weitere Verss. bestätigen den Satz, daß der *Einfluß eines Alkalisalzes auf die Löslichkeit einer wl. Säure* umso größer ist, je schwächer die Säure des Salzes ist. Wenn von zwei wl. SS. die schwächere leichter l. ist als die andere, dann wird die Löslichkeit der stärkeren S. durch irgend ein anwesendes Natrium Salz mehr als die der anderen erhöht, so daß bei nicht zu großer Löslichkeitsdifferenz der beiden SS. die Kurven aus Löslichkeit der SS. und Konzentration des Alkalisalzes sich schneiden. Die experimentellen Daten stimmen bei kleinen Salzkonzentrationen mit den nach der Gleichung von NOYES:  $x^3 + r x^2 - (rn + k_a)x - k_a r = 0$  berechneten überein. Ermittelt man in der von NOYES (vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 27. 442; C. 99. I. 8) angegebenen Weise innerhalb der zu beachtenden Grenzen den Wert von  $x$  in dieser Gleichung, so kann man die Löslichkeit einer wl. S. in einer Lsg. eines Na-Salzes von der Konzentration  $n$  vorausberechnen, wenn man die Löslichkeit der S. in W. und die Dissoziationskonstanten der S. selbst und der S. des Salzes kennt, woraus durch Umkehrung folgt, daß man die *Dissoziationskonstante einer schwachen S.* aus dem Einfluß ihres Na-Salzes auf die Löslichkeit einer wl. S., deren Dissoziationskonstante bekannt ist, berechnen kann. Bei der großen Empfindlichkeit der Konstanten gegen experimentelle Fehler in der Best. der Löslichkeit kommt man aber nur zu angenäherten Werten.

Bei 25° beträgt die Konzentration der gesättigten, wss. Lsg. in g-Mol. per l für *Benzoessäure*, 0,0277; *Salicylsäure*, 0,0164; *m-Nitrobenzoessäure*, 0,0205; *o-Chlorbenzoessäure*, 0,0136; *3,5-Dinitrobenzoessäure*, 0,0062; *2,4-Dinitrophenol*, 0,0027. Wegen der Löslichkeit dieser SS. in Lsgg. von Natriumacetat, Natriumformiat, Natriummonochloracetat, Natriumsuccinat und Kaliumformiat sei auf das Original verwiesen. (Journ. Chem. Soc. London 95. 1466—73. September. London. South Kensington. Royal College of Science.) FRANZ.

Victor Villiger, *Über Dichlorphthalsäuren und Dichloranthranilsäuren*. Über die bei der Chlorierung der Phthalsäure entstehenden SS. ist bisher nichts bekannt. Die Chlorierung wurde nach dem von JUVALTA (DRP. 50177) angegebenen Verf. durch Behandeln einer Lsg. von Phthalsäureanhydrid in rauchender H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit Cl in Ggw. von etwas J ausgeführt. Da bei diesem Verf., das nach der Gleichung: C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>3</sub> + 4Cl + 2SO<sub>3</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 2ClSO<sub>2</sub>H verläuft, keine gasförmigen Prodd. entweichen, so läßt sich der Chlorierungsprozeß mit Hilfe der

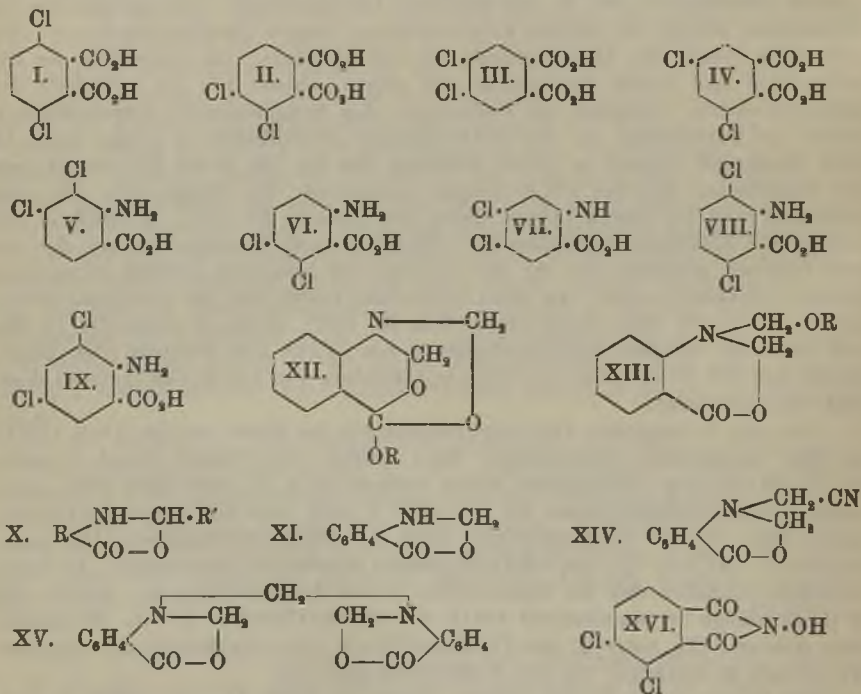
Wage verfolgen u. daher eine Überchlorierung vermeiden. Aus dem so erhaltenen Gemisch von Dichlorphthalsäuren ließen sich infolge der verschiedenen Löslichkeit ihrer Zn-Salze drei isomere Dichlorphthalsäuren isolieren. Das Hauptprod. bildete die *3,6-Dichlorphthalsäure* (I.), die von GRÄBE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **33**. 2019; C. 1900. II. 438) aus einer technischen, durch Oxydation von chloriertem Naphthalin gewonnenen Dichlorphthalsäure isoliert worden ist. Neben dieser S. findet sich in etwas geringerer Menge eine neue S., die als *3,4-Dichlorphthalsäure* (II.) anzusprechen ist, da ihre Hydroxylaminverb. mit Sodalsg. zwei *Dichloranthranilsäuren* (V. und VI.) liefert, von denen die eine bei der Abspaltung der Carboxylgruppe in 2,3-Dichloranilin, die andere in 3,4-Dichloranilin übergeht. Die dritte bei der Chlorierung entstehende Dichlorphthalsäure liefert beim Abbau eine einheitliche Dichloranthranilsäure, die sich, obwohl verschieden von der obigen 5,6-Dichloranthranilsäure (VI.), wie diese in 3,4-Dichloranilin überführen läßt u. demnach als *4,5-Dichloranthranilsäure* (VII.) aufzufassen ist. In diesem Chlorierungsprod. liegt daher die *4,5-Dichlorphthalsäure* (III.) vor. Zur Bestätigung der durch den Abbau gewonnenen Resultate wurden die Monochlorphthalsäuren nach dem Verf. von JUVALTA chloriert. Entsprechend den obigen Ergebnissen liefert die 3-Chlorphthalsäure nur 3,6- und 3,4-Dichlorphthalsäure, die 4-Chlorphthalsäure 3,4- u. 4,5-Dichlorsäure. Monochlorphthalsäuren sind nach dem Verf. von JUVALTA nicht darstellbar.

Die Dichlorphthalsäuren unterscheiden sich von der Phthalsäure durch ihre größere Löslichkeit in W., Ä. und ähnlichen Lösungsmitteln. Sie besitzen wie die Phthalsäure infolge der leichten Anhydridbildung keinen charakteristischen F. Am leichtesten erfolgt die Anhydrisierung bei der 3,6-Säure. Die Anhydride der Dichlorsäuren sind unzers. destillierbar und zeigen, ebenso wie die Anhydride der Monochlorsäuren, bezüglich der Siedetemp. eine bemerkenswerte Regelmäßigkeit, indem die Substitution des der COOH-Gruppe benachbarten H-Atoms durch Cl eine annähernd doppelt so große Erhöhung des Kp. (im Mittel 28°) bewirkt wie die Substitution des der CO<sub>2</sub>H-Gruppe entfernteren (im Mittel 14°). Die von CROSSLEY und LE SUEUR (Journ. Chem. Soc. London **81**. 1533; C. 1903. I. 140) dargestellte 3,5-Dichlorphthalsäure (IV.) weicht in ihren Eigenschaften von den der drei Isomeren erheblich ab; ihr darf die von den genannten Autoren angegebene Formel zuerkannt werden. Als nicht einheitliche Prodd. sind die 4,5-Dichlorphthalsäure von CLAUS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **18**. 1370; Journ. f. prakt. Ch. [2] **43**. 253. 582), die sirupöse Dichlorphthalsäure von CLAUS und SCHMIDT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **19**. 3175) u. die 3,6-Dichlorphthalsäure von LE ROYER (LIEBIGS Ann. **238**. 350) anzusehen.

Von den 6 möglichen Dichloranthranilsäuren ist bisher nur die 3,6-S. (VIII.) in ihrer Konstitution sichergestellt. Eine weitere von DORSCH (Journ. f. prakt. Ch. [2] **33**. 52) aus dichloriertem Isatin dargestellte S. (F. 223—224°) schm. nach wiederholtem Umkrystallisieren bei 231—232° u. geht beim Erhitzen in 2,4-Dichloranilin über; ihr ist die Konstitution einer *3,5-Dichloranthranilsäure* (IX.) zuzuschreiben. Die 3,4-, 5,6- und 4,5-Dichlorsäuren werden neu beschrieben. In ihrem Verhalten schließen sich die Dichlorverb. an die Anthranilsäure an, jedoch tritt in ihnen infolge der Anwesenheit des Cl der basische Charakter zurück. Sie spalten beim Erhitzen CO<sub>2</sub> unter B. von Dichloranilin ab. Die Leichtigkeit, mit der diese Bk. erfolgt, ist abhängig von der Konstitution der Verb.

Das in den DRP. 155628. 158090. 158346 (C. 1904. II. 1444; 1905. II. 416. 704) beschriebene, alkalinal. Kondensationsprod. von Anthranilsäure mit Formaldehyd gehört einer bisher unbekannt Gruppe neutraler, monomolekularer Kondensationsprodd. aus o-Aminosäuren und Aldehyden an. Ihnen kommt die allgemeine Konstitutionsformel X. zu. Für sie wird die Bezeichnung „...alide“ (vgl. WAL-

LACH, LIEBIGS Ann. 193. 35) vorgeschlagen, z. B. für die Verb. XI. „*Anthranilsäureformalid*“<sup>64</sup>. Diese Aldehydverb., besonders die des Formaldehyds, sind infolge ihrer Krystallisationsfähigkeit und leichten Spaltbarkeit für die Charakterisierung und Isolierung der chlorierten Anthranilsäuren sehr geeignet. Von Alkalien, bezw. Alkalicarbonaten oder -bicarbonaten werden sie in der Kälte nicht angegriffen, in der Wärme leicht in ihre Komponenten gespalten. Mit KCN geben in wss. Lsg. die  $\omega$ -Cyanmethylverb.  $R(CO_2H) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CN$ , mit Alkalibisulfid die  $\omega$ -Sulfosäuren  $R(CO_2H) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot O \cdot SO_3H$ . — Als „*Diformalide*“ werden Verb. bezeichnet, die 2 Mol. Formaldehyd auf 1 Mol. Anthranilsäure enthalten, sich aber sonst wie die Monoformalide verhalten. Sie sind bisher nur in Form ihrer *Alkyläther* isoliert worden, denen die Konstitution XII. oder XIII. zuzuschreiben ist. Die Diformalide können zweimal in der für die SCHIFFSchen Basen charakteristischen Weise reagieren; so liefert das Diformalid der Anthranilsäure mit 1 Mol. KCN das Nitril XIV., das mit einem zweiten Mol. KCN in das Dinitril  $C_6H_4(CO_2H) \cdot N(CH_2 \cdot CN)_2$  übergeht. Die Äther der Diformalide zeichnen sich durch große Beweglichkeit ihrer Alkylgruppen aus; so liefert z. B. der Methyläther einer solchen Verb. bereits beim Kochen mit A. den entsprechenden Äthyläther. — Unter gewissen Bedingungen wird aus Anthranilsäure u. Formaldehyd das Methylene-bis-anthranilsäureformalid (XV.) erhalten, das den Typus einer dritten Gruppe von Kondensationsprod. der beiden genannten Verb. bildet. In analoger Weise wie Formaldehyd reagieren auch Acetaldehyd und Benzaldehyd mit Anthranilsäuren.



In eine Lsg. von Phthalsäureanhydrid in rauchender  $H_2SO_4$  von 23% Anhydridgehalt wird in Ggw. von Jod unter sehr kräftigem Rühren Cl eingeleitet. Der Prozeß ist beendet, sobald die Gewichtszunahme der Aufnahme von 2 Mol. Cl entspricht. Die gebildete Chlorsulfosäure wird größtenteils abdestilliert und aus dem



Destillationsrückstand durch Mischen mit Eis die Dichlorphthalsäure in Form ihrer Anhydride als Krystallpulver gewonnen. Letztere werden durch Behandeln mit h. W. verseift. Die erhaltene Lsg. wird nach Entfernung noch vorhandener  $H_2SO_4$  mit  $Na_2CO_3$  neutralisiert, siedendheiß mit  $ZnCl_2$  gefällt u. der Zinknd. nach 1-stünd. Digerieren heiß abfiltriert. Das Filtrat der Zinkfällung wird mit  $CaCl_2$  versetzt und der Ca-Nd. heiß filtriert. — Der Zinksalzd., der das Gemisch der 3,4- u. 4,5-Dichlorphthalsäure enthält, wird in 25%ig.  $H_2SO_4$  gelöst. Aus der Lsg. krystallisiert bisweilen die 3,4-Dichlorsäure in fast reinem Zustande, meist aber ein Gemisch beider SS. aus. Durch Überführung der SS. in ihre Anhydride, Dest. der letzteren und Umkrystallisieren des Dest. aus Toluol wird das 4,5-Dichlorphthalsäureanhydrid rein erhalten. Aus den Toluolmutterlaugen wird die 3,4-Dichlorphthalsäure nach dem Abdestillieren des Toluols durch Verseifen des Rückstandes mit h. W. und Umkrystallisieren aus verd. HCl von noch vorhandener 4,5-Dichlorsäure getrennt. — Der Ca-Nd. besteht aus fast reinem 3,6-dichlorphthalsäuren Ca, aus dem das Anhydrid durch Zers. mit HCl, Ausäthern, Überführung in das Anhydrid, Dest. und Umkrystallisieren aus sd. Xylol gewonnen wird.

3,6-Dichlorphthalsäure (I.). Hydroxylaminverb. Nadeln aus Holzgeist, F. 253 bis 258°. — Anhydrid. Kp. 339°. — 3,6-Dichloranthranilsäure (VIII.), aus Dichlorphthalimid nach den Angaben von GRÄBE mittels  $NaClO$  an Stelle von  $NaBrO$  dargestellt. Nadeln aus Eg. u. wenig W., F. 151—153°; geht beim Erhitzen in 2,5-Dichloranilin über. — Ag-Salz. Nadeln, wl. — Das  $NH_4$ -Salz gibt mit  $CuSO_4$  ein grünes, kleisteriges Cu-Salz, das auch beim Erwärmen nicht fest wird. (Charakteristischer Unterschied von den Isomeren.) — 3,6-Dichloranthranilsäureformalid,  $C_8H_5O_2NCl_2$  (Formel entsprechend XI). Beim Kochen von 3,6-Dichloranthranilsäure in Methylalkohol mit einer 30%ig. Formaldehydsg. Nadeln aus Methylalkohol, F. 159—161°, fast unl. in W., wl. in Methylalkohol, Eg., Bzl.; zerfällt mit h. Soda oder NaOH in seine Komponenten. — Das Formalid gibt mit KCN-Lsg. in der Kälte das Mononitril der 3,6-Dichlorphenylglycin-2-carbonsäure,  $C_8H_4Cl_2(CO_2H) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CN$ ; Nadeln aus Bzl., F. 120—123°. — Beim Kochen mit NaOH geht das Nitril in die entsprechende Dicarbonsäure über; Nadeln aus W., F. 155—160° unter Zers.

Die 3,4-Dichlorphthalsäure (II.) wird in reinem Zustande aus ihrer Hydroxylaminverb. (s. u.) durch Kochen mit ca. 10%ig. HCl erhalten. Rechteckige Tafeln aus W., ll. in W. und Ä., schm., bezw. zers. sich bei raschem Erhitzen bei ca. 195°; geht beim Erhitzen leicht in ihr Anhydrid über. — Ca-Salz. Schief abgeschnittene Prismen, wl. — Ba-Salz. Nadeln, wl. — Cu-Salz. Fast weißes Krystallpulver. — Anhydrid,  $C_8H_4O_2Cl_2$ . Aus der S. durch Erhitzen auf 220° gewonnen. Rhombische Tafeln aus h.  $CCl_4$ , F. 120—121°, Kp. 329°; l. in Chlf., Bzl., Toluol. — Gibt man zu einer wss. Lsg. von salzsaurem Hydroxylamin + Soda das rohe Anhydrid der 3,4-Dichlorphthalsäure, das bei der Zerlegung des Zinksalzes (s. o.) gewonnen wird, und erwärmt die zunächst auskrystallisierende Dichlorphthalhydroxamsäure mit der Lsg. auf ca. 60°, so erhält man das 3,4-Dichlorphthalhydroxylamin (XVI). Nadeln aus Holzgeist, F. 218—219°, zll. in k. Methylalkohol, Ä., wl. in Chlf. Gibt beim Erwärmen mit verd. Mineralsäuren 3,4-Dichlorphthalsäure und Hydroxylamin. — Übergießt man die Hydroxylaminverb. mit einer wss. Sodalsg. und erwärmt unter Zugabe von etwas A. zunächst auf dem Wasserbade und, sobald Lsg. erfolgt ist, über freiem Feuer, so erhält man ein Gemisch von 3,4- und 5,6-Dichloranthranilsäure. Die SS. trennt man zweckmäßig in der Weise, daß man die wss. mit  $NH_3$  neutralisierte Lsg. mit einer zur vollständigen Fällung unzureichenden Menge  $ZnCl_2$  in der Siedehitze digeriert, den Zinknd., der in der Hauptsache aus dem Zn-Salz der 3,4-Dichloranthranilsäure besteht, bei ca. 30° abfiltriert und in dem Filtrat die 5,6-Dichloranthranilsäure mittels  $CuSO_4$  fällt. — 3,4-Dichloranthranilsäure (V.). Nadeln aus h. Eg., F. 237—238°, swl. in W., Bzl.,

k. Eg., ll. in A., zl. in Ä. Sublimiert in Nadeln; destilliert in kleinen Mengen unzers. Geht beim Erhitzen auf 240° in CO<sub>2</sub>-Atmosphäre in das 2,3-Dichloranilin über. — Ba-Salz. Blättchen, wl. — Ca-Salz. Blättchen, wl. — Cu-Salz. Hellgrünes Krystallpulver. — Ag-Salz. Nadeln, wl. — 5,6-Dichloranthranilsäure (VI.). In reinem Zustande aus ihrer Formaldehydverb. durch Übergießen mit Sodalg. und Durchleiten eines Dampfstromes durch die Mischung dargestellt. Nadeln aus verd. Methylalkohol, F. 176—177° unter Zers., l. in h. W., ll. in Ä., Eg., A.; geht bei kurzem Erhitzen über ihren F. in 3,4-Dichloranilin über. — Ca- und Ba-Salz. Schiefwinklige Prismen und Blätter, zwl. in W. — Zn- und Ag-Salz. Nadeln, wl. — Cu-Salz. Hellgrüne Krystalle. — Gibt man zu einer sd. methylalkoh. Lsg. von roher 5,6-Dichloranthranilsäure 30%ig. Formaldehydls., so scheidet sich der *Methyläther des 5,6-Dichloranthranilsäurediformalids* (Formel entsprechend XII.; R = CH<sub>3</sub>) in Nadeln vom F. 152,5° aus. — Krystallisiert man den Methyläther aus A. um, oder bringt man die Dichlorsäure in alkoh. Lsg. mit Formaldehyd zur Rk., so erhält man den entsprechenden *Äthyläther*, C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>NCl<sub>2</sub> (Formel entsprechend XII.; R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>); Nadeln, F. 123—124°; unl. in k. Alkalicarbonat; zerfällt beim Kochen mit diesem in seine Komponenten. Der Äther gibt mit KCN-Lsg. das *Nitril* von der Formel XIV. (Nadeln aus A., F. 170—173°), das in k. Sodalg. unl. ist und beim Kochen mit NaOH die 3,4-Dichlorphenylglycin-2-carbonsäure (Nadeln aus Holzgeist, Zersetzungspunkt ca. 200°) liefert. — Das Nitril gibt mit KCN das *Dinitril*, C<sub>8</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(CO<sub>2</sub>H)·N(CH<sub>2</sub>·CN)<sub>2</sub>, das beim Verseifen in die 5,6-Dichloranthranil-dieessigsäure (Nadeln aus h. W.; zers. sich bei ca. 190°) übergeht. — Mit Acetaldehyd und Benzaldehyd liefert die 5,6-Dichloranthranilsäure analoge Verb. wie mit Formaldehyd. — Acetaldehydverb. Nadeln, schm. bei 142° unter Zers. Benzaldehydverb. F. 179—180°.

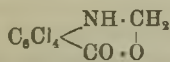
4,5-Dichlorphthalsäure (III.). Aus dem Anhydrid durch Kochen mit W. erhalten. Nadeln aus W., schm. bei raschem Erhitzen bei ca. 200° unter Anhydrisierung. — Ca-Salz. Nadeln, wl. — Ba-Salz. Nadeln, wl. — Cu-Salz. Fast weißes Krystallpulver. — *Anhydrid*, C<sub>8</sub>H<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>. Tafeln oder Prismen aus h. Toluol, F. 185—187°, Kp. 313°; wl. in k. Bzl., Toluol, swl. in CCl<sub>4</sub>. — *Saurer Äthylester*. Aus dem Anhydrid durch A. Nadeln aus Chlf., F. 133—134°. — 3,4-Dichlorphthalylhydr-oxyamin. Prismen aus Methylalkohol, F. 195—197° unter Zers., geht mit h. Sodalg. in die 4,5-Dichloranthranilsäure über. — Das Anhydrid geht beim Stehen mit 20%ig. wss. NH<sub>3</sub> in das wl. dichlorphthalaminsäure Ammonium über, ohne daß auch nur vorübergehende Lsg. eintritt (charakteristische Rk.). Wird die Dichlorphthalaminsäure, die man aus dem NH<sub>4</sub>-Salz durch verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erhält, in natronalkal. Lsg. mit NaClO-Lsg. auf 70—80° erwärmt, so erhält man die 4,5-Dichloranthranilsäure (VII.). Nadeln aus Eg., F. 213—214°; swl. in W., zl. in Ä. und Eg.; in ganz kleinen Mengen unzers. destillierbar; geht bei 1-stdg. Kochen in CO<sub>2</sub>-Atmosphäre in 3,4-Dichloranilin über, gibt mit Formaldehyd je nach den Bedingungen und Mengenverhältnissen verschiedene Prodd. — Mg-Salz. Nadeln, zwl. — Ca-Salz. Nadeln, zwl. — Ba-Salz. Nadeln, zwl. — 4,5-Dichloranthranilsäure-diformalidmethyläther, C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>NCl<sub>2</sub> (Formel entsprechend XII.; R = CH<sub>3</sub>). Aus 20,6 g Dichloranthranilsäure in 70 ccm Methylalkohol durch 40 ccm 30%ig. Formaldehyd. Nadeln aus Methylalkohol, F. 118—121°; wl. in k. Methylalkohol und Ä., l. in Bzl., ll. in Chlf.; reagiert mit 2 Mol. KCN. — *Äthyläther*. Aus dem Methyläther durch Kochen mit A. Nadeln, F. 95—97°.

Die Anhydride der Monochlorphthalsäuren wurden in der beim Phthalsäureanhydrid angegebenen Weise mit 1 Mol. Cl behandelt und die Chlorierungsprodd. durch aufeinander folgende Ausfällung mit ZnCl<sub>2</sub> und CaCl<sub>2</sub> in ihre Bestandteile zerlegt. 3-Chlorphthalsäureanhydrid gab dabei neben 3,6-dichlorphthalsäurem Ca eine Zinkfällung, die aus reinem 3,4-dichlorsaurem Zn bestand. In den Chlo-

rierungsprodd. der 4-Chlorphthalsäure wurden nur 3,4- und 4,5-Dichlorphthalsäure nachgewiesen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3529—49. 25/9. [12/8.] Ludwigshafen a. Rh. Hauptlab. der Bad. Anilin- und Sodafabr.) SCHMIDT.

Victor Villiger und Louis Blangey, *Über Tetrachloranthranilsäure*. Die Tetrachloranthranilsäure ist von TUST (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 20. 2441; 21. 1533) aus Tetrachlorphthalsäure über die Tetrachlorbenzoesäure u. Nitrotetrachlorbenzoesäure dargestellt worden. Sie bildet nach TUST weißgraue Flecken, die beim Fällen ihrer alkoh. Lsg. fast farblos erhalten werden. Ihre Salze mit Ca, Ba und Cu sind in W. unl. Flecken. Beim Erhitzen mit Eg. auf 280—300° entsteht in geringer Menge 2,3,4,5-Tetrachloranilin. — Die Vf. haben die *Tetrachloranthranilsäure* nach der HOFMANNschen Rk. aus dem sauren Amid der Tetrachlorphthalsäure gewonnen. Die auf diesem Wege dargestellte S. kristallisiert gut, besitzt einen scharfen F., bildet mit Metallen kristallisierende Salze und geht beim Erwärmen über ihren F. fast quantitativ in 2,3,4,5-Tetrachloranilin über. Die Verschiedenheit in den Eigenschaften der von den Vf. dargestellten S. u. der S. von TUST berechtigt zu der Annahme, daß die TUSTsche S. ein sehr unreines Prod. gewesen ist.

Zur Darst. der *Tetrachloranthranilsäure*,  $C_7H_5O_2NCl_4$ , trägt man Tetrachlorphthalsäureanhydrid in 20%ig.  $NH_3$  ein, gießt die erhaltene Lsg. des Ammoniumsalzes der Tetrachlorphthalaminsäure in mit Eis versetzte verd.  $H_2SO_4$ , löst die abfiltrierte, noch feuchte S. in Eiswasser unter Zufügen der zur Lsg. eben hinreichenden Menge NaOH, läßt in die Lsg. bei 0—5° eine alkal. Hypochloritlg. einfließen, beseitigt den Überschuß des Hypochlorits durch Hinzufügen einiger Tropfen Bisulfit, erwärmt die Lsg. ca. 3 Stdn. auf 70—80° und versetzt sie schließlich w. mit HCl. — Die Tetrachloranthranilsäure kristallisiert in Nadeln, schm. bei 182 bis 183° unter Aufschäumen, ist fast unl. in k. W., wl. in k. Eg. u. Bzl., ll. in A., Methylalkohol, Ä. Die aus Eg. umkristallisierte S. zeigt einen erheblich niedrigeren F., was vielleicht auf einen Gehalt an Krystallessigsäure zurückzuführen ist. — Na-Salz. Kugelige Krystallaggregate. — K-Salz. Sechsheitige Tafeln. —  $NH_4$ -Salz. Blättchen. — Ca-Salz. Blättchen. — Ba-Salz. Nadeln. — Ag-Salz. Krystallpulver. — Beim Hinzufügen einer 30%ig. Formaldehydsg. zu einer h., alkoh. Lsg. von Tetrachloranthranilsäure wird das *Tetrachloranthranilsäureformalid* (s. nebensteh. Formel) erhalten. Wl. Blättchen, F. 216°; unl.

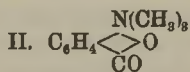
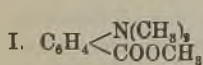


in k.  $Na_2CO_3$ -Lsg.; wird durch w. Sodalsg. in die Ausgangsmaterialien gespalten. KCN-Lsg. löst das Formalid allmählich unter B. des K-Salzes der  $\omega$ -Cyanmethyltetrachloranthranilsäure,  $CO_2H \cdot C_6Cl_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CN$  (Nadeln, F. 178°), auf, die beim Kochen mit NaOH in die entsprechende Dicarbonsäure übergeht. — Beim Erhitzen auf eine wenig über ihrem F. liegende Temp. gibt die Tetrachloranthranilsäure das 2,3,4,5-Tetrachloranilin,  $C_6H_2NCl_4$ . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3549—52. 25/9. [12/8.] Ludwigshafen a. Rh. Hauptlab. d. Bad. Anilin- u. Sodafabrik.) SCHMIDT.

H. Ley und M. Ulrich, *Zur Konstitution der Aminosäuren*. Bekanntlich wirkt Salzbildung bei farbigen Verbb. des dreiwertigen N häufig hypsochrom, ohne daß eine intramolekulare Umlagerung auftritt. Anilinbasen und verwandte Verbb., bei denen infolge des ungesättigten Charakters der Aminogruppe die Absorption gegen Rot verschoben ist, zeigen bei Salzbildung eine Verschiebung nach Ultraviolett (HARTLEY, BALY, COLLE). Dies hat auch für viele im sichtbaren Spektrum absorbierende Aminoverbb. Gültigkeit, z. B. für Anthramin,  $C_6H_4(CH_2)_2C_6H_3 \cdot NH_2$ , u. Dimethylanthramin; ferner für Aminophenylpentaiazol (LEY, v. ENGELHARDT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2509; C. 1908. II. 799). Wie Vf. feststellten, trifft diese

Verschiebung der Absorption durch Salzbildung auch zu bei der B. der quaternären Ammoniumsalze aus den tertiären Basen:  $\text{Ar} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \rightarrow \text{Ar} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3\text{X}$ ; die Schwingungskurve des *Phenyltrimethylammoniumchlorids*, welche zugleich mit der des *Anilins* und *Anilinchlorhydrats* abgebildet ist, veranschaulicht dies. Die kontinuierliche Absorption des Chlorids (in A.) ist identisch mit der des Anilinsalzes; dagegen wurde bei dem quaternären Salze lediglich ein breites Band aufgefunden, während das *Anilinchlorhydrat* nach BALY außer einem breiten noch mehrere schmale Bänder enthalten soll.

Phenyltrimethylammoniumchlorid, aus dem Jodid durch  $\text{AgCl}$ ; große, wasserhelle Nadeln aus A. und Ä; äußerst hygroskopisch; ll. in A., schwerer in Chlf. — Auch die Schwingungskurve des Phenyltrimethylammoniumjodids weist die Verschiebung nach Ultraviolett auf; während die anfängliche Absorption beinahe identisch mit der des Chlorids ist, tritt beim Jodid lediglich kontinuierliche Absorption auf (Eigenabsorption des Jodions). Daß auch innere Salzbildung die Durchlässigkeit einer aromatischen Aminoverb. vergrößert, konnte nachgewiesen werden an den Isomeren Dimethylantranilsäuremethylester (I.) und *o-Benzbetain* (II.). Durch die Betainbildung erfährt die kontinuierliche Absorption des



Esters eine Verschiebung von ca. 100 Wellenlängen nach Ultraviolett; gleichzeitig tritt die selektive Absorption beim Betain mehr zurück. Auf Grund dieser Regel-

mäßigkeit kann man spektralchemisch feststellen, ob einer aromatischen Aminosäure eine offene oder geschlossene Konstitution zukommt, und zwar durch Vergleich der Absorptionsspektren der SS.:  $\text{NH}_2 \cdot \text{X} \cdot \text{COOH}$ ;  $\text{NH}(\text{R}) \cdot \text{X} \cdot \text{COOH}$ ;  $\text{NR}_2 \cdot \text{X} \cdot \text{COOH}$  mit den Estern:  $\text{NH}_2 \cdot \text{X} \cdot \text{COOR}$ ;  $\text{NH}(\text{R}) \cdot \text{X} \cdot \text{COOR}$ ;  $\text{NR}_2 \cdot \text{X} \cdot \text{COOR}$ , wo  $\text{R} = \text{CH}_3$  oder  $\text{C}_2\text{H}_5$ . Besitzen Ester und S. gleiches Spektrum, so ist für letztere die offene Struktur wahrscheinlich; ist die S. durchlässiger, so liegt in ihr ein inneres Salz vor, sie ist betainartig konstituiert. Dabei ist von dem Satze Gebrauch gemacht, daß die Absorption einer S. durch Überführung in den Methyl- oder Äthylester nur eine geringe Verschiebung nach Rot, nicht aber eine wesentliche Änderung der spektralen Charakteristik erfährt (HARTLEY).

*Anilinoessigsäure*,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ , und ihr *Äthylester* besitzen, wie aus der (abgebildeten) Schwingungskurve hervorgeht, fast völlig identische Spektren; dies deutet auf eine offene Struktur der S. hin, welche auch durch ihr elektrisches Verhalten bewiesen wird, vor allem durch die hohe Dissoziationskonstante und durch den Umstand, daß für die S. das OSTWALDSche Verdünnungsgesetz strenge Gültigkeit hat. Die Schwingungszahlen sind tabellarisch zusammengestellt. — Trotz einiger Abweichungen sind auch die *Monomethylantranilsäure* und ihr *Methylester* isospektral zu nennen; die Kurven beider Verb. weisen ein Band von außerordentlicher Tiefe auf, an das sich im äußersten Ultraviolett noch ein zweites, sehr flaches anschließt. — *Dimethylantranilsäure* u. ihr *Methylester* wurden nach WILLSTÄTTER gewonnen; die S. bildet weiße Nadeln, der Ester eine schwach gelbliche Fl., die trotz mehrfacher Dest. im hohen Vakuum nicht farblos wurde. Beide Verb. sind typisch heterospektral. Wie aus der graphischen Darst. hervorgeht, zeigt die S. nur ein äußerst flaches Band; sie unterscheidet sich vor allem durch ihre größere Durchlässigkeit von dem Ester. Auffallende spektrale Ähnlichkeit zeigt dagegen die Dimethylantranilsäure mit dem Betain, zumal da das Band in beiden Fällen ungefähr an der gleichen Stelle liegt.

Es ergibt sich demnach eine konstitutive Verschiedenheit der Mono- und Dimethylantranilsäure, indem letzterer eine betainartige Struktur zukommt. Zu dem gleichen Resultat gelangte WALKER durch Messungen der Säure- u. Basenkonstanten.

Auch Fluorescenzmessungen bei der Anthranilsäure und den substituierten SS. führten zu den gleichen Ergebnissen. — Ebenfalls spektrale Verschiedenheit zeigen *Piperidoessigsäure*,  $C_8H_{10}N \cdot CH_2 \cdot COOH$ , und ihr *Äthylester*, da beide kontinuierlich absorbieren. Die S. ist äußerst durchlässig; der Ester zeigt eine wesentliche Verschiebung nach Rot. — Ebenfalls wird die Verschiebung des Absorptionsspektrums der aromatischen Aminoverbb. infolge Salzbildung bedingt durch die Ggw. des Benzolkerns u. seine direkte Verknüpfung mit dem ungesättigten N-Atom. Bei aliphatischen Aminen ist eine derartige Verschiebung anscheinend nicht vorhanden, wie die Unters. von *Triäthylamin* und *Piperidin* ergab. — Zum Schluß machen Vff. einige Angaben über die spektrophotographische Unters. des Phenyltrimethylammoniumjodids. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3440—49. 25/9. [15/8.] Leipzig. Chem. Inst. d. Univ.) JOST.

**Efsio Mameli**, *Gesättigte  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -oxalkylderivate der aromatischen Olefine mit Propenylgruppe*. Diese bisher kaum bekannten Verbb. wurden aus *Propenylbenzol*,  $CH_2OC_6H_5CH:CHCH_3$ , aus *Anethol*,  $CH_3OC_6H_4CH:CHCH_3$ , und aus *Isoafrol*,  $CH_2O_2C_6H_5CH:CHCH_3$ , gewonnen, indem diese Verbb.  $RCH:CHCH_3$  durch Brom in die Dibromide  $RCHBr \cdot CHBr \cdot CH_3$ , diese durch wss. Aceton in  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -bromdihydroderivate,  $R \cdot CHOH \cdot CHBrCH_3$ , und diese dann durch Natriummethylat in  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -oxmethyl-derivate,  $R \cdot CHOHCH(OCH_3)CH_3$ , übergeführt wurden. Mit *Asaron*,  $(CH_3O)_2C_6H_4CH:CHCH_3$ , und *Isoapiol*,  $(CH_3O)_2(CH_2O)_2C_6H_4CH:CHCH_3$ , waren die Verss. ergebnislos.

**Experimenteller Teil**. Mitbearbeitet von **Edoardo Brocca**.  *$\alpha$ -Oxy- $\beta$ -brompropylbenzol*,  $C_9H_9CHOHCHBrCH_3$ . *Äthylphenylcarbinol*,  $C_8H_9CHOHCH_2CH_3$ , nach TSCHELINZEW (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 2085. 4539; C. 1904. II. 181; 1905. I. 146) bereitet, wurde nach KLAGES (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 2251; 36. 621; C. 1902. II. 273; 1903. I. 703) durch Einw. von HCl-Gas u. darauffolgendes Erhitzen mit Pyridin, oder aber nach HELL und BAUER durch einfache Dest. in das *Propenylbenzol*,  $C_6H_5CH:CHCH_3$ , Kp. 171—172°, übergeführt und dieses in äth. Lsg. durch Brom in das *Dibromprod.*,  $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH_3$ , weiße Nadeln, F. 67°, verwandelt. Letzteres liefert in Acetonlsg. nach Zusatz von  $\frac{1}{8}$  des Volumens W. das *Oxybrompropylbenzol*,  $C_9H_{11}OBr$ , gelbgrünlisches Öl von scharfem Geruch, Kp.<sub>45</sub> 126—129°, das nach dem Verf. von AUWERS und MÜLLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 121) durch 6—8-stdg. Erhitzen von 1 Mol. mit 1 Atom Na in überschüssigem Methylalkohol in das  *$\alpha$ -Oxy- $\beta$ -oxmethylpropylbenzol*,  $C_9H_9CHOHCH(OCH_3)CH_3$ , farbloses Öl, Kp.<sub>70—80</sub> 145—147°, übergeführt wurde.

*$\alpha$ -Oxy- $\beta$ -oxmethyldihydroanethol*. Mitbearbeitet von **Cesare Bignami**. Das nach WALLACH und POND (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28. 2715) bereitete *Dibromanethol*, F. 65°, wurde nach HOERING (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 3470; C. 1906. II. 1223) durch Erhitzen mit Aceton in Ggw. von W. und Marmor in das  *$\alpha$ -Oxy- $\beta$ -bromanethol*, dichtes, braunes Öl, verwandelt, das (11,5 g), mit 2,16 g metallischem Na in 98 g  $CH_3OH$  6 Stdn. erhitzt, das  *$\alpha$ -Oxy- $\beta$ -oxmethylprod.*,  $C_{11}H_{16}O_2 = C_6H_4(OCH_3)[CHOHCH(OCH_3)CH_3]^2$ , Fl., Kp.<sub>66—70</sub> 171—175°, ergab.

**Verhalten des  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -bromdihydroisosafröls**. Mitbearbeitet von **Raimondo Bonu**. Das aus der äth. Lsg. des Isoafrols (200 g) durch Br bereitete Dibromderivat wurde nach HOERING (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 3469; C. 1905. II. 1537) in Acetonlsg. (400 g) in Ggw. von W. (100 g) und Marmor (25 g) 2 Stdn. erhitzt, filtriert und nochmals mit 65 g W. erhitzt. Das nicht völlig rein wegen seiner leichten Zersetzlichkeit erhaltene *Oxybromdihydroisosafröl*, Kp.<sub>20</sub> 150—160°, ergab (25,9 g) nach AUWERS und MÜLLER (l. c.) beim 6-stdg. Erhitzen mit 212 g  $CH_3OH$  und 4,6 g metallischem Na das  *$\alpha$ -Oxy- $\beta$ -oxmethyldihydroisosafröl*,  $CH_3O_2C_6H_3CHOH \cdot CH(OCH_3)CH_3$ , farbloses Öl, D.<sup>17</sup> 1,19, Kp.<sub>10—20</sub> 182—185°, das bei

3-stdg. Erhitzen mit Acetanhydrid in Ggw. geringer Mengen von geschm. Natriumacetat das *Acetylprod.*  $\text{CH}_3\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OCOCH}_3)\text{CH}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3$ , farbloses Öl,  $K_p_{10-20}$  200—205°, lieferte. (Gaz. chim. ital. **39**. II. 154—65. 27/8. [März.] Pavia. Allgem. chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

Hermann Emde, *Kohlenstoffdoppelbindung und Kohlenstoffstickstoffbindung*. I. Mitteilung. (Vgl. S. 514.) Vf. zählt eine große Anzahl von Fällen aus der Literatur und den folgenden Ref. auf, aus denen sich eine bemerkenswerte Verschiedenheit in der lockernden Wrkg. der Kohlenstoffdoppelbindung auf eine v. Kohlenstoffstickstoffbindung ergibt. In der Kombination C:C·N, also bei unmittelbarer Nachbarschaft, wirkt die olefinische Bindung lockernd, die zentrische dagegen nicht, während in der Kombination C:C·C·N, also bei weiterer Entfernung, sowohl die olefinische, wie die zentrische Bindung die Kohlenstoffstickstoffbindung lockern, die olefinische aber nur dann, wenn sie in einem größeren Reste (Styryl), nicht aber in kleineren Radikalen (Allyl) enthalten ist. Vgl. hierzu die 3 folgenden Ref. (Arch. der Pharm. **247**. 314—32. 31/7. u. 14/8. Braunschweig. Pharm.-chem. Inst. d. Techn. Hochschule.) DÜSTERBEHN.

Hermann Emde und Max Franke, *Styrylaminverbindungen*. (II. Mitteilung über Kohlenstoffdoppelbindung und Kohlenstoffstickstoffbindung.) *Styrylchlorid*,  $\text{C}_8\text{H}_5\text{·CH:CH·CH}_2\text{Cl}$ , aus Zimtalkohol und trockenem HCl-Gas bei 0°, schwach gelb gefärbte Fl,  $K_p_{37}$  140°,  $K_p_{18}$  115° unter teilweiser Zers. — 1. *Styrylchlorid* und *Ammoniak*: (vgl. POSNER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **26**. 1858; C. **93**. II. 435, und EMDE, Arch. der Pharm. **244**. 272; C. **1906**. II. 1420). Um die Bildungsbedingungen für das primäre, sekundäre, tertiäre und quartäre *Styrylamin* kennen zu lernen, wurde die Rk. zwischen Styrylchlorid und alkoh. Ammoniak in stark verd. und in konz., in diesem Falle in methylalkoh. Lsg. bei gewöhnlicher Temp. (Einwirkungs-dauer mindestens 4 Wochen) studiert und gefunden, daß mit steigender Ammoniak-konzentration die Substitution der H-Atome des  $\text{NH}_3$  durch Styrylreste zunimmt, die Rk. aber nur bis zur B. des *Tristyrylamins*, F. 92°, fortschreitet. Wurden 50 g Styrylchlorid 14 Tage lang der Einw. von 18,8 g einer 14,62%ig. methylalkoh. Ammoniaklsg. und 50 ccm Ä. unterworfen, so bildete sich eine feste Krystallmasse, die aus  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , etwas *Tristyrylaminchlorhydrat*, F. 107°, und unverändertem Styrylchlorid, in der Hauptsache aber aus einem aus Essigester in Krystallen vom F. 189° krystallisierenden Körper bestand, dessen Zus. besser auf die Formel:  $\text{C}_{72}\text{H}_{73}\text{N}_3\text{Cl}_2 = (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{HN}_2\text{Cl}_2$ , als auf die des *Tetrastyrylammoniumchlorids* stimmte. Nitrat,  $\text{C}_{72}\text{H}_{73}\text{N}_3(\text{NO}_3)_3$ , weiße Nadeln aus verd. A., F. 201°. Jodid,  $\text{C}_{72}\text{H}_{73}\text{N}_3\text{J}_3$ , durch Umsetzen des Chlorids mit NaJ in absol.-alkoh. Lsg., lichtempfindliche Nadeln aus verd. A., F. 176°. Das gleiche Chlorid von der Zus.  $\text{C}_{72}\text{H}_{73}\text{N}_3\text{Cl}_2$ , F. 189°, entstand auch bei halbstündigem Erhitzen von 10 g *Tristyrylamin* mit 4 g Styrylchlorid auf 100°. Da dieser Körper unter dem Einfluß von Na-Amalgam lediglich *Tristyrylamin* und *Phenylpropylen* liefert, so betrachten ihn die Vff. trotz der abweichenden Analyseergebnisse vorläufig als *Tetrastyrylammoniumchlorid*.

2. *Styrylchlorid* und *aliphatische Amine*. *Styrylchlorid* reagiert mit einer 33%ig. absol.-alkoh. Methylaminlsg. bei 0° unter B. von *Methylaminchlorhydrat*, *Styrylmethylaminchlorhydrat* und einem in Ä. und W. unl., grünlichen Öl, in dem vielleicht *Methyldistyrylaminchlorhydrat* oder *Methyltristyrylammoniumchlorid* enthalten ist. — *Dimethylamin* bildet mit *Styrylchlorid* unter den gleichen Bedingungen *Dimethylaminchlorhydrat*, *Styryldimethylaminchlorhydrat*, ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{·CH:CH·CH}_2$ )( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>N·HCl, weiße Blättchen aus A. und Ä., F. 188°, ( $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{NCl}_2$ )<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>, rotgelbe Nadeln aus h. W., F. 140°, und *Dimethyldistyrylammoniumchlorid*, ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{·CH:CH·CH}_2$ )<sub>2</sub>( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>N·Cl, Krystalle;  $\text{C}_{40}\text{H}_{43}\text{N}_2\text{Cl}_2\text{·PtCl}_4$ , gelber Nd., F. 192°, swl.

in W. und A.;  $C_{40}H_{48}N_2Cl_2 \cdot CdCl_2$ , weiße Nadeln aus HCl-haltigem A., F. 161°. — Aus Styrylchlorid und Äthylamin in äth. Lsg. entsteht bei 0° Äthylaminchlorhydrat (Pt-Salz, orangefelbe Blättchen aus verd. A., F. 205° unter Zers.) u. *Äthyltristyrilammoniumchlorid*,  $C_{19}H_{29}NCl = (C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH_2)_3(C_2H_5)NCl$ , weiße Blättchen aus viel h. W., F. 188°, reagiert in h., wss. Lsg. alkal.;  $(C_{29}H_{32}NCl)_2PtCl_4$ , gelber Nd., F. 184°, swl. in W. und A. Die tertiäre Base bildete sich hier nicht. — Aus Styrylchlorid und Triäthylamin bildet sich bei gewöhnlicher Temp. ohne Lösungsmittel *Triäthylstyrylammoniumchlorid*,  $(C_2H_5)_3(C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH_2)NCl$ , Krystallmasse, ll. in W.;  $(C_{15}H_{24}NCl)_2PtCl_4$ , orangefelbes Krystallpulver aus alkoh. HCl, F. 180°;  $C_{18}H_{24}NCl \cdot AuCl_3$ , gelbe Blättchen aus verd. A., F. 107°. — Styrylchlorid u. Propylamin reagieren in äth. Lsg. bei gewöhnlicher Temp. unter B. von Propylaminchlorhydrat  $[(C_2H_5)_3NCl]_2PtCl_4$ , rotgelbe Nadeln aus h. W., F. 211—212° unter Zers.] u. *Distyrylpropylaminchlorhydrat*,  $C_{31}H_{36}NCl = (C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH_2)_2(C_3H_7)N \cdot HCl$ , weiße Blättchen aus Essigester, F. 167°;  $(C_{31}H_{36}NCl)_2PtCl_4$ , F. 122°. Die sekundäre und quartäre Base entstand hier nicht. — Tripropylamin und Styrylchlorid vereinigen sich bei gewöhnlicher Temp. zu *Tripropylstyrylammoniumchlorid*,  $(C_3H_7)_3(C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH_2)NCl$ , schwach gelb gefärbte Krystallmasse;  $(C_{18}H_{30}NCl)_2PtCl_4$ , orangefelbe Blättchen aus alkoh. HCl + Ä., F. 187°;  $C_{18}H_{30}NCl \cdot AuCl_3$ , gelbe Blättchen aus verd. A., F. 96°.

3. Styrylchlorid und isocyclische Amine. Styrylchlorid bildet mit Anilin in äth. Leg. bei gewöhnlicher Temp. Anilinchlorhydrat und *Distyrylanilin*,  $C_{24}H_{23}N = (C_6H_5)(C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH_2)_2N$ , gelbliche Nadeln aus verd. A., F. 88°;  $(C_{24}H_{23}NCl)_2PtCl_4$ , orangefelbes Krystallpulver aus alkoh. HCl, F. 173° unter Zers. — Aus Styrylchlorid und Methylanilin entsteht ein dickes, rotes, in Ä. u. schwach salzsäurehaltigem W. unl. Öl, welches in Berührung mit reinem W. undurchsichtig, violett und fest wurde und *Methylphenyldistyrylammoniumchlorid* gewesen sein dürfte;  $(C_{25}H_{26}NCl)_2PtCl_4$ , hellgelber, amorpher Nd. auf Zusatz einer Leg. des Öles in alkoh. HCl zu einer wss. Platinchloridlg., F. 117° unscharf, zers. sich beim Aufbewahren. — Dimethylanilin und Styrylchlorid vereinigen sich bei gewöhnlicher Temp. zu *Dimethylphenylstyrylammoniumchlorid*,  $(CH_3)_2(C_6H_5)(C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH_2)NCl$ , hellgelbe, körnig-krystallinische, äußerst hygroskopische M.;  $(C_{17}H_{20}NCl)_2PtCl_4$ , dunkelbraune Nadeln aus alkoh. HCl, F. 177° unter Zers.;  $(C_{17}H_{20}NCl)_2CdCl_2$ , rosa-farbene Nadeln aus h. W., F. 141°.

4. Styrylchlorid und heterocyclische Amine. Durch 3-stdg. Erhitzen von 4 g Styrylchlorid mit 2,5 g Pyridin und 20 ccm Ä. am Rückflußkühler erhält man das *Styrylpyridiniumchlorid*,  $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot N \cdot C_5H_5Cl$ , als harte, schwach gelb gefärbte, äußerst hygroskopische Krystallmasse;  $(C_{14}H_{14}NCl)_2PtCl_4$ , orangefelbe Blättchen aus alkoh. HCl, F. 215° unter Zers.;  $C_{14}H_{14}NCl \cdot AuCl_3$ , Krystalle aus h. A. oder h. W., F. 100°. — Styrylchlorid bildet mit Chinolin bei gewöhnlicher Temp. *Styrylchinoliniumchlorid*,  $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot N \cdot C_9H_7Cl$ , zu Drusen vereinigte, in W. sl. Nadeln;  $(C_{18}H_{18}NCl)_2PtCl_4$ , orangefelbe Nadeln aus alkoh. HCl, F. 202°;  $C_{18}H_{18}NCl \cdot AuCl_3$ , goldgelbe Nadeln aus verd. A., F. 228°. (Arch. der Pharm. 247. 333—50. 14/8. Braunschweig. Pharm.-chem. Inst. d. Techn. Hochschule.) DÜSTERB.

Hermann Emde, *Methylierte Benzylamine*. (III. Mitteilung über Kohlenstoff-doppelbindung und Kohlenstoffstickstoffbindung.) Die Einw. von  $CH_3J$  auf Benzylamin bildet keinen bequemen Weg zur Darst. der methylierten Benzylamine, die sich besser aus Benzylchlorid und Mono-, Di- und Trimethylamin darstellen lassen. 1. Versuche mit Jodmethyl. Durch Mischen von 10 g Benzylamin, 50 g Methylalkohol und 45 g  $CH_3J$  unter Kühlen und 2-stdg. Erhitzen der Fl. am Rückflußkühler erhält man weiße, breite, in W. sl. Nadeln vom F. 133,5°, in dem ein Gemisch von Benzylamin-, Benzylmethylamin-, Benzyltrimethylamin- u. Benzyltrimethyl-

ammoniumjodid vorliegt. Dieses Gemisch läßt sich in üblicher Weise in *Benzyltrimethylammoniumjodid*,  $C_{10}H_{16}NJ = (C_6H_5CH_2)(CH_3)_3NJ$ , farblose, anscheinend rhombische, im Gegensatz zum Chlorid nicht hygroskopische Krystalle aus A., F. 179°, zll. in A., verwandeln;  $(C_{10}H_{16}NCl)_2PtCl_4$ , breite, rote Nadeln aus HCl-haltigem W., F. 225–227° unter Zers. — Aus 10 g Dibenzylamin, 15 g  $CH_3J$  und 15 g Holzgeist entsteht in analoger Weise Dibenzylaminjodhydrat, Dibenzyl dimethylammoniumjodid und Dibenzylmethylaminperjodid. — *Dibenzyl dimethylammoniumjodid*,  $C_{16}H_{20}NJ = (C_6H_5CH_2)_2(CH_3)_2NJ$ , breite, weiße, undurchsichtige Nadeln oder etwas grau gefärbte, opake, sehr kompakte Würfel aus A., F. 191°;  $(C_{16}H_{20}NCl)_2PtCl_4$ , Krystalle aus HCl-haltigem W., F. 208° unter Zers., wl. in W. — *Dibenzylaminjodid*,  $C_{14}H_{16}NJ$ , rechtwinkelige Plättchen aus h. A., F. 225°;  $(C_{14}H_{16}NCl)_2PtCl_4$ , Nadeln aus HCl-haltigem W., F. 230–232° unter Zers. — *Dibenzylmethylaminperjodid*,  $C_{18}H_{24}N_2J_4 = [(C_6H_5CH_2)_2(CH_3)NHJ]_2J$ , im auffallenden Licht schwarz, im durchfallenden Licht rubinrot aussehende Oktaeder, F. 155°.

2. Versuche mit Tri-, Di-, bezw. Monomethylamin und Benzylchlorid. Benzylchlorid reagiert mit einer 33%ig. alkoh. Trimethylaminslg. nach COLLIE und SCHRYVER (Journ. Chem. Soc. London 57. 778; C. 90. II. 546) unter B. von *Benzyltrimethylammoniumchlorid*,  $C_{10}H_{16}NCl = (C_6H_5CH_2)(CH_3)_3NCl$ , äußerst zerfließliche Krystalle, F. 235° unter Zers.;  $C_{10}H_{16}NCl \cdot AuCl_3$ , goldgelbe Nadeln aus HCl-haltigem W., F. 137°; Pikrat, kanariengelbe Nadeln aus W., F. 168°, zwl. in W., ll. in A.;  $C_{10}H_{16}NCl \cdot CdCl_2$ , breite, weiße Nadeln aus W., F. 198°. — Aus 20 g Benzylchlorid und 25 g einer 33%ig. absol.-alkoh. Dimethylaminslg. entsteht unter starker Wärmeentw. Dimethylaminchlorhydrat, Benzylmethylamin und Dibenzyl dimethylammoniumchlorid (vgl. JACKSON u. WING, Amer. Chem. Journ. 9. 9; C. 87. 1033). — *Benzyl dimethylamin*,  $C_8H_{13}N = C_6H_5CH_2N(CH_3)_2$ , farblose, bewegliche, stark lichtbrechende Fl. von eigenartig alkal. und zugleich aromatischem Geruch,  $Kp_{760}$  177,8–178,2°;  $(C_8H_{13}NHCl)_2PtCl_4$ , Krystalle von wechselnder Form u. Farbe aus W., F. 192°;  $C_8H_{13}NHCl \cdot AuCl_3$ , Krystalle aus W., F. 142–143° unter vorherigem Sintern, zll. in W. — *Dibenzyl dimethylammoniumchlorid*,  $C_{16}H_{20}NCl = (C_6H_5CH_2)_2(CH_3)_2NCl$ , hygroskopische Krystalle aus absol. A.;  $(C_{16}H_{20}NCl)_2PtCl_4$ , derbe, rote Plättchen aus alkoh. HCl, F. 211–214° unter Zers., swl. in W.;  $C_{16}H_{20}NCl \cdot AuCl_3$ , rechteckige, kompakte, goldgelbe Plättchen aus alkoh. HCl, F. 166°, swl. in W. — Aus 1 Mol. Benzylchlorid u. etwas mehr als 2 Mol. Methylamin in 33%ig. absol. alkoh. Lsg. bei 0° erhält man Methylaminchlorhydrat, Benzylmethylamin u. Dibenzylmethylamin. — *Benzylmethylamin*,  $C_8H_{11}N = (C_6H_5CH_2)(CH_3)NH$ , farblose, leicht bewegliche Fl. vom Geruch des Benzylamins,  $Kp_{765,5}$  180–181°;  $C_8H_{11}N \cdot HCl$ , breite, weiße, etwas hygroskopische Nadeln aus A. + Ä., F. 174–175°, sll. in W.;  $C_8H_{11}NHCl \cdot AuCl_3$ , goldgelbe, rautenförmige Krystalle aus W., F. 138°, zll. in W.;  $(C_8H_{11}NHCl)_2PtCl_4$ , rötliche Nadeln aus W., F. 197°, in W. leichter l. als das Au-Salz;  $C_8H_{11}N \cdot HJ$ , nicht hygroskopische Krystalle aus A. + Ä., F. 124° unscharf. — *Dibenzylmethylamin*,  $C_{14}H_{17}N = (C_6H_5CH_2)_2(CH_3)N$ , farbloses, schweres, stark lichtbrechendes Öl von eigenartig scharfem Geruch,  $Kp_{765,5}$  304–305° (korr.) fast ohne Zersetzung;  $(C_{14}H_{17}NHCl)_2PtCl_4$ , F. 192° unter Zers., swl. in W., ll. in A.; normales Au-Salz,  $C_{14}H_{17}NHCl \cdot AuCl_3$ , durch Eingießen einer konz., wss. Lsg. von Dibenzylmethylaminchlorhydrat in überschüssige, wss., 10%ig.  $AuCl_3$ -Lsg., breite, goldgelbe Nadeln aus HCl-haltigem W., F. 135° unter vorherigem (125°) Sintern; anomales Au-Salz,  $(C_{14}H_{17}NHCl)_2AuCl_3$ , durch tropfenweisen Zusatz von 10%ig., wss.  $AuCl_3$ -Lsg. zu einer verd., wss. Lsg. von Dibenzylmethylaminchlorhydrat, glasartige, gelbbraune, sechseckige, große Tafeln aus alkoh., etwas  $AuCl_3$  enthaltender HCl, hellgelbe Nadeln und Blättchen aus verd. A., F. 134–136° unter vorherigem (120°) Sintern, schm. beim Erwärmen mit W. (Arch. der Pharm. 247. 351–68. 14/8. Braunschweig. Pharm.-chem. Inst. d. Techn. Hochschule.)

DÜSTERBEHN.

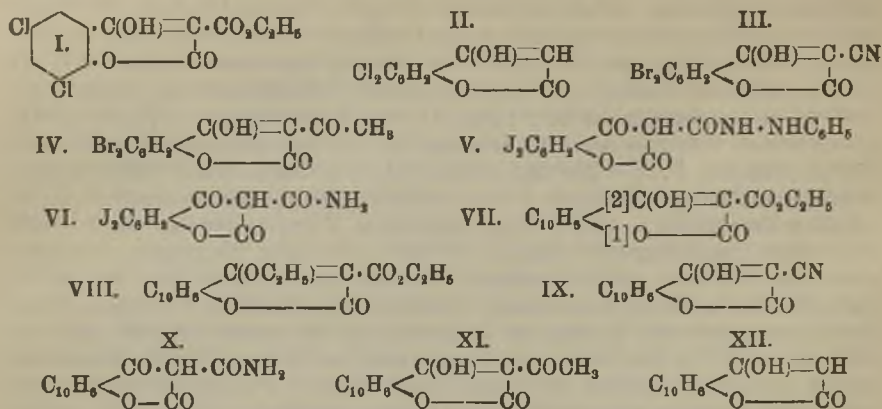


**Hermann Emde**, *Verhalten einiger quartärer Ammoniumverbindungen gegen naszierenden Wasserstoff*. (IV. Mitteilung über Kohlenstoffdoppelbindung und Kohlenstoffstickstoffbindung.) (Kurzes Ref. nach Ber. Dtsch. Chem. Ges. S. 514.) Nachzutragen ist folgendes. *Äthylidistartylamin*,  $C_{30}H_{43}N = (C_2H_5)(C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH_2)_2N$ , schwach gelbliches Öl von eigenartigem, an Äthylamin erinnerndem Geruch, Kp.  $110^\circ$ ;  $(C_9H_{23}N \cdot HCl)_2PtCl_4$ , swl. Nd., F.  $99^\circ$ . — *Trimethylallylammoniumjodid*,  $C_6H_{14}NJ$ , aus 40 g Allyljodid und 45 g 33%ig. absol.-alkoh. Trimethylaminlg., schwach gelb gefärbte, hygroskopische Nadeln;  $C_6H_{14}NCl$ , sehr hygroskopisch;  $(C_6H_{14}NCl)_2PtCl_4$ , orangefarbene Blättchen aus HCl-haltigem W., bei sehr langsamer Krystallisation tiefrote Oktaeder, F.  $228-229^\circ$  unter Zers.;  $C_6H_{14}NCl \cdot AuCl_3$ , dünne Blättchen ohne Schraffurierung auf der Oberfläche, F.  $211^\circ$ . — *Trimethylpropylammoniumjodid*,  $C_6H_{16}NJ$ , aus 20 g Propyljodid u. 25 g 33%ig. absol.-alkoh. Trimethylaminlg. bei  $0^\circ$ , weiße, nur wenig hygroskopische Nadeln, F.  $189^\circ$ ; Pt-Salz, dunkelrote, kompakte, viereckige Täfelchen aus HCl-haltigem W., zers. sich oberhalb  $280^\circ$ , zwl. in W.;  $C_6H_{16}NCl \cdot AuCl_3$ , flache, scharfkantige Blättchen mit schraffierter Oberfläche (Unterschied gegenüber dem Au-Salz der Allylverb.) aus W., sintert bei  $220^\circ$ , schm. bei  $221^\circ$ , zl. in W. — Die Einw. von Na-Amalgam auf Dibenzyltrimethylammoniumchlorid kann auch zur *Darst. von reinem Toluol* dienen. — *Phenyltrimethylammoniumjodid* schm. entgegen den Angaben von AUWERS u. REICHEL nicht bei  $202^\circ$ , sondern sintert bei etwa  $220^\circ$ , um sich bei etwa  $230^\circ$  völlig zu verflüchtigen;  $C_6H_{14}NCl \cdot AuCl_3$ , große, breite Blätter aus h. W., F.  $153^\circ$  nach vorherigem Sintern; Nitrat, weiße, stark hygroskopische Krystallschuppen. (Arch. der Pharm. 247. 369—91. 14/8. Braun-schweig. Pharm.-chem. Inst. d. Techn. Hochschule.) DÜSTERBEHN.

**Richard Anschütz**, *Über Benzotetrensäuregruppe*. (Zweite Abhandlung.) (Vgl. S. 702 u. 1236.) *Kondensationen mit o-Phenolcarbonsäurechloriden*. Bekanntlich tritt bei den o-Phenolcarbonsäurechloriden das in o-Stellung von zwei Substituenten, von denen der eine Chlorcarbonyl ist, flankierte Hydroxyl nicht mit Phosphoroxchlorid in Rk. Wie die vorliegende Arbeit zeigt, braucht aber darum der Hydroxylwasserstoff bei anderen Rkk. nicht in seiner Reaktionsfähigkeit behindert zu sein. Ersetzt man das Chlor eines o-Phenolcarbonsäurechlorids durch Reste, wie den des Malonesters, so findet zwischen Phenolhydroxyl und einer Carboxäthylgruppe Alkoholabspaltung und Lactonbildung statt. Man erhält aus den o-Phenolcarbonsäurechloriden (*3,5-Dichlor-, -Dibrom-, -Dijodsalicylsäurechlorid* und *1-Oxy-2-naphtoesäurechlorid*) durch Umsetzung mit Natriummalonester, Natriumcyanessigester oder Natriumacetessigester unmittelbar zur Benzotetrensäuregruppe gehörigen Verb. Eine Ausnahme bildet nur das *3,5-Dinitrosalicylsäurechlorid*, das bei Ggw. von Natriummalonester unter HCl-Abspaltung und Salicylidbildung reagiert.

*Kondensation von 3,5-Dichlorsalicylsäurechlorid mit Natriummalonensäureester*. (Mitbearbeitet von Jeff Henry Shores.)  *$\alpha$ -Carboxäthyl-3,5-dichlorbenzotetrensäure (3,5-Dichlor- $\beta$ -oxycumarin- $\alpha$ -carbonsäureester)*,  $C_{12}H_8Cl_2O_5$  (I). Aus 98 g Malonsäureester in 500 cem Ä., 14 g Natriumdraht und 46 g 3,5-Dichlorsalicylsäurechlorid durch 50-stünd. Kochen. Weiße Nadeln aus A., F.  $135^\circ$ , l. in Carbonaten. —  $C_{12}H_8O_6Cl_2Na$ . Gallertartiges Prod. Nadeln aus A., wl. in A. —  $C_{12}H_8O_6Cl_2$ ,  $NH_3$ . Weiße Nadelchen, wl. in k. W., F.  $240-250^\circ$ , unter Zers. —  $C_{12}H_7O_6Cl_2Ag$ . Weißer Nd. —  *$\alpha$ -Carboxäthyl-2,3-dichlorbenzotetrensäureäthyläther*,  $C_{14}H_{12}O_6Cl_2$ . Aus vorstehendem Ag-Salz mit Jodäthyl ( $110^\circ$ , 20 Stdn.). Weiße Nadeln aus A., F.  $148^\circ$ , wl. in A. und Ä., ll. in Bzl. — *3,5-Dichlorbenzotetrensäure (3,5-Dichlor- $\beta$ -oxycumarin)*,  $C_9H_4O_6Cl_2$  (II). Aus der  $\alpha$ -Carboxäthyl-3,5-dichlorbenzotetrensäure beim Kochen mit 2 Mol. KOH in wss., alkoh. Lsg. Weiße Nadeln aus Eg., F.  $284-285^\circ$  unter Zers., swl. in k. W. und Bzl., ll. in h. A., l. in Alkalien

und Carbonaten. —  $C_9H_7O_3Cl_2Ag$ ; swl. Nd. *3,5-Dichlorbenzotetronsäureäthyläther*,  $C_{11}H_9O_3Cl_2$ . Aus vorstehendem Ag-Salz mit Jodäthyl. Weiße Nadeln aus A. F. 159°, ll. in Bzl. und Ä.



Über Kondensationsreaktionen mit 3,5-Dibromsalicylsäurechlorid. (Mitbearbeitet von Emanuel Löwenberg.) *α-Carboxäthyl-3,5-dibrombenzotetronsäure (3,5-Dibrom-β-oxycumarin-α-carbonsäureäthylester)*,  $C_{12}H_9O_5Br_2$  (analog I.). Analog der Chlorverb. aus 3,5-Dibromsalicylsäurechlorid hergestellt. Weiße Nadeln aus A., F. 153—154°, ll. in Ä. —  $C_{12}H_7O_5Br_2Na$ . Gallertartige Abscheidung, wl. in W. —  $C_{12}H_9O_5Br_2, NH_3$ ; wl. in k. W. —  $C_{12}H_7O_5Br_2Ag$ ; wl. Nd. *α-Carboxäthyl-2,3-dibrombenzotetronsäureäthyläther*,  $C_{14}H_{13}O_5Br_2$ . Aus vorstehendem Ag-Salz und Jodäthyl. Weiße Nadeln aus A., ll. in Bzl., zwl. in A., F. 155°. — *α-Cyan-3,5-dibrombenzotetronsäure (α-Cyan-3,5-dibrom-β-oxycumarin)*,  $C_{10}H_9O_5NBr_2$  (III.). Aus Natriumcyanessigester und 3,5-Dibromsalicylsäurechlorid in Ä. Nadeln aus Eg., F. gegen 270° unter Zers., ll. in A., Eg., zwl. in W., swl. in Ä., Chlf., PAe. und Bzl. — Na-Salz, zll. in W. — *α-Acetyl-3,5-dibrombenzotetronsäure (α-Acetyl-3,5-dibrom-β-oxycumarin)*,  $C_{11}H_9O_4Br_2$  (IV.). Aus 72 g Acetessigester in 500 ccm Ä., 12,5 g Natriumdraht und 58 g 3,5-Dibromsalicylsäurechlorid. Hellgelbe Nadeln aus Eg., F. 209—210°, ll. in Bzl., wl. in W., A., Lg. —  $C_{11}H_9O_4Br_2, NH_3$ . *3,5-Dibrombenzotetronsäure (3,5-Dibrom-β-oxycumarin)*,  $C_9H_7O_3Br_2$  (analog II.). Aus *α-Carboxäthyl-3,5-dibrombenzotetronsäure* beim Kochen mit 2 Mol. KOH in wss. alkoh. Lsg. Gelbliche Nadeln aus A., F. 268—269°, wl. in W., Ä., Bzl., ll. in A., l. in Soda unter  $CO_2$ -Entw. —  $C_9H_7O_3Br_2Ag$ . Gallertartiger Nd. — *3,5-Dibrombenzotetronsäureäthyläther (3,5-Dibrom-β-äthoxycumarin)*,  $C_{11}H_9O_3Br_2$ . Aus vorstehendem Ag-Salz mit Jodäthyl (120°, 12 Std.). Hellgelbe Nadeln aus A., F. 202°, ll. in Ä., Eg., Bzl.

Über Kondensationsreaktionen mit 3,5-Dijodsalicylsäurechlorid. (Bearbeitet von Fritz Schmitz.) *α-Carboxäthyl-3,5-dijodbenzotetronsäure (3,5-Dijod-β-oxycumarin-α-carbonsäureäthylester)*,  $C_{12}H_9O_5J_2$  (analog I.). Wird aus 3,5-Dijodsalicylsäurechlorid analog der Chlorverb. dargestellt. Weiße Nadelchen aus A., F. 235—240°, l. in Soda unter  $CO_2$ -Entw. Liefert beim Kochen mit KOH Dijodsalicylsäure zurück. —  $C_{12}H_7O_5J_2Na$ . Krystalle aus verd. A. —  $C_{12}H_9O_5J_2NH_3$ . Nd. in Bzl. Krystalle aus W. —  $C_{12}H_7O_5J_2Ag$ . Weißer Nd. Krystalle aus W. *α-Carboxäthyl-3,5-dijodbenzotetronsäureäthyläther (3,5-Dijod-β-äthoxycumarin-α-carbonsäureäthylester)*,  $C_{14}H_{13}O_5J_2$ . Aus vorstehendem Ag-Salz mit Jodäthyl. Farblose Nadeln aus A., F. 159°, ll. in A. und Ä., unl. in W. — *α-Carboxyphenylhydrazido-3,5-dijodbenzotetronsäure (3,5-Dijod-β-oxohydrocumarin-α-carbonsäurephenylhydrazid)*,

$C_{16}H_{10}O_4N_2J_2$  (V.). Aus Dijodoxyumarincarbonsäureester beim Kochen mit Phenylhydrazin in alkoh. Lsg. Gelbe Nadeln aus Eg., F. 238°, unl. in W., wl. in A. u. Ä., zll. in Bzl. u. Eg. —  $\alpha$ -Cyan-3,5-dijodbenzotetronsäure ( $\alpha$ -Cyan-3,5-dijod- $\beta$ -oxyumarin),  $C_{10}H_8O_3NJ_2$  (analog III.). Aus Dijodsalicylsäurechlorid und Natriumcyanessigester analog der Bromverb. Krystalle aus Amylalkohol, F. oberhalb 285°. Liefert beim Kochen mit KOH Dijodsalicylsäure zurück. —  $C_{10}H_8O_3NJ_2Na$ . Pulveriger Nd. in alkoh. Lsg. —  $C_{10}H_8O_3NJ_2, NH_3$ . Kryställchen aus W. —  $(C_{10}H_8O_3NJ_2)_2Cu$ . Gelbgrünes Pulver. —  $C_{10}H_8O_3NJ_2Ag$ . Weißer Nd. —  $\alpha$ -Cyan-3,5-dijodbenzotetronsäureäthyläther ( $\alpha$ -Cyan-3,5-dijod- $\beta$ -äthoxycumarin),  $C_{12}H_8O_3NJ_2$ . Aus vorstehendem Ag-Salz mit Jodäthyl. Farblose Nadelchen aus A., F. 226°. —  $\alpha$ -Carbonamido-3,5-dijodbenzotetronsäure (3,5-Dijod- $\beta$ -oxyhydrocumarin- $\alpha$ -carbonsäureamid),  $C_{10}H_8O_4NJ_2$  (VI.). Aus  $\alpha$ -Cyan-3,5-dijodbenzotetronsäure beim Lösen in sd., schwach salzsaurem W. oder bei konz.  $H_2SO_4$  in 30°. Nadelchen, F. 256°. —  $\alpha$ -Acetyl-3,5-dijodbenzotetronsäure ( $\alpha$ -Acetyl-3,5-dijod- $\beta$ -oxyumarin),  $C_{11}H_8O_4J_2$  (analog IV.). Aus 3,5-Dijodsalicylsäurechlorid mit 3 Mol. Natracetessigester in PAe. durch 2—3-tägiges Kochen. Gelbliche Krystalle aus Eg., F. 240—245° unter Jodabscheidung, unl. in W., wl. in A., zll. in Eg. —  $C_{11}H_8O_4J_2Na$ . Krystalle aus W. —  $C_{11}H_8O_4J_2, NH_3$ ; wl. in W. —  $C_{11}H_8O_4J_2Ag$ . Weißer Nd. —  $\alpha$ -Acetyl-3,5-dijodbenzotetronsäureäthyläther,  $C_{13}H_{10}O_4J_2$ . Aus vorstehendem Ag-Salz mit Jodäthyl beim Kochen (10 Stdn.), F. 125°.

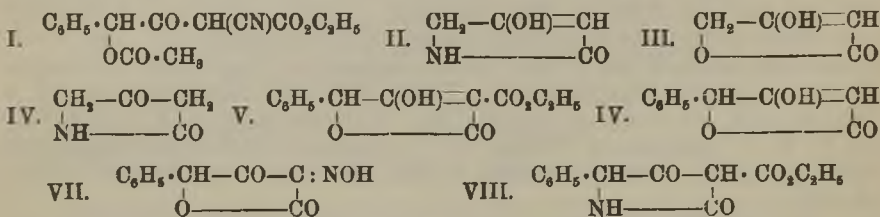
Über die Einwirkung von Natriummalonsäureester auf 3,5-Dinitrosalicylsäurechlorid. (Bearbeitet von Julius Sieben.) Kocht man 3,5-Dinitrosalicylsäurechlorid mit Natriummalonsäureäthyl- oder -methylester, so entsteht eine M., die wahrscheinlich hauptsächlich aus Dinitrosalicyliden besteht und mit W., bezw. mit Alkoholen 3,5-Dinitrosalicylsäure oder deren Ester liefert.

Über Kondensationsreaktionen mit 1-Oxy-2-naphthoesäurechlorid. (Bearbeitet von Karl Runkel.)  $\alpha$ -Carboxäthyl-2,1-naphthotetronsäure ( $\beta$ -Oxy-2,1-naphthocumarin),  $C_{16}H_{10}O_6$  (VII.). Aus 160 g Malonester in 500 ccm Ä., 23 g Natrium und 75 g 1-Oxy-2-naphthoesäurechlorid durch 20-stünd. Kochen. Gelbe Nadeln aus A., F. 179°. —  $C_{16}H_{10}O_6K$ . Weißes Pulver; zll. in W. — Na-Salz; wl. in W. —  $(C_{16}H_{10}O_6)_2Cu$ . Grüne Nadeln aus A. —  $C_{16}H_{10}O_6Ag$ . Weißer Nd. —  $\alpha$ -Carboxäthyl-2,1-naphthotetronsäureäthyläther,  $C_{18}H_{14}O_6$  (VIII.). Aus vorstehendem Ag-Salz mit Jodäthyl. Hellgelbe Nadeln aus Bzl. + Lg., F. 147°, ll. in A., Ä., Chlf., Eg., Bzl. —  $\alpha$ -Cyan-2,1-naphthotetronsäure ( $\alpha$ -Cyan- $\beta$ -oxy-2,1-naphthocumarin),  $C_{14}H_8O_3N$  (IX.). Aus 2,1-Oxynaphthoesäurechlorid u. Natriumcyanessigester beim Kochen in Ä. Gelbe Nadeln aus Eg., F. 235°. —  $C_{14}H_8O_3NK$ . Weißes Pulver. —  $C_{14}H_8O_3NAg$ . Weißes Pulver. —  $\alpha$ -Cyan-2,1-naphthotetronsäureäthyläther,  $C_{16}H_{10}O_3N$ . Aus vorstehendem Ag-Salz u. Jodäthyl. Schuppen aus Eg., F. 52°. —  $\alpha$ -Carbonamido-2,1-naphthotetronsäure ( $\beta$ -Oxo-2,1-naphthohydrocumarin- $\alpha$ -carbonsäureamid),  $C_{14}H_8O_4N$  (X.). Aus  $\alpha$ -Cyan-2,1-naphthotetronsäure durch 4-stünd. Kochen mit Kalilauge. Krystalle aus W., F. 182°. —  $\alpha$ -Acetyl-2,1-naphthotetronsäure ( $\alpha$ -Acetyl- $\beta$ -oxy-2,1-naphthocumarin),  $C_{15}H_{10}O_4$  (XI.). Aus 1-Oxy-2-naphthoesäurechlorid und Natriumacetessigester durch 20-stünd. Erhitzen in Ä. Gelbe Nadeln aus Chlf., F. 180°. —  $C_{15}H_{10}O_4K$ . Krystalle aus Alkohol. —  $C_{15}H_{10}O_4Cu$ . Grüne Flocken. —  $C_{15}H_{10}O_4Ag$ . Weiße Krystalle. —  $\alpha$ -Acetyl-2,1-naphthotetronsäureäthyläther,  $C_{17}H_{14}O_4$ . Gelbe Nadeln aus Eg., F. 183°. — 2,1-Naphthotetronsäure ( $\beta$ -Oxy-2,1-naphthocumarin),  $C_{16}H_{10}O_3$  (XII.). Aus  $\alpha$ -Carboxäthyl-2,1-naphthotetronsäure beim 12-stünd. Kochen mit Kalilauge. Grauweisse Krystalle aus Eg. oder A., F. 256—258°. (LIEBIGS Ann. 368. 23—52. 31/7. Bonn. Chem. Inst. d. Univ.)

POSNER.

Richard Anschütz und Rudolf Böcker, Über die Tetronsäuregruppe. (II. Abhandlung.) Über die Einwirkung von Acetylmandelsäurechlorid auf Natrium-

malonsäureester und auf Natriumcyanessigester. (Fortsetzung von Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 463; C. 1903. I. 636.) Die Vf. haben den früher gefundenen Übergang zu Tetronsäurederivaten durch Einw. von Acetylglykolsäurechlorid auf Natriummalonester verallgemeinert, indem sie auch vom Acetylmandelsäurechlorid und vom Acetylphenylglykolsäurechlorid aus in gleicher Weise zu Tetronsäuren gelangten. Bei der Einw. von Acetylmandelsäurechlorid auf Natriumcyanessigester entsteht zuerst ein offenes Kondensationsprod. (I.) wie beim Acetylsalicylsäurechlorid. Dies Prod. liefert aber nicht wie dort unter Ringschluß ein Tetronsäurederivat, sondern wahrscheinlich ein entsprechendes Lactam. Den zugrunde liegenden Lactamring (II.) bezeichnen die Vf. nach seiner Analogie zur Tetronsäure (III.) als *Tetransäure*, erteilen ihm aber wegen des Fehlens saurer Eigenschaften die entsprechende Ketoformel (IV.).



*Acetylmandelsäure*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{OCO} \cdot \text{CH}_3)\text{CO}_2\text{H}$ . Aus Mandelsäure und etwas mehr als der berechneten Menge Acetylchlorid bei gelindem Erwärmen. Nadeln aus W. mit 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ , die an der Luft verwittern. Wasserfreies Pulver aus Chlf. + PAe. F. (wasserfrei)  $80^\circ$ . Auch im Vakuum nicht destillierbar. —  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{NH}_3$ . Schuppen aus A. + Chlf. + PAe., ll. in W. — *Acetylmandelsäurechlorid*,  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_3\text{Cl}$ . Wasserhelle Fl.,  $\text{Kp}_{10}$   $129^\circ$ ,  $\text{Kp}_{15}$   $142^\circ$ , ll. in Chlf., Ä., Lg., Bzl. — *Acetylmandelsäureamid*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$ . Weiße Nadeln aus W., ll. in h. W., F.  $112-113^\circ$ . — *Acetylmandelsäureanilid*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}$ . Weiße Nadeln aus verd. A. F.  $117,5^\circ$ . — *p-Phenetidid*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}$ . Weiße Nadeln aus Lg., F.  $157^\circ$ . — *Piperidid*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}$ . Weißs. Nadeln aus A., F.  $98^\circ$ .

$\gamma$ -Phenyl- $\alpha$ -carboxäthyltetransäure,  $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_5$  (V.). Aus 56,4 g Malonester in 250 ccm Bzl., 8,2 g Natriumdraht und 25 g Acetylmandelsäurechlorid beim Erhitzen (7 Stdn.). Weiße Nadelchen aus verd. A., F.  $140^\circ$ ; zers. Carbonate und Nitrite. —  $\text{NH}_4$ -Salz. Weißer Nd. aus Bzl. —  $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{Na}$ . Aus der alkoh. Lsg. mit Ä., sll. in W. und A. —  $(\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_5)_2\text{Fe}$ . Hellroter Nd., ll. in A., Chlf. u. überschüssigem  $\text{FeCl}_3$ . —  $(\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_5)_2\text{Co}$ . Dunkelrote Krystalle, die an der Luft zu einem hellrosaroten Pulver zerfallen. —  $\gamma$ -Phenyltetransäure,  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_5$  (VI.). Aus vorstehender Verb. beim Kochen mit Kalilauge. Weiße Nadelchen aus W., F.  $127,5-128,5^\circ$ , ll. in A., zwl. in W., Chlf., Bzl., unl. in Lg. Zers. sich schon bei  $100^\circ$  allmählich. (Anhydridbildung?) —  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_5\text{NH}_3$ . Weiße Schuppen aus A. + Ä. F.  $148-149^\circ$ . —  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_5\text{Na}$ . Nd. in alkoh. Lsg., F.  $105-110^\circ$ . —  $\gamma$ -Phenylloximidotetransäure ( $\gamma$ -Phenyl- $\beta$ -oxo- $\alpha$ -oximidobutyrolacton),  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_4\text{N}$  (VII.). Aus  $\gamma$ -Phenyltetransäure und Natriumnitrit in konz., wss. Lsg. beim Stehen. Hellgelbe Blättchen, F.  $92-93^\circ$  unter Zers., ll. in W. und A. Zersetzt sich leicht.

Phenylacetoxyacetylcyanessigester (Acetylphenylglykolylcyanessigester) (I.). Aus 40 g Cyanessigester in Ä., 8,2 g Natriumdraht und 25 g Acetylmandelsäurechlorid durch Erhitzen (16 Stdn.). Bräunlichgelbes, saures Öl. —  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{NAg}$ . Weißer Nd. —  $\gamma$ -Phenyl- $\alpha$ -carboxäthyl- $\beta$ -oxobutyrolactam ( $\gamma$ -Phenyl- $\alpha$ -carboxäthyltetransäure),  $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}$  (VIII.) (vgl. Einleitung). Aus vorstehender Verb. durch 2-stdg. Kochen mit A. oder Holzgeist oder bei mehrtägigem Stehen mit rauchender HCl. Weißes Pulver aus W. Blätterige Krystalle aus Eg., F.  $220-223^\circ$  unter Zers. Beim Er-

wärmen mit Natronlauge liefert diese Verb. zwei noch nicht aufgeklärte isomere Verb.  $C_{11}H_9O_4N$  und noch eine dritte Verb., deren Zus. noch nicht feststeht. Verb.  $C_{11}H_9O_4N$ . Durch Fällung mit HCl erhalten. Weißes Pulver aus viel sd. A., F. 178—179°, wl. in W., l. in Carbonaten unter  $CO_2$ -Entw. *Isomere Verb.*  $C_{11}H_9O_4N$ . Aus der Mutterlauge vorstehender Verb. durch Eindampfen und Aufnehmen in h. A. erhalten. Weiße Schüppchen aus A., F. 183° unter Zers. (LIEBIGS Ann. 368. 53—75. 31/7. [13/4.] Bonn. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

Richard Anschütz, *Über die Einwirkung von Cyansilber auf Acetoxycarbon-säurechloride*. Wie Vf. früher gefunden hat, lassen sich Chloride nur von solchen o-Oxycarbonsäuren darstellen, die in o-Stellung zum Phenolhydroxyl substituiert sind. Dagegen kann man die nicht darstellbaren Oxysäurechloride gewöhnlich durch ihre Acylderivate ersetzen, da die Acylgruppe leicht abgespalten wird. Vorliegende Unters. beschäftigt sich mit der Umwandlung *acetylierter Oxysäurechloride* in  $\alpha$ -Ketocarbonsäurenitrile.

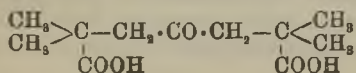
Einwirkung von Acetylmandelsäurechlorid auf Cyansilber. (Mitbearbeitet von Rudolf Böcker.) Das im vorstehenden Ref. beschriebene Acetylmandelsäurechlorid liefert beim Erhitzen mit der gleichen Menge trockenen Cyansilbers bis auf 120° *Phenylacetoxymandelsäurenitril*,  $C_{11}H_9O_3N = C_6H_5 \cdot CH(OCO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot CN$ , das bei 10 mm bei 150—151° überdestilliert. Bei höherem Druck zers. sich das Nitril. Im Original wird der zur Dest. unter niedrigem Druck benutzte App. abgebildet. Kp. im nahezu völligen Vakuum 88—105°. Nadeln aus Lg., F. 52,5°, ll. in h. Lg. und Chlf. Zers. sich an feuchter Luft. Liefert mit rauchender HCl Mandelsäure zurück.

Einwirkung von Acetylsalicylsäurechlorid auf Cyansilber. (Mitbearbeitet von Reinhold Claus) *o-Acetoxymandelsäurenitril*,  $C_{10}H_7O_3N = CH_3 \cdot COO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CN$ . Aus gleichen Mengen Acetylsalicylsäurechlorid u. trockenem Cyansilber beim Erhitzen bis 120°, Kp. 149—151°. Monoklin-holoedrische Tafeln aus Eg., F. 110—111°, ll. in h. Eg. und A., sl. in Chlf. und Ä. — *o-Acetoxymandelsäureamid*,  $C_{10}H_9O_3N = CH_3 \cdot COO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CONH_2$ . Aus vorstehendem Nitril mit konz.  $H_2SO_4$  oder besser mit Eg. und rauchender HCl bei 5-tägigem Stehen unter 20°. Weiße, prismatische Kryställchen aus A., F. 170° unter Zers., zwl. in k. A., zll. in Eg., swl. in Ä.  $FeCl_3$  gibt rotbraune Färbung. — *o-Acetoxymandelsäure*,  $C_{10}H_9O_5 + H_2O$ . Aus vorstehendem Amid bei 24-stdg. Stehen mit 38% ig. Salzsäure unter 15°. Farblose Nadeln aus Chlf. oder W., F. 101—106°. Vf. sind der Ansicht, daß das W. chemisch gebunden ist, daß also das Ortho-ke-ton,  $CH_3 \cdot COO \cdot C_6H_4 \cdot C(OH)_2 \cdot CO_2H$ , vorliegt. Verliert bei 90° das W. u. liefert die wasserfreie S.  $C_{10}H_7O_5 = CH_3 \cdot COO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO_2H$  vom F. 134,5—135,5°, zll. in A., Chlf., Ä.  $FeCl_3$  gibt violettrote, bei starker Verdünnung rotbraune Färbung. Nimmt sehr leicht wieder W. auf. —  $C_{10}H_7O_5Na$ . Weißer Nd. in alkoh. Lsg. —  $C_{10}H_7O_5Ag$ . Weißer Nd. *Methylester*,  $C_{11}H_{11}O_5$ . Aus dem Ag-Salz mit Jodmethyl beim Kochen. Weiße Tafeln aus Methylalkohol, F. 109—110°, zwl. in k. Methylalkohol u. A. Die Überführung der vorliegenden S. in die o-Oxyphenylglyoxylsäure oder deren Lacton ist noch nicht gelungen. (LIEBIGS Ann. 368. 76 bis 88. 31/7. [13/4.] Bonn. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

Richard Anschütz und Paul Förster, *Über die Einwirkung von Benzol und Aluminiumchlorid auf acetylierte Oxysäurechloride*. Trägt man in eine Lsg. von 15 g *Acetylmandelsäurechlorid* in 50 g  $CS_2$  und 100 g Bzl. allmählich 20 g  $AlCl_3$  ein, so entsteht anstatt des erwarteten acetylierten Acetophenonalkohols, Acetophenon und *Acetophenonalkohol (Benzoylcarbinol)*,  $C_8H_9O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2OH$ . Krystalle aus Bzl., F. 86°. In analoger Weise liefert *Acetylmandelsäurechlorid* mit Bzl. und

$\text{AlCl}_3$  anstatt des erwarteten Benzoinacetats oder Benzoin *Triphenylvinylalkohol*,  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O} = (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{OH}$ . Farblose Nadeln aus Eg., F. 135—136,5°, ll. in h. A. u. Eg., wl. in Ä., swl. in W. Wahrscheinlich entsteht zunächst Acetylbenzoin, das mit HCl Essigsäure und Desylchlorid liefert. Letzteres kondensiert sich dann von neuem mit Bzl. In der Tat läßt sich der Triphenylvinylalkohol auch aus *Desylchlorid* mit Bzl. u.  $\text{AlCl}_3$  darstellen. (LIEBIGS Ann. 368. 89—94. 31/7. Bonn. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

Richard Anschütz und Paul Walter, *Über die Oxydation der Phoronsäure mit Salpetersäure*. ANSCHÜTZ hat früher (LIEBIGS Ann. 247. 99; 284. 1; Ber. Dtsch. Chem. Ges. 26. 827. 1173) für die *Phoronsäure* die nebenstehende Konstitutionsformel angenommen, ohne daß dieselbe bisher einwandfrei bewiesen worden wäre. Dies gelang jetzt, indem durch Oxy-



dation aus der Phoronsäure *Dimethylmalonsäure* und *unsymm. Dimethylbernsteinsäure* nebeneinander erhalten wurden. Löst man 20—40 g Phoronsäure in der 3—4-fachen Menge  $\text{HNO}_3$  (D. 1,4) bei gewöhnlicher Temp. und erhitzt nach starker Verdünnung 10 Stdn. auf 90°, bis fast keine braunen Dämpfe mehr entwickelt werden, so erhält man beim Eindampfen etwas Phoronsäureanhydrid u. ein Gemisch von SS., das sich über die Kalksalze trennen läßt. Das in k. W. wl. Ca-Salz ergab *Dimethylmalonsäure*. F. 185° unter Zers. nach dem Umkrystallisieren aus  $\text{HNO}_3$ . Die Mutterlauge des dimethylmalonsauren Calciums scheidet beim Erhitzen ein zweites Ca-Salz ab, das *unsymm. Dimethylbernsteinsäure* vom F. 139° gab. Verss., aus dem Calciumsalz der Phoronsäure das entsprechende cyclische Keton zu erhalten, ergaben bisher kein Resultat. (LIEBIGS Ann. 368. 95—100. 31/7. Bonn. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

L. Mascarelli und A. Costantino, *Das Cyclohexanon als kryoskopisches Lösungsmittel (Verhalten des in Cyclohexanon gelösten Piperidins)*. MASCARELLI hat früher (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 16. I. 924; C. 1907. II. 595) gefunden, daß manche mit dem Cyclohexanon analog konstituierte Körper in Cyclohexanon anomale Erniedrigungen geben. Das Hexanon gibt normale Werte (80—85 statt 86°). Doch sind nicht alle beobachteten Anomalien (vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. II. 494; C. 1909. I. 169) durch die B. von festen Lsgg. zu erklären.

Daher ist es nötig, die B. einer festen Lsg. womöglich analytisch nach VAN BIJLERT zu beweisen. Dazu dient das System Cyclohexanon—Piperidin mit *p*-Dibrombenzol als drittem Körper. Mit reinem Piperidin (Kp. 75,5 106°) findet der Vf. Mol.-Geww. von 930—995 statt 200, während das *p*-Dibrombenzol (F. 90°, Kp. 219°) normale Werte gibt (235 statt 200). Ein besonderer Vers. ergibt, daß die beiden Lösungsgenossen sich nicht beeinflussen. Die Analysenmethode (Best. des Br und acidimetrische Best. des Piperidins) gibt exakte Resultate. Doch, da man die Menge des Lösungsmittels stets nur aus der Differenz finden kann, ist es wohl möglich, die B. von festen Lsgg. stets zu konstatieren, aber nicht die Verteilung des Piperidins zwischen fester und fl. Phase genau zu bestimmen.

Die Gefrierkurve des Systems: Cyclohexanon—Piperidin besteht aus zwei Ästen, die sich im eutektischen Punkt (ca. —33°; 62,5 Piperidin, 37,5 Cyclohexanon) schneiden. Der Ast, in dem Piperidin das Lösungsmittel ist, muß noch genauer untersucht werden. Das Piperidin scheint sich gut als kryoskopisches Lösungsmittel zu eignen. Die Vf. finden als F. ihres reinen Piperidins —13°. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 18. II. 104—11. 15/8.\* Bologna. Lab. f. allgem. Chem. d. Univ.)

W. A. ROTH-Greifswald.

George Gerald Henderson und Wilfred James Stevenson Eastburn, *Die Umwandlung von Pinen in Sobrerol*. HENDERSON u. AGNEW (Journ. Chem. Soc. London 95. 289; C. 1909. I. 1561) hatten bei Einw. von Mercuriacetat auf ein nur schwach drehendes Pinen *inaktives Sobrerol* erhalten; dasselbe entsteht aber unter gleichen Bedingungen auch aus *d*-Pinen und *l*-Pinen. Diese optische Inversion der aktiven Pinene ist wohl damit zu erklären, daß die B. des Sobrerols anscheinend nicht eine einfache Oxydation ist; wahrscheinlich entsteht zuerst ein Additionsprod. aus Pinen und Mercuriacetat, das dann in Sobrerol übergeht. — Aus russischem *Terpentinöl* ließ sich eine kleine Menge einer rechtsdrehenden Fraktion vom Kp. 156—157° isolieren, die mit Mercuriacetat eine gute Ausbeute an Sobrerol gab; hiernach ist in diesem Öl zweifellos eine kleine Menge *d*-Pinen enthalten. Auch schwedisches *Terpentinöl* liefert eine kleine, nur schwach rechtsdrehende Fraktion vom Kp. 154—157°, die aber nicht annähernd so leicht wie Pinen mit Mercuriacetat reagiert; da unter den Prodd. der Rk. kein Sobrerol nachzuweisen war, dürfte das schwedische Öl frei von Pinen sein. (Journ. Chem. Soc. London 95. 1465—66. September. The Glasgow and West of Scotland. Technical College. Chemistry Department.) FRANZ.

Bruno Rewald, *Die Spaltung der dl-Camphersulfosäure in die optisch-aktiven Komponenten*. Zur Darst. der *dl*-Camphersulfosäure behandelt man synthetischen Campher (100 g) mit einem Gemisch von 135 g Essigsäureanhydrid und 98 g konz.  $H_2SO_4$ ; nach etwa 4 Tagen erhält man etwa 40% Ausbeute an Sulfosäure u. krystallisiert aus Eg. Man löst 50 g davon in 400 ccm W., fügt 100 g Brucin in kleinen Anteilen zu der erwärmten Fl., bis alles klar gel. ist, u. engt auf etwa 300 ccm ein. Es bilden sich allmählich feste, rhomboedrische Aggregate von *d*-camphersulfosaurem Brucin (harte Krystalle aus W.). Beim Einengen der Mutterlauge schied sich in weiteren Krystallisationen das *Brucinsalz der l*-Camphersulfosäure aus in Form einer weißen, verfilzten M. kleiner Nadelchen; ist (in h. W.) leichter l. als das Salz der *d*-Säure. Beim Zerlegen der Salze mit Barytwasser wurden dann die *d*-, bzw. *l*-Camphersulfosäure erhalten; beide bilden schneeweiße Krystalle (aus Eg.) vom F. 193—195° unter Zers. — *d*-Camphersulfosäure,  $[\alpha]_D^{20} = +22,06$  ( $\alpha = 45'$ ,  $l = 2$ ,  $c = 1,65$ ,  $d = 1,02$ ); *l*-Camphersulfosäure,  $[\alpha]_D^{20} = -20,75$  ( $d = 1^\circ 30'$ ,  $l = 2$ ,  $c = 3,716$ ,  $d = 1,009$ ), war also noch durch etwas *d*-Säure verunreinigt. Es ist diese Spaltungsmöglichkeit ein weiteres Argument dafür, daß der synthetische Campher die Racemform des natürlichen ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3136—38. 25/9. [15/8.] Chem. Lab. d. Patholog. Inst. d. Univ. Berlin.) BLOCH.

Raymond F. Bacon, *Terpene und ätherische Öle von den Philippinen. III.* (Vgl. C. 1907. I. 1793.) Die Stammpflanze des Manila-Elemis ist nach den Unterss. von MERRILL (The source of Manila Elemi. Gov. Lab. Pub., Manila, 29. 51—55; 1905) *Canarium luzonicum* A. GRAY. Wenn das Harz aus dem Baume austritt, so ist es stets weich; bleibt es am Baume längere Zeit der Sonne und Luft ausgesetzt, so verliert es durch Verdunstung bzw. Polymerisation den größeren Teil seiner flüchtigen Bestandteile und wird ganz hart, das sogen. harte Elemi stammt also nicht von einer anderen Pflanze, sondern ist einfach ein Umwandlungsprod. des weichen Harzes. Das *Tacamahac-Elemi* von TSCHIRCH ist möglicherweise identisch mit dem auf den Philippinen unter dem Namen „pagsainguin“ bekannten Harze von *Canarium villosum* F.-VILL, dessen äth. Öl als Hauptbestandteil reines Cymol enthält, und das im Geruch so verschieden ist vom Manila-Elemi, daß man es kaum mit diesem verwechseln kann; es kann aber auch sein, daß TSCHIRCHS Harz ein *Dipterocarpeenharz*, das „balao“ oder „apitong“, ist, die dem Elemi täuschend ähnlich aussehen, deren äth. Öl aber eher *Sequiterpene* als *Terpene* enthält.

Der Harzfluß ist beim Elemi reichlich im Januar u. Juni, zu anderen Jahreszeiten versiegt er gänzlich; gesunde reife Bäume liefern durchschnittlich 4—5 kg Harz im Jahre.

Aus einer größeren Menge Proben von *Elemiharz*, alle von *Canarium luzonicum* stammend und in der Umgegend von Calaoag gesammelt, stellte Vf. durch Dest. im Vakuum und Ausschüteln des vom W. abgetrennten Anteils mit verd. Alkali die äth. Öle dar, aus denen nach dem Trocknen durch nochmalige Dest. die Terpene gewonnen wurden; der größere Teil der Harze lieferte dabei *Phellandren*, vereinzelt sogar solches mit Linksdrehung, während nur ganz wenige *Limonen*, und zwar rechtsdrehendes, lieferten; dagegen wurde in neun, in einem anderen Distrikte (Gumaca, Prov. Tayabas) gesammelten Harzproben sechsmal *Limonen*, zweimal  $\beta$ - und einmal  $\alpha$ -*Phellandren* angetroffen. Weiterhin wurden zwei Öle erhalten, deren Terpene ganz abweichend fast nur aus *Pinen* bestanden, u. in einem anderen Falle fand sich hauptsächlich *Dipenten*. Von allen vom Vf. untersuchten Ölen enthielten jedoch über 90% *Phellandren*; von diesem KW-stoffe scheint außer den beiden bereits bekannten Modifikationen  $\alpha$ - und  $\beta$ - noch eine höhersd.,  $K_p$ <sub>760</sub> 175—178°,  $D$ <sub>4</sub><sup>30</sup> 0,8375,  $n_D$ <sup>30</sup> = 1,4685,  $\alpha_D$ <sup>30</sup> = 82,4°, im Elemiharz vorzukommen. Bei Gelegenheit dieser Unters. hat Vf. übrigens die Beobachtung gemacht, daß *Phellandren* beim Sieden unter gewöhnlichem Drucke durchaus nicht so veränderlich ist, wie man gewöhnlich annimmt; bei mehrmaliger Dest. nimmt wohl das Drehungsvermögen um 0,5—1° ab, aber sonst ändern sich keine der anderen Konstanten des KW-stoffs. Weit nachteiliger als Wärme wirkt Sonnenlicht auf das Drehungsvermögen des *Phellandrens*.

Wird Elemiharz im Vakuum destilliert, so erhält man 12—18% Terpene und 12—15% eines höhersd. Öles, aus dem SEMMLER vor kurzem (C. 1908. II. 63) das Elemicin (Allyl-1-trimethoxy-3,4,5-benzol) isoliert hat. Der Destillationsrückstand, ungefähr 70% des Harzes, ist ein hellbraunes, durchsichtiges Harz mit glänzendem Bruche, das sich in den meisten organ. Lösungsmitteln schon in der Kälte leicht löst; die Lsgg. hinterlassen beim Verdunsten einen glänzenden, aber nur langsam trocknenden Überzug. Elemirückstand gibt mit Terpentin- u. Leinöl keinen guten Firnis; erst beim Mischen mit wechselnden Mengen Manilakopal, Schmelzen mit gekochtem Leinöl und gehörigem Verdünnen mit Terpentinöl wurden brauchbare helle Firnisse erhalten. Bei der trocknen Dest. erhält man aus dem Rückstand ein Harzöl von gleichen allgemeinen Eigenschaften, wie sie andere Harzöle haben; es dürfte auch zu denselben Zwecken verwendbar sein wie diese.

Wie Vf. früher schon angegeben hat (vgl. C. 1908. II. 60), reagiert *Limonen-chlorhydrat*, bei dessen Darst. an Stelle von  $CS_2$  als Verdünnungsmittel vorteilhafter PAe. verwendet wird, bei Ggw. von absol. Ä. mit Mg; läßt man auf die gebildete Organo-Mg-Verb. Orthoameisensäureester einwirken, so wird ein *Dihydroterpen*,  $C_{10}H_{18}$ ,  $K_p$  171—173°,  $n_D$ <sup>30</sup> = 1,4610, und wahrscheinlich auch etwas Diterpen gebildet. Sauerstoff reagiert mit der Mg-Verb. des Limonenmonochlorhydrats unter gleichzeitiger B. von Terpeneol, sowie kleiner Mengen von Dihydroterpen. Benzaldehyd wirkt auf die Mg-Verb. des Limonenbromhydrats, welches letzteres,  $K_p$ <sub>10</sub> 106—109°,  $D$ <sub>4</sub><sup>30</sup> 1,1211,  $n_D$ <sup>30</sup> = 1,5012, man vorteilhaft aus Limonen unter Verwendung von PAe. darstellt, in gleicher Weise wie auf die Mg-Verb. des Chlorhydrats, es wird die Hauptmenge des angewandten Benzaldehyds zurückgewonnen, und nebenher entsteht Dihydrolimonen; ebenso reagiert Acetaldehyd. Die Mg-Verb. des Limonenmonobromhydrats bildet alsbald nach der Darst. ein in Ä. unl. Öl, das nach einigen Tagen zu einer krystallinischen M. erstarrt. Läßt man eine Mischung von je 150 g Limonenbromhydrat u. Benzaldehyd langsam hinzutropfen zu 35 g aktiviertem Mg, die mit 400 ccm Ä. übergossen sind, so findet ziemlich heftige Rk. statt, und man erhält bei der üblichen Aufarbeitung eine aus Bzl. kry-



stallisierende Verb. der Zus.  $C_{30}H_{30}Br_4$  oder  $C_{30}H_{30}Br_4$ , F. etwa  $212^\circ$  (Zers.; von  $195^\circ$  an Dunkelfärbung), deren Konstitution noch unklar ist; nebenher bildet sich auch etwas Tetrahydrolimonen,  $C_{10}H_{16}$ .

Phellandrenmonochlorhydrat, Kp.  $180-83^\circ$ , D.<sup>20</sup> 0,960,  $n_D^{20} = 1,4770$ , läßt sich ebenso wie Limonenmonochlorhydrat bei Ggw. von PAE. darstellen; es reagiert nur unvollkommen mit Mg bei Ggw. von Ä.  $\alpha$ -Phellandrenbromhydrat, in analoger Weise gewonnen, D.<sup>20</sup> 1,1302,  $n_D^{20} = 1,5018$ , beginnt schon beim Erwärmen auf  $85^\circ$  HBr abzuspalten und läßt sich daher selbst im Vakuum nur unterhalb dieser Temp. destillieren; bei der GRIGNARDSchen Rk. mit Benzaldehyd wird ein großer Teil des Aldehyds unverändert wiedergewonnen, als hauptsächliches Reaktionsprod. erhält man Dihydrophellandren, Kp.  $169-173^\circ$ , D. 0,8220,  $n_D^{20} = 1,4660$ , und daneben in untergeordneter Menge Benzoin. Phellandrendichlorhydrat krystallisiert nicht und gibt schon bei gewöhnlicher Temp. HCl ab; es reagiert nicht mit Mg nach GRIGNARD. Kocht man  $\alpha$ -Phellandrenmonochlorhydrat mit überschüssiger alkoh. KHO, so entsteht Dipenten.  $\alpha$ -Phellandren nimmt in Eisessigsig. 2 Atome Brom auf, das Dibromid reagiert mit Mg nach GRIGNARD u. die Organo-Mg-Verb. liefert bei Einw. von W. neben schwach bromhaltigen Polymerisationsprodukten nicht unbeträchtliche Mengen eines Dihydroterpens, Kp.  $170-172^\circ$ , D.<sup>20</sup> 0,8231,  $n_D^{20} = 1,4590$ .

Lemongrasöl. *Andropogon citratus* DC. wird auf den Philippinen nicht in größerem Maßstabe angebau, es kommt wildwachsend dort überall vor und gedeiht auch als Gartenpflanze; es wird vorläufig noch nicht dazu verwendet, um Öl für den Handel daraus zu destillieren. Vf. ist der Ansicht, daß sich auf den Philippinen bei gutem Boden und mindestens dreimaligem Schnitt des Krautes im Jahre eine Ausbeute von ungefähr 240—300 kg Öl vom Hektar erzielen lasse, zumal da das junge Gras öreicher ist als das ältere; mehrere von ihm selbst destillierte Öle (Ausbeute 0,2—0,21%) enthielten 77—79% Citral und waren auch sonst von guter Beschaffenheit. — Die Rinde von *Cinnamomum Mercadoi* Vid., welcher Baum ebenfalls überall auf den Philippinen zu finden ist, liefert 1,04% eines hellgelben, nach Sassafras riechenden Öles, D.<sup>20</sup> 1,0461,  $n_D^{20} = 1,5270$ ,  $\alpha_D^{20} = +4^\circ$ , das fast ganz aus Safrol besteht. — Die Früchte von *Pittosporum resiniferum* Hemsl., die wegen ihres Geruches und ihrer Brennbarkeit, selbst in frischem Zustande, auf den Philippinen unter dem Namen „Petroleumnüsse“ bekannt sind, liefern, in zerkleinertem Zustande gepreßt oder mit Wasserdampf ausdestilliert, ein äth. Öl, das ansehnliche Mengen *n*-Heptans und ein Dihydroterpen,  $C_{10}H_{18}$ , Kp.  $158-160^\circ$ , D.<sup>20</sup> 0,8252,  $n_D^{20} = 1,4587$ ,  $\alpha_D^{20} = 29,6^\circ$ , enthält; das Mengenverhältnis, in dem sich diese beiden KW-stoffe im Öle finden, schwankt je nach der Jahreszeit und dem Grade der Reife der Früchte. Das aus einer anderen *Pittosporum*art, *P. pentandrum* (Blanco) Merr., gewonnene äth. Öl besteht in der Hauptsache aus demselben Dihydroterpen, das in den höhersd. Anteilen des Öles der Petroleumnüsse vorkommt.

*Andropogon squarrosus* L. f. (*Andropogon muricatus* Retz.) ist auf den Philippinen einheimisch und findet sich wildwachsend reichlich in allen Teilen des Archipels; die Wurzeln dieser *Andropogon*art, bekannt als Vetiverwurzeln, werden aber bisher von dort nicht ausgeführt. Vf. hat sie verschiedentlich auf äth. Öl verarbeitet; nach seinen bisherigen Beobachtungen scheint die geeignetste Zeit zur Einsammlung der Wurzeln etwa drei Monate nach der Pflanzung zu sein. Er ist geneigt, anzunehmen, daß ausgeprägte Unterschiede in der Zus. des Öles vorhanden sind, die sich auf das Alter der Wurzeln, Art der Aufbewahrung, Dest. etc. zurückführen lassen; so roch ein von ihm untersuchtes Öl wenig ausgesprochen nach Vetiveröl, erinnerte aber im Geruch stark an Gurjunbalsam, während dagegen ein anderes bei der Verseifung große Mengen von Benzoesäure lieferte.

Balaoharz balsam stammt von *Dipterocarpus vernicifluus* Blanco und *D. grandiflorus* Blanco; er wird von den Eingeborenen auf den Philippinen zu Firnis verwendet, trocknet aber nur sehr langsam zu einem allerdings festen und harten Überzuge ein. Zwei untersuchte Muster hatten SZ. 13, bzw. 10 und VZ. 18,5, bzw. 34,16. Aus dem verseiften Harzbalsam ließ sich unschwer ein dem Anscheine nach einheitliches *Sesquiterpen*,  $C_{15}H_{24}$ ,  $Kp_6$  118—119°,  $D_4^{20}$  0,9104,  $n_D^{20} = 1,4956$ ,  $\alpha_D^{20} = +116,4^\circ$ , isolieren, das der Mol.-Refr. nach zu den bicyclischen Sesquiterpenen mit zwei Doppelbindungen gehören dürfte; es sd. unter gewöhnlichem Drucke bei 261—262,4° (korr.), wobei es sich schwach gelb färbt. Es liefert in Ligroinlsg. mit HCl-Gas kein festes Chlorhydrat; das Additionsprod. läßt sich nicht unzersetzt im Vakuum destillieren, und es reagiert nur unbedeutend mit Magnesium. — *Blumea balsamifera* DC. wird an manchen Orten auf den Philippinen sehr reichlich angetroffen. Die Blätter dieser Pflanze liefern 0,1—0,4% eines gelben, campherähnlich riechenden, äth. Öles, das zum größten Teile aus fast reinem *l-Borneol* besteht. Nach Schätzung des Vfs. ließen sich bei viermaliger Pflücke im Jahre vom Hektar 50000 kg Blätter und daraus 50—200 kg Borneol gewinnen. — *Lantana Camara* L. ist als Unkraut so sehr verbreitet auf den Philippinen, daß es wohl zur Gewinnung von äth. Öl benutzt werden könnte; es erinnert im Geruche etwas an Salbei, hat  $D_4^{20}$  0,9132,  $n_D^{20} = 1,4913$ ,  $\alpha_D^{20} = +11,5^\circ$  und geht bei 11 bis 12 mm Druck fast völlig zwischen 125 und 140° über.

Durch weitere Unters. zahlreicher Muster von *Ylang-Ylangöl* ist die vom Vf. früher schon ausgesprochene Meinung, daß Öle erster Qualität durch niedrigen Brechungsindex, niedriges Drehungsvermögen und hohe Esterzahl ausgezeichnet sind, bestätigt worden. Durch Ausziehen mit PAe. lassen sich aus den Ylangblüten 0,7—1,0% eines stark dunkelgefärbten Öles, das reichliche Mengen Harz enthält, gewinnen; in stark verd. Zustände besitzt es den angenehmen Geruch der Blüten.  $D_4^{20}$  0,940,  $n_D^{20} = 1,4920$ ; EZ. 135, AZ. 208. — Aus den Blättern einer nicht näher bekannten Fagaraart wurde in geringer Ausbeute ein äth. Öl erhalten, das *Limonen* und wahrscheinlich ferner ein Limonenderivat enthält, das auch durch Einw. einer verd. alkal.  $CuSO_4$ -Lsg. auf Limonen entsteht. — Das äth. Öl aus *Hyptis suaveolens* Poir. enthält als Hauptbestandteil *Menthol*. — Ein Vers., aus den Champacablüten von *Michelia Champaca* und *M. longifolia* Bl. durch Dest. mit Wasserdampf äth. Öl zu erhalten, war erfolglos; wohl aber ließ sich durch Maceration mit Paraffinöl der Wohlgeruch der Blüten ausziehen, der nun mit starkem A. aufgenommen und als Grundlage für Parfümerien benutzt werden kann. — Aus den Blüten von *Plumeria acutifolia* Poir. läßt sich zwar durch Extraktion mit leichtsd. PAe. wohlriechendes Öl gewinnen, indessen wird, wie bei den Champacablüten, ein wesentlich besseres Ergebnis auch hier durch Maceration mit Paraffinöl erzielt. — Zittwerwurzel von *Curcuma Zedoaria* Rosc. lieferte in einer Ausbeute von 0,665% ein dunkles, grünlichbraun gefärbtes, äth. Öl mit  $D_4^{20}$  0,933,  $n_D^{20} = 1,4920$ , das wahrscheinlich optisch inaktiv ist. Es enthält allem Anscheine nach Cineol und soll genauer untersucht werden. (The Philippine Journ. of Science 4. 93—132. März. Manila. Bureau of Science, Chem. Lab.)

HELLE.

G. Busignies, *Über einige stickstoffhaltige Äthylenderivate*. Aus Methyl-, Äthyl-, Isoamyljodid u. Benzylchlorid einerseits und Dimethylamino-, Tetramethyldiamino- und Tetraäthyldiaminobenzophenon andererseits erhielt Vf. in Ggw. von Ä. am Rückflußkühler folgende Äthylenamine: a. *p-Dimethylaminodiphenyläthen*, F. 47°. — a. *p-Dimethylaminodiphenylpropen*, F. 91°. — a. *p,p-Tetramethyldiaminodiphenyläthen*,  $CH_3 : C[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2$ , F. 115°. — a. *p,p-Tetramethyldiaminodiphenylpropen*,  $CH_3 \cdot CH : C[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2$ , F. 99°. — a. *Isoamylidentetramethyldiaminodiphenylmethan*, F. 61°. — a. *p,p-Tetraäthyldiaminodiphenyläthen*, F. 102°. — a. *p,p-Tetra-*

äthyl-diaminodiphenylpropen, F. 56°. — Nur aus Benzylchlorid und Dimethylamino-benzophenon ließ sich das Zwischenprod., das *Dimethylaminodiphenylbenzylcarbinol*, F. 131–132°, isolieren. — Durch Anlagerung von 2 Atomen H an die obigen Äthylenderivate oder durch Kondensation der betreffenden Aldehyde oder Acetale mit den entsprechenden tertiären cyclischen Aminen erhält man die korrespondierenden gesättigten Verbb. *p,p*-Tetramethyl-diaminodiphenyläthan, F. 67°. — *p,p*-Tetramethyl-diaminodiphenylpropan, F. 50°. — *p,p*-Tetramethyl-diaminodiphenylphenyläthan, F. 127°. — *p,p*-Tetraäthyl-diaminodiphenyläthan, F. 45°. — Die Äthylenderivate und die korrespondierenden gesättigten Verbb. sind unl. in W. und besitzen ausgeprägt basische Eigenschaften. (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 348–50. [2/8.\*]) DÜSTERBEHN.

H. Duval, *Versuche zur Benzidinumlagerung in der Diphenyl-, Diphenylmethan- und Diphenyläthanreihe*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 341; C. 1906. I. 936.) Die Hydrazoderivate des Diphenyls sind SnCl<sub>4</sub> und sd. HCl gegenüber beständig. In allen übrigen Fällen bildet sich bei der Einw. von überschüssigem SnCl<sub>4</sub> in sd. salzsaurer Lsg. auf die Azoderivate stets das Aminoderivat, so beim Azodiaminodiphenylmethan, Azotetramethyl-diaminodiphenylmethan, Azodiphenylmethandicarbonsäureäthylester und Azodiphenyläthan. Bei der Einw. von sd. HCl auf die Hydrazoderivate bestimmen die Kernsubstituenten den Reaktionsverlauf. So bilden die elektropositiv substituierten Derivate (*Hydrazodiaminodiphenylmethan*, *Hydrazotetramethyl-diaminodiphenylmethan*) ein Acridinderivat, während die elektro-negativ substituierten Derivate (z. B. *Hydrazodiphenylmethandicarbonsäureäthylester*) in beträchtlicher Menge zur Azoverb. oxydiert werden.

*Azotetramethyl-diaminodiphenylmethan* (I.), rote Blättchen aus A., F. 213°. B. Man löst 25 g Dinitrotetramethyl-diaminodiphenylmethan in 300 ccm Pyridin, setzt

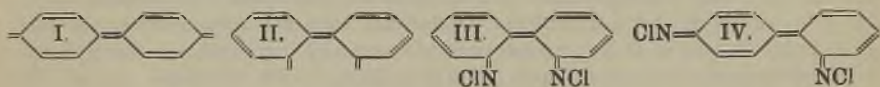
I.  $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$     II.  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{COO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$

40 g Zinkstaub, 75 ccm W. und 30 ccm HCl hinzu, erhitzt bis zur Entfärbung auf dem Wasserbade, filtriert und fällt das Filtrat durch W. Den Nd. löst man in A. wieder auf, macht die Lsg. alkal., oxydiert sie durch einen Luftstrom, reduziert die Fl. nochmals durch Zinkstaub und Natronlauge und oxydiert sie von neuem durch Luft. — *Azoxydiphenylmethandicarbonsäure*. Man versetzt eine Lsg. von 1 g Dinitrodiphenylmethandicarbonsäureäthylester in 35 ccm A. mit 4 ccm W., 10 ccm n.-NH<sub>4</sub>Cl-Lsg. und 4 g Zinkstaub, erhitzt 5 Minuten zum Sieden, filtriert, macht das Filtrat alkal., behandelt es mit Luft, säuert an und kristallisiert die Verb. durch Kochen der wss. Lsg. ihres Pyridinsalzes. — *Azodiphenylmethandicarbonsäureäthylester* (II.), gelbe Blättchen aus Chlf. + A., F. 233°. B. Man reduziert 1 g Azoxydiphenylmethandicarbonsäureäthylester, erhalten durch Esterifizierung der vorhergehenden S. mit A. und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, in essigsaurer Lsg. durch Erhitzen mit Zinkstaub, filtriert, fällt das Filtrat mit W., löst den Nd. in Chlf. und behandelt die Lsg. mit HgO. — *Azodiphenyläthan* (nebenstehend), gelbe Blättchen aus 50%ig. A., F. 112,5°.

B. Man löst einerseits 2 g Dinitrodiphenyläthan in 60 g A., andererseits 3,5 g Ba(OH)<sub>2</sub> in 40 g W., mischt beide Lsgg. in der Siedehitze, setzt 8 g Zinkstaub hinzu, erhitzt auf dem Wasserbade bis zur Entfärbung und filtriert. Das Filtrat behandelt man mit HgO, fällt das Ba durch CO<sub>2</sub> aus, filtriert, konz. das Filtrat auf dem Wasserbade, setzt 1 ccm 10%ig. HCl hinzu und extrahiert mit Ä. (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 401–2. [9/8.\*]) DÜSTERB.

Wilhelm Schlenk, *Über chinoide Biphenyl-derivate*. Zweite Mitteilung. (Mitbearbeitet von Hugo Keller und Angelo Knorr.) (Fortsetzung von LIEBIG'S

Ann. 363. 313; C. 1909. I. 179.) Chinonchlorimide. Aus der Fähigkeit des Biphenyls, parachinoide Verb. mit dem System I. zu liefern, geht eine Analogie zwischen der p-Stellung in Biphenyl und der 1,4-Stellung in Bzl. hervor. Es war daher die Frage von Interesse, ob eine entsprechende Analogie zwischen den o,o'-Stellungen im Biphenyl und der 1,2-Stellung im Bzl. existiert, d. h. ob im Biphenyl eine chinoiden Gruppierung II. möglich ist, was nach der Unempfindlichkeit des o-Diphenols gegen Silberoxyd und Bleidioxyd ziemlich unwahrscheinlich war. Es gelang aber überraschenderweise leicht, das o,o'-Diaminobiphenyl in das Chinondichlordiimid überzuführen. — o,o'-Diphenochinondichlordiimid,  $C_{12}H_8N_2Cl_2$  (III). Aus o,o'-Diaminobiphenyl in sehr verd. HCl mit 3 Mol. Natriumhypochloritlg. unter Eiskühlung. Schokoladenbraunes Pulver; zll. in A. u. Chlf., zwl. in Ä., swl. in W. und Lg. Sehr zersetzlich. Verpufft beim Erhitzen. Die Lsg. in A. bläut Guajactinktur. — o,p'-Diphenochinondichlordiimid,  $C_{12}H_8N_2Cl_2$  (VI). Aus Diphenylin in verd. HCl mit Natriumhypochlorit. Lederbraunes Pulver. Verpufft beim Erhitzen. Bläut Guajactinktur: ll. in Chlf., zwl. in A., swl. in A., unl. in W.



Teilchinoide Imoniumsalze. Das früher (l. c.) mitgeteilte Resultat, daß die bei der Oxydation von Benzidin und dessen Derivaten auftretenden blauen Substanzen teilchinoide Imoniumsalze sind, die aus 1 Mol. Imin, 1 Mol. Amin und 2 Äquivalenten S. bestehen, beschränkt sich auf die Chloride. Infolge der früheren Beobachtung, daß Tetrabrombenzidin keine blauen oder grünen Oxydationsprodd. liefert, wurden jetzt noch andere Benzidinderivate untersucht. Es ergab sich, daß Benzidinderivate, die durch Substitution im Kern oder am Stickstoff zu sehr schwachen Basen geworden sind, ganz allgemein keine blauen oder grünen Oxydationsprodd. liefern. So ergaben o- und m-Dinitrobenzidin, m-Dinitro-o-toluidin und Diacetylbenzidin keine teilchinoiden Salze. Außerdem ergab sich aber, daß ganz allgemein nur diejenigen Benzidinbasen teilchinoide Salze bilden können, welche substantive Baumwollfarbstoffe liefern. Dies ist bekanntlich nicht der Fall, wenn in m-Stellung zu den Aminogruppen einwertige Substituenten vorhanden sind. Stehen dagegen in der m-Stellung zweiwertige Reste, die Ringbildung veranlassen (Benzidinsulfon, Diaminofluoren), so werden substantive Baumwollfarbstoffe geliefert. Außer den zu schwach basischen lieferten alle o-substituierten Benzidinbasen (o-Tolidin, o-Dichlortolidin, o-Dibromtolidin, o-Dianisidin, Benzidin-o-dicarbonsäure) sowie Diaminofluoren und Benzidinsulfon teilchinoide Imoniumsalze, nicht aber m-Tolidin und Benzidin-m-dicarbonsäure.

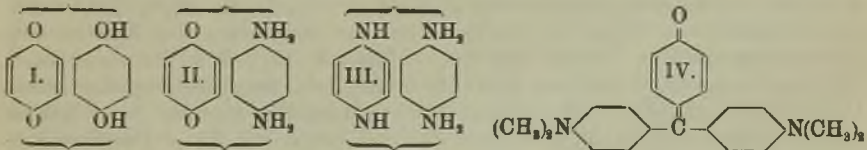
Anhang. Über das Cörlignon. Eine quantitativ ausgeführte Reduktion von Cörlignon mit Zinnchlorür ergab, daß dasselbe ein Chinon u. kein Chinhydron ist. (LIEBIGS Ann. 368. 271—77. 6/9. München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.)

POSNER.

Wilhelm Schlenk, Über die Natur der Chinhydrone und der Triphenylmethanfarbstoffe. (Mitbearbeitet von Angelo Knorr.) Neue Typen chinhydronartiger Verbindungen. Während sich Hydrochinonmonomethyläther leicht mit Chinon vereinigt, soll nach WICHELHAUS Dimethyl- und Diäthylhydrochinon ohne Einw. auf Chinon sein. Dies stimmt nicht für alle Versuchsbedingungen. Schmilzt man Hydrochinondimethyläther mit Chinon zusammen, so tritt starke Farbvertiefung zu Braunrot u. beim Zusammenschmelzen mit Chloranil zu Violettblau auf. Beim Erkalten verschwindet die Farbe wieder. Es entstehen also offenbar labile Chinhydrone, die bei gewöhnlicher Temp. wieder in ihre Bestandteile dissoziieren.

Während man teilchinoide Salze in größerer Zahl kennt, ist biher noch keine chinhydronartige Base, wie sie solchen Salzen zugrunde liegt, bekannt. Vf. findet, daß derartige basische Chinhydronen zwar existenzfähig, aber meist schlecht charakterisierte Verbb. sind. Gut isolierbar ist eine *Chinhydronbase*  $C_{12}H_{16}N_4$ , die aus *Chinondiamin* und Benzidin in äth. Lsg. als dunkelroter Nd. entsteht. Rubinrote Nadeln oder Blättchen, die beim Zerreiben hellziegelrot werden. Zers. sich bei ca. 128°. Bei 145° völlig geschm. Hellgelb l. in  $H_2SO_4$ , violett l. in HCl. Liefert bei der Reduktion Benzidin und Phenylendiamin.

Zwischen den eigentlichen Chinhydronen (I.) und den teilchinoiden Imoniumverbb. (III.) stehen die Anlagerungsprodd. von p-Diaminen an *Chinone*, die Vf. als *Chinondiamine* (II.) bezeichnet. Von diesen untersucht Vf. eine Reihe von Beispielen, die alle die Komponenten im molekularen Verhältnis 1 : 1 enthalten, tief gefärbt sind u. in Leg. leicht dissoziieren. Nur in der Verb. aus p-Phenylendiamin und Chinon stehen die Komponenten im Verhältnis 2 : 5. Von den Benzidinbasen liefern diejenigen die beständigsten Verbb., welche sich zur Darst der teilchinoiden Imoniumsalsen eignen (s. vorstehendes Ref.). — Verb.  $C_{12}H_8N_2O_2Cl_4$ , aus Chloranil und p-Phenylendiamin in k. Bzl. Blauschwarze Nadeln. — Verb.  $C_{16}H_{16}O_2N_2Cl_4$ , aus Chloranil und Tetramethyl-p-phenylendiamin in k. Bzl. Bronze glänzende, rote Nadeln; l. in h. A. mit blauer Farbe. Scheidet sich beim Erkalten größtenteils unverändert wieder ab. F. 80° unscharf. — Verb.  $C_{42}H_{90}O_{10}N_4 = 5 C_6H_4O_2 + 2 C_6H_5N_2$ . Aus Chinon u. p-Phenylendiamin in k. Ä. Tiefblaue Kristalle. Dissoziiert schon mit k. Bzl. F. 83° unscharf. — Verb.  $C_{30}H_{14}O_2N_2Br_2Cl_4$ . Aus Chloranil u. o,o'-Dibrom-o-tolidin in h. Toluol. Blauschwarze oder grünschwarze Nadeln. F. 225 bis 228°. — Verb.  $C_{30}H_{14}O_2N_2Br_6$ . Aus Bromanil und o,o'-Dibrom-o-tolidin. Von gleichem Aussehen. F. gegen 190°. Beide Verbb. sind schwärzlichgrün in w. Bzl. l. Bei größerer Verdünnung tritt vollkommene Dissoziation und Entfärbung ein, während beim Erkalten ohne vorherige Färbung der Lsg. wieder die dunklen Kristalle der Chinondiamine abgeschieden werden. — Verb.  $C_{30}H_{14}O_2N_2Cl_6$ . Aus Chloranil und o,o'-Dichlor-o-tolidin in h. Toluol. Schwarze Nadeln. Analoge Verbb. lieferte Chloranil mit o-Dianisidin u. p,p'-Diaminofluoren. — Verb.  $C_{32}H_{20}O_2N_2Cl_4$ . Aus Chloranil u. Tetramethylbenzidin in h. Toluol. Violetschwarze Blättchen. — Verb.  $C_{32}H_{20}O_2N_2Br_4$ . Aus Bromanil u. Tetramethylbenzidin. Von gleichem Aussehen. Auch *Fluorenon*, das man gewissermaßen als halbchinoid betrachten kann, liefert mit Diaminen Anlagerungsprodd., die den Chinondiaminen ähnlich sind und auf 2 Mol. Fluorenon 1 Mol. Diamin enthalten. — Verb.  $C_{22}H_{24}O_2N_2$ . Aus Fluorenon und p-Phenylendiamin in h. A. Ziegelrote Nadelchen. Wird von organ. Lösungsmitteln sofort gespalten. — Verb.  $C_{28}H_{26}O_2N_2$ . Aus Fluorenon und Benzidin in h. A. Gelbe Prismen oder Blätter. F. 126—127°. Ziemlich beständig.



Zur Konstitution der chinhydronartigen Verbindungen. Vf. ist der Ansicht, daß alle bisher für die *Chinhydronen* aufgestellten Strukturformeln unzulänglich sind, u. daß sich für dieselben weder mit „Partialvalenzen“, noch mit „Nebenvalenzen“ eine befriedigende Erklärung geben läßt. Er hält sie für molekulare Anlagerungsprodd., für die man vorläufig mit Valenzstrichen kein Strukturbild geben kann. Zwischen den eigentlichen Chinhydronen und den merichinoiden Imoniumsalsen besteht kein konstitutioneller Unterschied, und die Annahme eines

„verteilt-chinoiden“ Zustandes für die sogenannten WURSTERSchen Salze ist daher nicht gerechtfertigt.

Zur Konstitution der Triphenylmethanfarbstoffe. Vf. hält weder die BAEYERsche, noch die WILLSTÄTTERSche Theorie für die Konstitution der Triphenylmethanfarbstoffe für richtig. Wie aus folgendem hervorgeht, ist das Tetramethyldiaminofuchson (IV.) in bezug auf Farbintensität ein richtiger Farbstoff. Hier ist aber ein Zustandswechsel zwischen den Ringen (bezw. ein „verteilt-chinoider“ Zustand) nicht möglich. Die Beziehungen dieser Verb. lassen sich gegenwärtig nicht strukturechemisch formulieren. — *Tetramethyldiaminofuchson*,  $C_{24}H_{24}ON_2$  (IV.). Aus p-Methoxymalachitgrün durch 15-stdg. Kochen mit einem Gemisch von 3 Tln. Eg. und 1 Tl. 60%ig.  $H_2SO_4$ . Himbeerroter Nd. beim Übersättigen mit NaOH. Ziegelrote prismatische Krystalle aus Bzl. oder Toluol; l. in Bzl. mit orangeroter, in A. mit blauschichtigfuchsinartiger Farbe. Die Lsg. in Bzl. ist kolloidal. Das als Ausgangsmaterial dienende *p-Methoxymalachitgrün* wurde aus MICHLEERS Keton und p-Jodanisol nach GIGNARD dargestellt u. als Oxalat isoliert. (LIEBIGS Ann. 368. 277—95. 6/9. München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.) POSNER.

Wilhelm Schlenk, *Über Analoga des Triphenylmethyls in der Biphenylreihe. Erste Abhandlung.* (Mitbearbeitet von Tobias Weickel.) Die Vf. wollen zu der Frage nach der Konstitution des Triphenylmethyls neues Material liefern, indem sie untersuchen, welche Veränderungen der schrittweise Ersatz der drei Phenyle durch Biphenyl hervorruft. Die Unters. ergab, daß beim schrittweisen Ersatz der drei Phenylreste im Triphenylcarbinol durch p-Biphenylreste sich die Farbe der Lsgg. in Eg.- $H_2SO_4$  schrittweise vertieft. Wären nun die Salze chinoid konstituiert, so müßte an irgend einer Stelle dieser Reihe ein Übergang vom chinoiden Phenylrest zum chinoiden Diphenylrest stattfinden, der sich durch eine sprungweise Farbänderung äußern müßte. Man kann also aus der gleichmäßigen Abstufung der Färbungen schließen, daß nicht ein chinoider Ring Hauptfarbträger ist, sondern daß alle drei Kerne in gleicher Weise an der Färbung der Carbinolsalze beteiligt sind.

Experimenteller Teil. *Diphenylmonobiphenylcarbinol*,  $(C_6H_5)_2 : C(OH) \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_5$ . Aus 35 g p-Jodbiphenyl (s. unten) in 250 ccm w. Ä., 5 g aktiviertes Magnesium u. 20 g Benzophenon, oder aus 11 g Brombenzol in 100 ccm Ä. mit 2 g Magnesium u. 7 g Biphenyl-p-carbonsäuremethylester (s. unten). Nadeln aus Lg. oder verd. Eg. Zuweilen Platten, F. 136°, sl. in Bzl., ll. in h. Eg., zwl. in h. Lg. Die Lsg. in Eg. färbt sich auf Zusatz von  $H_2SO_4$  intensiv gelbrot. — *Diphenylmonobiphenylchlormethan*,  $C_{22}H_{16}Cl = (C_6H_5)_2 : CCl \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_5$ . Aus vorstehendem Carbinol beim Kochen mit 10 Tln. Acetylchlorid. Quadratische Tafeln oder Würfel, F. 147,5°. — *Phenylbiphenylcarbinol*,  $C_{21}H_{14}O = C_6H_5 \cdot C(OH) : (C_6H_4 \cdot C_6H_5)_2$ . Aus 40 g Brombenzol in 60 ccm Ä. mit 6 g aktiviertem Magnesium, 80 g Xylol u. 40 g Diphenylbenzophenon. Nadeln aus Bzl. + PAe., F. 151°, ll. in Bzl., zwl. in Ä. Die Lsg. in Eg. färbt sich mit  $H_2SO_4$  fuchsinrot. — *Phenylbiphenylchlormethan*,  $C_{21}H_{13}Cl = C_6H_5 \cdot CCl : (C_6H_4 \cdot C_6H_5)_2$ . Aus vorstehendem Carbinol beim Kochen mit Acetylchlorid, F. 131,5°, ll. in Lg. Fällt bei Zusatz von Ä. — *Triphenylcarbinol*,  $C_{27}H_{20}O = (C_6H_5 \cdot C_6H_4)_3 : COH$ . Aus 11,2 g p Jodbiphenyl, 40 ccm Ä., 30 g Anisol und aktiviertem Magnesium mit 2 g Biphenylcarbonsäuremethylester in 10 g Ä., oder mit p,p'-Diphenylbenzophenon in gleicher Weise. Läßt sich auch aus  $CCl_4$  u. Biphenyl nach der FRIEDEL-CRAFTSSchen Methode erhalten, doch ist diese Methode unzuverlässig. Weiße Nadeln aus Eg., F. 207—208°, ll. in Bzl., wl. in Ä. Die Lsg. in Eg. färbt sich mit  $H_2SO_4$  intensiv blauschichtig rot. — *Triphenylchlormethan*,  $C_{27}H_{20}Cl$ . Aus vorstehendem Carbinol beim Kochen mit 10 Tln. Acetylchlorid und Bzl. Weiße Nadeln, F. 195°, ll. in Bzl., swl. in Ä. und Lg.

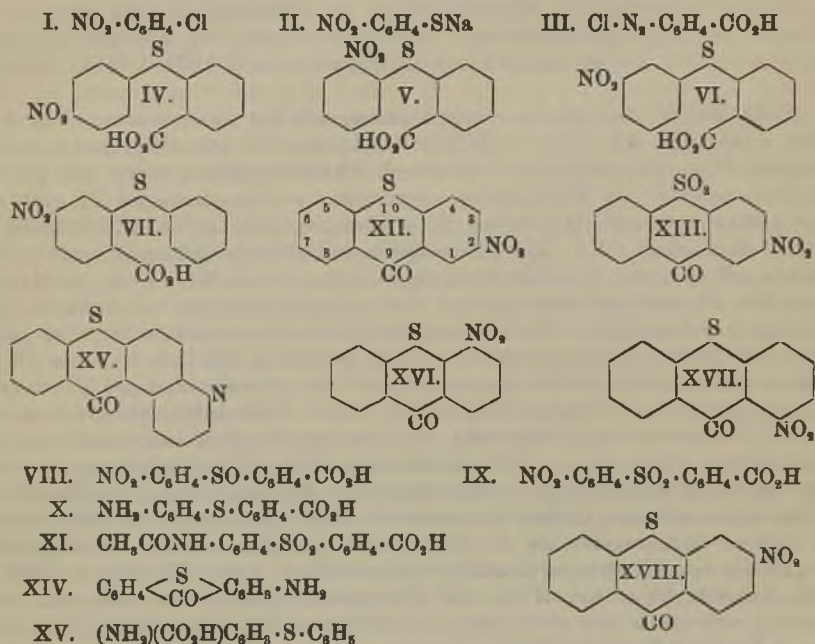
*p*-Aminobiphenyl. Aus 37 g *p*-Nitrobiphenyl in 350 ccm A. mit 240 g Zinnchlorür und 240 ccm konz. Salzsäure,  $Kp_{15}$  191°. — *p*-Jodbiphenyl,  $C_{12}H_{10}J$ . Die Suspension von 60 g Aminobiphenylchlorhydrat in verd. Salzsäure wird diazotiert und mit einer konz. Lsg. von 100 g Jodkalium versetzt. Krystalle aus Eg.,  $F. 112^{\circ}$ ,  $Kp_{40}$  222°. — *Biphenyl-p*-carbonsäure. Aus dem Nitril beim Kochen mit Eg. und 50%ig.  $H_2SO_4$ . Krystalle aus Eg.,  $F. 222^{\circ}$ . — *Methylester*,  $C_{14}H_{12}O_2$ . Aus der S. u. Methylalkohol beim Sättigen mit HCl u. Erhitzen,  $F. 117,5^{\circ}$ . (LIEBIGS Ann. 368. 295—304. 6/9. München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.) POBNER.

Arthur G. Green, *Die chinoiden Salze der Phthaleine und die Ursache der Farbe in der Triphenylmethanreihe*. (Journ. Soc. Chem. Ind. 28. 638—40. 30/6. [7/6.\*] Leeds Univ. Department of Tinctorial Chemistry. — C. 1909. I. 1874.) FRANZ.

Fritz Mayer, *Derivate der Thiosalicylsäure und des Thioxanthons*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1132; C. 1909. I. 1573.) Der Vf. hat, ausgehend von substituierten Phenylthiosalicylsäuren (Diphenylsulfidcarbonsäuren), Nitro- und Aminosubstitutionsprod. des Thioxanthons dargestellt. *p*-Chlornitrobenzol (I.) gibt mit  $Na_2S$  *p*-Nitrothiophenol (II.), dieses mit *o*-Diazobenzoessäure (III.) 4-Nitrodiphenylsulfid-2'-carbonsäure (IV.). Die 2-Nitrodiphenylsulfid-2'-carbonsäure (V.) konnte auf analogem Wege nicht kristallisiert erhalten werden, sie wurde in Form des Methyl-esters aus Thiosalicylsäuremethylester und *o*-Chlornitrobenzol unter Zusatz von Kupferpulver dargestellt. Die 3-Nitrodiphenylsulfid-2'-carbonsäure (VI.), zu deren Darst. die Reaktionsfähigkeit der in *o*- oder *p*-Stellung nitrosubstituierten Chlorbenzole nicht benutzt werden konnte, entstand aus *m*-Jodnitrobenzol, Thiosalicylsäuremethylester und Kupferpulver unter Druck. 3-Nitrodiphenylsulfid-6-carbonsäure (VII.) wurde durch Kuppelung von Thiophenol mit 1-Amino-3-nitrobenzol-6-carbonsäure gewonnen. — Die substituierten Phenylthiosalicylsäuren und ihre Ester gehen bei der Oxydation mit Chromsäure u. Eg. (auch in großem Überschuß) in die entsprechenden Sulfoxydcarbonsäuren (VIII.) über (auch Thiosalicylsäuren mit anderen Substituenten als der Nitrogruppe verhalten sich so). Es zeigte sich so, daß die von WEEDON u. DAUGHTY (Amer. Chem. Journ. 33. 386; C. 1905. I. 1394) bei der *Einv.* von  $HNO_3$  auf Phenylthiosalicylsäure als Nebenprod. entstandene nitrierte S. von der fraglichen Konstitution  $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot SO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  (1') oder  $C_6H_5 \cdot SO \cdot C_6H_4(NO_2)(?) (CO_2H)$  (1') 4-Nitrodiphenylsulfoxyd-2'-carbonsäure (VIII.) ist. Bei der Oxydation der Phenylthiosalicylsäuren in anfänglich neutraler Lsg. mit  $KMnO_4$  entstehen dagegen Sulfonylcarbonsäuren (IX.).

Die Abspaltung von W. aus den nitrierten SS. mittels  $H_2SO_4$  zwecks Ringschluß zu Nitrothioxanthonen ist nicht gelungen. dagegen die Umwandlung von aminosubstituierten SS. (X.) in Aminothioxanthonen (XIV.). Die Nitrothioxanthonen (XII.) wurden über die Säurechloride der entsprechenden Sulfidcarbonsäuren gewonnen. 4- u. 2-Nitrodiphenylsulfid-2'-carbonsäuren konnten beim Ringschluß nur die Nitrothioxanthonen XII. oder XVI. liefern, aus der 3-Nitrosäure konnte Nitrothioxanthon XVII. oder XVIII. entstehen. Nach ULLMANN (LIEBIGS Ann. 355. 332. 364; C. 1907. II. 1506. 1509) wird wahrscheinlich die Haftstelle 2 bevorzugt (XVII.). Bewiesen wird das jetzt dadurch, daß der Ringschluß der 3-Nitrodiphenylsulfid-6- und derjenige der 3-Nitrodiphenylsulfid-2'-carbonsäure nicht zu identischen Nitrothioxanthonen führt. Die Nitrothioxanthonen (die Nomenklatur der substituierten Thioxanthonen ergibt sich aus der Übertragung der GRAEBESCHEN Zählweise für das Xanthon; vgl. XII.) sind prächtig kristallisierende Körper, deren Lsg. in  $H_2SO_4$  kaum fluoresciert. Dagegen zeigt die Lsg. der Aminothioxanthonen starke, grüne Fluorescenz. Das dem  $\beta$ -Aminanthrachinon in der Konstitution ähnliche 2-Aminothioxanthon gibt weder in der Kalischmelze ein indanthrenartiges, noch mit  $SbCl_5$

in Nitrobenzollsg. ein flavanthrenartiges Prod. Es gibt bei der SKRAUP'schen Synthese ein Thioxanthonchinolin, wahrscheinlich von Formel XV. — Die Nitrothioxanthone gehen bei der Oxydation mit Chromsäure in die *Nitrobenzophenonsulfone* (XIII.) über. Die B. von Nitrobenzophenonsulfoxyden dabei ist nicht beobachtet worden, diese wurden auch nicht durch Ringschluß aus Nitrodiphenylsulfoxyd-carbonsäuren erhalten, es entstand hierbei nur Nitrothioxanthon, selbst als an Stelle von  $\text{PCl}_5$  das milder wirkende Thionylchlorid verwendet wurde. Auch aus Diphenylsulfoxydcarbonsäure,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{SO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}_2\text{H}$ , und konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  konnte nur Thioxanthon erhalten werden.



**Experimenteller Teil.** *p*-Nitrothiophenol (II.). Zur Darst. gibt man zu mit 96%ig. A. gerade überschichteten 31 g *p*-Nitrochlorbenzol in drei Portionen unter Schütteln eine h. Lsg. von 48 g krystallisiertem Schwefelnatrium in 50 ccm W., die mit 30 ccm A. vermischt ist, schüttelt bis zur Auflösung des *p*-Nitrochlorbenzols, verd. mit k. W. stark, fällt das Filtrat mit wss. schwefiger S., rührt, bis der Nd. sich krystallinisch zu Boden setzt, reinigt durch Lösen mit 10%ig. NaOH und h. W. u. fällt wieder mit schwefiger S. — *Methyläther*,  $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2\text{NS}$ ; dargestellt mittels Dimethylsulfat; gelbe Blättchen (aus Lg.), F. 71—72°. — *4-Nitrodiphenylsulfid-2-carbonsäure*,  $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_4\text{NS}$  (IV.); man läßt die Diazolsg. aus 9,2 g Anthranilsäure mit 16 ccm roher HCl, 5,5 g NaNO<sub>2</sub> und wenig W. in eine fast sd. Lsg. von 10,4 g *p*-Nitrothiophenol in 38 g NaOH und 150 ccm W. einlaufen; man zers. die dunkelrote Lsg. des Na-Salzes mit HCl; gelbe, flache Prismen (aus A. oder Methylalkohol), erweicht bei 210°, schm. bei 229—231°; fast unl. in W., Bzl., Chlf. u. Lg., l. in h. A. u. Eg. — *Methylester*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{NS}$ , gelbe, quadratische Krystalle (aus Methylalkohol), F. 131,5°. — *Äthylester*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{NS}$ , feine, gelbe Nadeln (aus A. oder Lg.), F. 127°. — Die S. gibt (3 g) mit 40 ccm konz. HNO<sub>3</sub> u. 65 ccm W. beim Kochen bis zur Lsg. oder (1,45 g), gel. in h. Eg., mit 0,8 g Chromsäure bei kurzem Kochen *4-Nitrodiphenylsulfoxyd-2-carbonsäure*,  $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_5\text{NS}$  (VIII.); schwach gelbe Blättchen (aus Eg.



oder A.), F. 216—217°; zwl. in Eg., l. in A. — *Methylester*,  $C_{14}H_{11}O_6NS$ ; aus dem Methylester der 4-Nitrodiphenylsulfid-2'-carbonsäure in h. Eg. und Chromsäure; feine Nadeln (aus Eg. + Lg.), F. 143,5°. — *Äthylester*,  $C_{15}H_{13}O_6NS$ ; aus dem Ag-Salz; fast weiße, warzenförmige Krystalle (aus Lg.), F. 107—107,5°. — 4-Nitrodiphenylsulfon-2'-carbonsäure  $C_{15}H_9O_6NS$  (IX.); aus 6 g Nitrodiphenylsulfidcarbonsäure, gerade neutralisiert mit Sodalsg., und ca. 5 g  $KMnO_4$ , gelöst in 40 cem W. nach  $\frac{1}{2}$  Stunde auf dem Wasserbad; schwach gelbe, derbe Würfel (aus Eg.), F. 196,5°; ll. in A. und Eg., wl. in Bzl. — *Methylester*,  $C_{14}H_{11}O_6NS$ , mittels Dimethylsulfat gewonnen; gelbe, glänzende Nadeln (aus Methylalkohol), F. 136°. — *Äthylester*,  $C_{15}H_{13}O_6NS$ ; aus dem Ag-Salz; Krystalle (aus A. oder Lg.), F. 101°.

4-Aminodiphenylsulfid-2'-carbonsäure,  $C_{15}H_{11}O_6NS$  (X.); aus 1,3 g 4-Nitrosäure mit A., konz. HCl u. 1 g Stanniol; man macht die S. aus dem HCl-Salz (weiße, verfilzte Nadeln, zers. sich bei 260°) durch Lösen in h. W. und Zugabe von Na-Acetat frei; weiße Blätter oder Spieße (aus verd. A.), F. 193°; fast unl. in W. — *Acetylverb.*,  $C_{15}H_{13}O_6NS$ ; feine, weiße Nadelchen (aus Eg.), F. 236—237°; gibt mit  $KMnO_4$  4-Acetylaminodiphenylsulfon-2'-carbonsäure,  $C_{15}H_{13}O_6NS$  (XI.), weiße, flache Tafeln (aus Eg.), F. 215°; unl. in W., wl. in A. u. Eg. — 2-Nitrothioxanthon,  $C_{15}H_7O_6NS$  (XII.); aus 2 g 4-Nitrodiphenylsulfid-2'-carbonsäure und 2 g  $PCl_5$  bei 160—170°, leichter bei 220—230° bis zum Aufhören der HCl-Entw.; auch aus 4-Nitrodiphenylsulfoxyd-2'-carbonsäure u.  $PCl_5$  oder Thionylchlorid bei 160—170°; hell- bis dunkelbraune Blätter (aus Eg.), F. 222°; swl. in A., wl. in Bzl. und Eg.; gibt (0,7 g) mit 0,4 g Chromsäure in Eg. 2-Nitrobenzophenonsulfon,  $C_{15}H_7O_6NS$  (XIII.), schwach gelbe, flache Tafeln (aus Eg.), F. 254—255°; ll. in Chlf., l. in Bzl., wl. in A. — 2-Aminothioxanthon,  $C_{15}H_9ONS$  (XIV.); aus Nitrothioxanthon und  $Na_2S$ , besser aus 0,6 g Nitrothioxanthon, gel. in Eg., und 2 g  $SnCl_2$  bei  $\frac{1}{2}$ -stünd. Kochen; entsteht auch beim Erwärmen von 1 Tl. 4-Aminodiphenylsulfid-2'-carbonsäure mit 9 Tln. konz.  $H_2SO_4$  auf dem Wasserbad; gelbe bis braune Blättchen (aus Nitrobenzol), F. 221—222°; zll. in Chlf. und Eg., l. in Bzl., swl. in A.; fluoresciert in schwefelsaurer Lsg. mit grüner Farbe. —  $C_{15}H_9ONS \cdot HCl$ ; weiße, an der Luft gelb werdende, hygroskopische, feine Nadeln (aus verd. A. + HCl); zers. sich bei 230°; zers. sich auf dem Wasserbad in gelbe Base und HCl. — *Acetylverb.*,  $C_{15}H_{11}O_6NS$ ; glänzende Blättchen (aus Essigsäureanhydrid), F. 236—237°. — *Thioxanthon-1,2* (oder 2,3)-chinolin,  $C_{16}H_9ONS$  (XV.); aus 3 g Aminothioxanthon, 21 g  $H_2SO_4$  von 60° Bé. und 2,6 g Glycerin mit einer Lsg. von 1 g Nitrobenzol in 3,7 g  $H_2SO_4$  von 20%  $SO_3$  bei 140—150° (1 Stde.), dann bei 170° (10 Min.); glänzende, gelbe Blätter (aus Lg. oder Eg.), F. 167°; unl. in W., zll. in Ä. und A.; geht beim Erwärmen mit NaOH und Zinkstaub mit gelbgrüner Farbe in Lsg.; an der Luft scheidet sich die Base wieder aus. —  $C_{16}H_9ONS \cdot HCl$ ; aus der Lsg. in Lg. u. HCl-Gas; feine, gelbe Nadeln (aus Eg.), zers. sich zwischen 240 und 260°; zers. sich in h. W. unter Abscheiden der Base; ll. in h. Eg. und A., wl. in Bzl.

o-Nitrothiophenol (II), F. 56°. — *Methyläther*,  $C_7H_7O_2NS$ ; F. 63—64°. — 2-Nitrodiphenylsulfid-2'-carbonsäure,  $C_{15}H_9O_6NS$  (V.); man erhitzt 8,4 g Thiosalicylsäuremethylester und 7,8 g o-Chlornitrobenzol, gel. in Xylol und eine Lsg. von 1,15 g Na in Methylalkohol und etwas Kupferpulver mehrere Stunden auf 140° u. weiter auf 200°, zieht mit Lg. aus u. verseift den Ester mit KOH; gelbe, warzenförmige Krystalle (aus Eg.), F. 165—166°; zll. in A., l. in Chlf., wl. in Toluol, unl. in Lg. — *Methylester*,  $C_{14}H_{11}O_6NS$ ; gelbe Krystalle (aus Methylalkohol oder Lg.), F. 92°. — *Äthylester*,  $C_{15}H_{13}O_6NS$ ; gelbe Krystalle (aus Lg. oder A.), F. 75—76°. — 2-Nitrodiphenylsulfoxyd-2'-carbonsäure,  $C_{15}H_9O_6NS$  (VIII.); man oxydiert einen Ester der Sulfidcarbonsäure mit Eg. und Chromsäure und verseift den entstehenden Ester; schwach gelbe, glänzende Blättchen (aus Eg.), F. 277°; wl. in A., unl. in Chlf. u. Bzl., ll. in Nitrobenzol. — *Methylester*,  $C_{14}H_{11}O_6NS$ ; gelb schimmernde Blättchen

(aus Methylalkohol), F. 147—148°. — *Äthylester*,  $C_{15}H_{13}O_5NS$ ; weiße Nadeln (aus Lg.), F. 120°. — *2-Nitrodiphenylsulfon-2'-carbonsäure*,  $C_{18}H_9O_6NS$  (IX.); aus 1,6 g h. 2-Nitrodiphenylsulfidcarbonsäure, neutralisiert mit Sodalsg., und 1,2 g  $KMnO_4$  nach 1 Stde. (nebenbei entsteht ein wenig Sulfoxydcarbonsäure); feine Nadeln, F. 197—199°; wl. in W., ll. in A., all. in Eg. — *Methylester*,  $C_{14}H_{11}O_5NS$ ; dargestellt aus roher S. und Dimethylsulfat; feine, weiße, verfilzte Nadeln (aus Methylalkohol), F. 127°. — *2-Aminodiphenylsulfid-2'-carbonsäure*,  $C_{13}H_{11}O_3NS$  (X.); eine Lsg. der 2-Nitrosäure in wss.  $NH_3$  setzt man zu einer Reduktionsflüssigkeit, bestehend aus 7 Tln.  $FeSO_4$ , die mit h. überschüss.  $NH_3$  gefällt ist, u. läßt auf dem Wasserbad stehen; weiße Krystallwarzen (aus Eg.), F. 156—157 $\frac{1}{2}$ °. — *Acetylverb.*,  $C_{15}H_{13}O_3NS$ ; schwach rosa gefärbte Blättchen, schm. unscharf bei 188—189°; ll. in Methylalkohol v. A., unl. in Bzl. u. Lg. — *4-Nitrothioxanthon*,  $C_{13}H_7ONS$  (XVI.); Darst. wie bei 2-Nitrothioxanthon; gelbe Nadeln (aus Bzl.), F. 215°; dunkler als die 2-Nitroverb.; swl. in A., wl. in Bzl. und Eg. — *4-Nitrobenzophenonsulfon*,  $C_{13}H_7O_5NS$  (XIII.); man kocht 4-Nitrothioxanthon mit Eg. u. einem starken Überschuß von Chromsäure 1—2 Stdn.; weiße Nadeln (aus Eg.), F. 240°, unl. in A., wl. in Bzl. — *4-Aminothioxanthon*,  $C_{13}H_9ONS$  (XIV.); aus 1 Tl. 2-Aminodiphenylsulfidcarbonsäure und 9 Tl. konz.  $H_2SO_4$  auf dem Wasserbad (1 Stde.), glänzende Blättchen (aus Bzl.), F. 202—203°; fluoresciert in  $H_2SO_4$  mit grüner Farbe. — *Acetylverb.*,  $C_{15}H_{11}O_3NS$ ; entsteht aus dem Reduktionsprod. von 4-Nitrothioxanthon (braunes Pulver) mit Essigsäureanhydrid; Krystalle (aus Eg.), F. 233—234°.

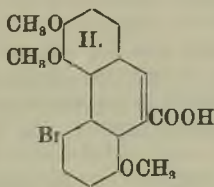
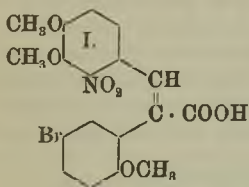
*3-Nitrodiphenylsulfid-2'-carbonsäure*,  $C_{18}H_9O_4NS$  (VI.); man erhitzt eine Lsg. von 6 Tln. m-Jodnitrobenzol mit 4,5 Tln. Thioalicylsäuremethylester und 0,6 Tln. Na in Methylalkohol mit etwas Kupferpulver und wenig Xylol 6 Stdn. auf 160—170° und verkocht mit Alkali; Krystallwarzen (aus Eg.), F. 168—169°; ll. in A. u. Eg., l. in Bzl. — *Methylester*, gelbe Rechtecke, F. 112—114°; gibt mit Chromsäure in Eg. den *Methylester* der *3-Nitrodiphenylsulfoxyd-2'-carbonsäure*,  $C_{14}H_{11}O_5NS$ ; weiße Nadeln (aus Eg.), F. 137—138°. Die freie Säure,  $C_{18}H_9O_5NS$  (VIII.), entsteht auch direkt durch Oxydation der freien 3-Nitrodiphenylsulfidcarbonsäure; gelb schimmernde Nadeln (aus Eg.), F. 222—223°. — *3-Nitrodiphenylsulfon-2'-carbonsäure*,  $C_{19}H_9O_6NS$  (IX.); aus 2 g Sulfidcarbonsäure u. 3 g  $KMnO_4$ ; Krystalle (aus Eg.), F. 190°. — *3-Aminodiphenylsulfid-2'-carbonsäure*,  $C_{13}H_{11}O_3NS$  (X.); aus der Nitrosäure mit  $FeSO_4$  und  $NH_3$ ; schwach gelbe Nadeln (aus A. oder verd. Eg.), F. 159—160°. — *1-Nitrothioxanthon*,  $C_{13}H_7ONS$ ; man erhitzt 5 g 3-Nitrodiphenylsulfid-2'-carbonsäure mit 50 g Bzl. und einigen ccm Thionylchlorid und setzt 2,5 g  $AlCl_3$  zu; strohgelbe Nadeln (aus h. Eg. oder Bzl.), F. 237°; wl. in Eg. u. Bzl., kaum l. in A. — *1-Acetylaminothioxanthon*; aus dem Rohprod. aus Aminodiphenylsulfidcarbonsäure u.  $H_2SO_4$  mit Essigsäureanhydrid; verfilzte Nadeln (aus Eg.), F. 273°; gibt beim Kochen mit  $H_2SO_4$  *1-Aminothioxanthon*,  $C_{13}H_9ONS$  (XIV.); graubraune Nadeln; F. 249—250°; zeigt in Schwefelsäurelsg. grüne Fluorescenz.

*3-Nitrodiphenylsulfid-6-carbonsäure*,  $C_{18}H_9O_4NS$  (VII.); man tröpfelt die Diazolsg. aus 16 g 2-Amino-4-nitrobenzol-1-carbonsäure, 20 ccm roher  $HCl$ , 6,0 g Nitrit und 60 ccm W. in eine 70° warme Lsg. von 10,2 g Thiophenol in 18 g  $KOH$  und 90 ccm W. ein und kocht auf; gelbe Warzen (aus Eg.), F. 210—211°; ll. in Eg. und A., fast unl. in Lg. und Bzl.; gibt mit  $FeSO_4$  und  $NH_3$  *3-Aminodiphenylsulfid-6-carbonsäure*,  $C_{13}H_{11}O_3NS$  (XV.); derbe Würfel oder glänzende Blättchen (aus verd. Methylalkohol), F. 200—201°, ll. in Eg., A. u. Methylalkohol. — *3-Nitrothioxanthon*,  $C_{13}H_7O_3NS$  (XII.); Darst. aus 3-Nitrodiphenylsulfid-6-carbonsäure wie beim 1-Nitrothioxanthon; glänzende Blättchen (aus Eg.), F. 247°. — *3-Aminothioxanthon*,  $C_{13}H_9ONS$  (XIV.); Darst. aus 3-Aminodiphenylsulfid-6-carbonsäure; graue Krystalle (aus Eg.), F. 246°. — *Acetylverb.*, F. 267°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3046—67. 25/9. [26/7.] Chem. Lab. d. Physik. Vereins u. d. Akad. Frankfurt a/M.) BLOCH.

Ludwig Knorr und Heinrich Hörlein, *Synthese von Derivaten des 3,4,8-Trioxypheanthrens*. Während Kodein und Thebain Derivate des 3,4,6-Trioxypheanthrens sind, leiten sich Pseudocodein, Thebenin und Thebenol vom 3,4,8-Trioxypheanthren ab, da man bei der Umwandlung des Kodeins in Pseudocodein, wie auch beim Übergang des Thebains in Thebenin eine Verschiebung des Alkoholhydroxyls von Stellung 6 des Phenanthrenkerns nach 8 anzunehmen hat (Vff., Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 2032. 3341; C. 1907. II. 159. 919). Es war deshalb von Wichtigkeit, Derivate des 3,4,8-Trioxypheanthrens synthetisch darzustellen u. von diesen aus einen künstlichen Aufbau z. B. des Thebenols zu versuchen. Das Ziel konnte jedoch nicht erreicht werden, da keines der im folgenden beschriebenen Bromderivate mit Magnesium reagierte, und hierdurch die erforderliche Anwendung der GRIGNARDSchen Rk. unmöglich gemacht wurde.

Vff. gingen vom Bromsaligenin (2-Oxy-5-brombenzylalkohol),  $\text{HO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$ , aus, den sie nach AUWERS und BUETTNER (LIEBIGS Ann. **302**. 138; C. **98** II. 1092) darstellten. Bei einem Vers., diese Verb. durch Anlagerung von Formaldehyd an *p*-Bromphenol in 10%ig. NaOH zu gewinnen, vereinigten sich 2 Mol. des Aldehyds mit 1 Mol. des Phenols (in mäßiger Ausbeute) zu einem Additionsprod.  $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_3\text{Br}$ ; Blättchen aus W., Zersetzungspunkt  $161\text{--}162^\circ$ . — Durch Methylieren ging das Bromsaligenin in 2-Methoxy-5-brombenzylalkohol,  $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$ , über; Nadeln aus verd. A., die unter Sintern gegen  $75^\circ$  schm. —  $\text{PCl}_5$  in Bzl. verwandelte die Verb. in das stechend riechende, ölige 2-Methoxy-5-brombenzylchlorid, das mit K-Cyanid das 2-Methoxy-5-brombenzylcyanid,  $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CN}$ , ergab. Nadeln aus wenig A.; F.  $65^\circ$ . — Bei 6-stünd. Erhitzen mit alkoh. Kali auf  $100\text{--}110^\circ$  ging das Nitril in die 2-Methoxy-5-bromphenyllessigsäure,  $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$ , über; Nadeln aus verd. A.; F. unscharf  $135^\circ$ . — Durch 24-stünd. Erhitzen des trockenen Na-Salzes dieser S. mit *vic. o*-Nitrovanillinmethyläther und Essigsäureanhydrid auf  $100\text{--}110^\circ$  entstand vorwiegend die 2-Nitro-3,4-dimethoxy- $\alpha$ -(2-methoxy-5-bromphenyl)-zimtsäure (I.), die über ihr aus W. in Nadelchen

krystallisierendes  $\text{NH}_4$ -Salz gereinigt wurde. Dieses Salz zerfiel oberhalb  $100^\circ$  unter Aufschäumen in  $\text{NH}_3$  u. die freie S., die so zu 75% der Theorie erhältlich war und nach dem Umlösen aus A. bei  $208^\circ$  unter



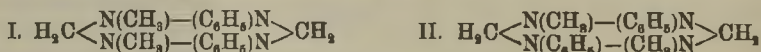
Sintern schm. — Der in  $\text{NH}_3$  unl. Teil des Prod. der PERKINSchen Rk. bestand aus 5'-Brom-2-nitro-3,4,2'-trimethoxystilben,  $(\text{CH}_3\text{O})_2(\text{NO}_2)\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}\cdot\text{OCH}_3$ ; gelbe Rhomboeder aus Ä.; F.  $136\text{--}138^\circ$ ; ll. in Bzl., wl. in A. — Die Reduktion der Nitrosäure mit Ferrosulfat und  $\text{NH}_3$  führte zur 2-Amino-3,4-dimethoxy- $\alpha$ -(2-methoxy-5-bromphenyl)-zimtsäure,  $(\text{CH}_3\text{O})_2(\text{NH}_2)\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{CH}:\text{C}(\text{COOH})\cdot\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}\cdot\text{OCH}_3$ ; gelbe Flocken; Ausbeute 80% der Theorie. — Beim Diazotieren und Verkochen ging diese S. in die 3,4,8-Trimethoxy-5-bromphenanthren-9-carbonsäure (II.) über; rechteckige Blättchen aus Eg. oder A., die sich bei etwa  $230^\circ$  zers. Wird nur schwierig — z. B. bei 24-stünd. Erhitzen mit 30 Tlb. 5%ig. methylalkob.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nur zu 50% — verestert; der aus Ä. umgel. Methyl ester schm. bei  $132^\circ$ . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 3497—3503. 25/9. [12/8.] Jena. I. Chem. Inst. der Univ.)

STELZNER.

Ludwig Knorr und Arno Weidel, *Hydrazophenylmethyl aus Phenylpyrazol*. Das von KNOBR und KOEHLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 3257; C. 1906. II. 1244) zur Darst. von *symm. Dialkylhydrazinen* benutzte Verf. muß wie folgt modi-

fiziert werden, wenn man mit seiner Hilfe auch die gegen Luftsauerstoff und h. KOH recht empfindlichen *symm. Alkylarylhydrazine* gewinnen will: Man läßt eine wss. Lsg. des *1-Phenylpyrazoljodalkylats* langsam in 50%ig. KOH eintropfen, durch welche ein kräftiger Wasserdampfstrom und gleichzeitig Stickstoff geleitet werden; das Destillat muß ebenfalls unter Luftabschluß aufgefangen werden. Da die fettaromatischen Hydrazine in W. zll. sind, darf man das Übertreiben mit Dampf nicht eher unterbrechen, als bis beim Schütteln mit Formalinlsg. keine starke Trübung mehr auftritt, u. mit salpetriger S. kein in W. unl. Azoarylalkyl mehr erhalten wird. Dann äthert man aus, trocknet mit Pottasche, reinigt über das Oxalat und dest. im N-Strom. — Auch die *symm. Dialkylhydrazine* scheinen von salpetriger S. zu *Azokörpern* oxydiert zu werden: Die angesäuerten Lsgg. trüben sich auf Zusatz von Nitrit u. geben ölige, neutrale Auscheidungen, die schon bei niedriger Temp. aus der sauren Fl. abdest. Die Dämpfe der Prodd. brennen mit leuchtender Flamme, liefern mit Luft explosive Gemische und verdichten sich bei starker Abkühlung zu Fl., die mit Zinkstaub + NaOH wieder zu Hydrazinen reduzierbar sind. Das so aus *symm. Dimethylhydrazin* erhaltene Gas ist identisch mit dem *Azomethan*, das THIELE (S. 587) aus der Hydrazoverb. mittels CrO<sub>3</sub> dargestellt hat.

*Symm. Methylphenylhydrazin*, CH<sub>3</sub>·NH·NH·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, aus *1-Phenylpyrazoljodmethylat*, ist ein schwach aromatisch riechendes Öl vom Kp.<sub>12–16</sub> 110–112°; Kp.<sub>703</sub> 229–230° unter geringer Zers.; D.<sub>15</sub><sup>16</sup> 1,04; n<sub>D</sub><sup>15</sup> = 1,5755; Mol.-Refr. 38,82, ber. 38,815. Die frisch gereinigte Hydrazoverb. ist in alkoh. KOH farblos l., während ältere oder bei der Dest. überhitzte Präparate sich mit rosen- bis carminroter Farbe l., die sich bei Luftzutritt allmählich noch vertieft; diese sehr charakteristische Rk. wird augenscheinlich durch einen Gehalt der Base an *Azophenylmethyl* bedingt. — *Salze des symm. Methylphenylhydrazins*: C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>·HCl. Flimmernde Blättchen mit rhombischem Umriß aus A. + Ä.; F. 160–161° nach vorherigem Sintern. — (C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Dünne, rhombische Blättchen aus A.; F. 182° unter geringer Zers. — Oxalat, C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Blättchen aus A., radial angeordnete Nadeln aus W.; F. 148°; unl. in Ä. — Pikrolonat, C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>, C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>. Sternförmig gruppierte, gelbbraune Krystalle aus A., verpufft bei schnellem Erhitzen nach voraufgehender Dunkelfärbung. — Mit *Formaldehyd* gibt das *Methylhydrazophenyl* noch in der Verdünnung 1 : 5000 eine krystallinische Trübung, die aus dem *N,N'-Dimethyldiphenylhexahydrodrotetrazin-(1,2,4,5)* (I. oder II.) besteht und sich zum Nach-



weis ihrer beiden Komponenten gut eignet. Schimmernde Blättchen mit rhombischem Umriß aus A.; F. 148°. — Die mittels Benzoylchlorid erhaltenen *Benzoylverb.* muß die Formel C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO·N(CH<sub>3</sub>)·NH·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> haben, da sie mit dem Körper identisch ist, den VOSWINCKEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 1945; C. 1902. II. 112) durch Reduktion aus dem Benzoylmethylnitrosophenylhydrazin, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO·N(CH<sub>3</sub>)·N(NO)·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, gewonnen hat; flache Prismen mit dachförmigen Endflächen aus A. + W.; F. 136°. — *Methyldiphenylthiosemicarbazid*, C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>S, aus dem Methylphenylhydrazin und Phenylsenföl; sechsseitige Blättchen aus A.; F. 175°. — *Pikrylmethylphenylhydrazin*, C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>O<sub>6</sub>N<sub>6</sub>, aus dem Hydrazin u. Pikrylchlorid; dunkelrote, radial angeordnete Nadeln aus A.; F. 172°.

Das von E. FISCHER u. EHRHARDT (LIEBIGS Ann. 199. 325) schon auf anderem Wege dargestellte *symm. Äthylphenylhydrazin*, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>·NH·NH·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, gewannen Vff. durch Spaltung des *1-Phenylpyrazoljodäthylats* mit KOH als Öl vom Kp.<sub>14</sub> 110°, bezw. Kp.<sub>741</sub> 235–236°; D.<sub>15</sub><sup>16</sup> 1,004; n<sub>D</sub><sup>15</sup> = 1,55; Mol.-Refr. 43,50, ber. 43,41. — *Salze*: C<sub>2</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>·HCl. Blättchen aus A. + Ä.; F. 164° nach voraufgehendem

Sintern. — Oxalat,  $C_8H_{12}N_2, C_2H_2O_4$ . Nadeln oder Blättchen aus A.; F. 167—168°; l. in h. W., unl. in Ä. — Mit Formaldehyd entstand das *Diäthylidiphenylhexahydro-tetrazin*,  $C_{18}H_{24}N_4$ , rhombische Blättchen aus A.; F. 123°; l. in Ä., unl. in W. — *Benzoyläthylphenylhydrazin*,  $C_{15}H_{16}ON_2$ . Flache Prismen mit dachförmigen Endflächen aus A. + W.; F. 100°. — *Äthylidiphenylthiosemicarbazid*,  $C_{18}H_{17}N_3S$ , aus dem Hydrazin und Phenylsenfö; Nadeln aus A.; F. 163—164°; unl. in W. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3523—29. 25/9. [13/8.] Jena. I. Chem. Inst. der Univ.)

STELZNER.

E. Oliveri-Mandalà, *Über die Addition von Hydroxylamin an Acetylen-derivate*. Vorläufige Mitteilung. Bei Einw. von Hydroxylamin auf *Tetrolester* in alkoh., mit NaOH schwach alkal. gemachter Lsg. erhielt Vf. ein *Methylisooxazolone*, identisch mit dem von HANTZSCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 24. 496) aus Acetessigester in alkal. Lsg. durch Hydroxylamin gewonnenen Prod., wahrscheinlich nach folgendem Schema:



Vf. weist noch darauf hin, daß die Addition von Hydroxylamin an die dreifach gebundenen C-Atome ganz analog verläuft, wie z. B. bei dreifacher Bindung von C mit N bei der B. von Amidoximen  $RC(NH_2):NOH$  aus Nitrilen RCN durch Hydroxylamin. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 18. II. 141—44. 5/9. Palermo. Chem. Univ.-Inst.)

ROTH-Cöthen.

Heinrich Biltz, *Über die Glykole und Glykoläther der Glyoxalone und über ihre Isomerie*. Aus dem Diphenylglyoxalon (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 168; C. 1908. I. 846) erhält mau durch Lösen in A. oder Methylalkohol + etwas Br ein Umsetzungsprod., das kein Br enthält und sich aus 1 Mol. der Verb. + 3 Mol. Alkohol — 2 At. H gebildet hat. Bis-p-bromphenylglyoxalon, Diphenyl-1-methylglyoxalon und Diphenyl-1-äthylglyoxalon dagegen reagieren mit 2 Mol. Methylalkohol, das erstere auch mit 2 Mol. A. Alle so erhaltenen Stoffe können durch Umkrystallisieren aus dem betreffenden Alkohol je in ein Isomeres von höherem Zersetzungspunkt übergeführt werden. Die zuerst erwähnten Derivate des Diphenylglyoxalons enthalten 1 Mol. A. als Krystallalkohol gebunden (vgl. auch den experimentellen Teil). Alle Stoffe mit niedrigem Zersetzungspunkt verlieren gegen 100° außer etwa vorhandenem Krystallalkohol stets 1 Mol. konstitutiv gebundenen Alkohols, während ihre Isomeren mit dem höheren Zersetzungspunkt, abgesehen von dem Krystallalkohol, erst bei ihrer Zers. selbst 1 Mol. Alkohol verlieren. — Die Unters. dieser Verb. hat ergeben, daß sie Äther eines Diphenylglyoxalon-4,5-glykols darstellen; bei der erwähnten Abspaltung von 1 Mol. A. entstehen 5-Alphoxydiphenylisoglyoxalone (I.); das diesem zugrundeliegende Diphenylisoglyoxalon konnte nicht erhalten werden. Als Erklärung für die Isomerie der Glyoxalonglykoläther ist die Annahme am wahrscheinlichsten, daß die unbeständige sich bei niedriger Temp. zersetzende Form als maleinoid- oder als syn-Form, die beständigere als fumaroid- oder anti-Form aufzufassen ist. Da nur die Äther der syn-Reihe schon bei ca. 100° Isoglyoxalonderivate geben, müssen die beiden Imidwasserstoffatome außerhalb der Ebene des Glyoxalonringes liegen, und zwar auf verschiedenen Seiten, da sonst der anti-Äther leicht 1 Mol. Alkohol, der syn-Äther aber 2 Mol. oder gar keinen abgeben müßte. Für das Diphenylglyoxalon ergibt sich die Konfigurationsformel II., die Phenyle sind in der Ebene des Ringes liegend zu denken, die fettgedruckten Imidwasserstoffatome auf beide Seiten verteilt. Bei Anlagerung der beiden Äthoxyle entsteht zunächst die syn-Form des Glykoläthers III., bei der das untere Imidwasserstoffatom u. das untere

Äthoxyl sich auf derselben Ringseite befinden; die Konfiguration der anti-Äther ist entsprechend IV. zu denken; die Alphoxye und Imidwasserstoffatome stehen auf verschiedenen Seiten der Ringebene, woraus es sich erklärt, daß hier bei Temp. bis zu 200° hinauf kein Alkohol austritt. Sämtliche Glyoxalonglykol-anti-äther werden bei hoher Temp. quantitativ in die syn-Äther zurückverwandelt.

Bei dem Vers., die den Glykoläthern zugrunde liegenden Glykole zu fassen (vgl. auch GEISENHEIMER u. ANSCHÜTZ, LIEBIGS Ann. 306. 38; BILTZ, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1392 etc.; C. 99. II. 36; 1908. I. 2101), wurde in der Einw. von  $\text{HNO}_3$  auf eine Mischung des Glyoxalons mit Eg. eine glatte Methode gefunden, die bisher in keinem Fall versagt hat. Zunächst bilden sich hierbei vermutlich, ähnlich wie bei der Einw. von A. u. Br auf Diphenylglyoxalon die Glykoläther entstehen, Ester der Glykole mit Essigsäure oder mit  $\text{HNO}_3$ , die erst auf Wasserzusatz verseift werden. Diese Glykole lassen sich leicht in ihre Äther, soweit diese überhaupt existenzfähig sind, überführen. Die Konstitution der Glykole folgt aus der B. einzelner, nach früher (l. c.) beschriebenen Methoden, u. der ihnen allen gemeinsamen Fähigkeit, mit Harnstoffn glatt Acetylendiureine zu geben. — Weiter stellt Vf. die Darstellungsmethoden der Glyoxalonglykole, ihrer Äther u. der Isoglyoxalon-derivate systematisch zusammen, bespricht die Anwendbarkeit der einzelnen Methoden und hebt die allgemeinen Eigenschaften dieser Stoffe hervor; Einzelheiten sind aus dem experimentellen Teil, bezw. dem Original zu ersehen.

Da die Harnsäure einen Glyoxalonring enthält, so liegt die Vermutung nahe, daß die bei den Glyoxalonen gefundenen Umsetzungen in gewissem Maße auch bei ihr gelten. Für die Glyoxalone ist die große Reaktionsfähigkeit der 4,5-Doppelbindung charakteristisch. Entsprechend verläuft die Oxydation der Harnsäure mit  $\text{HNO}_3$ , indem zweifellos zwei Hydroxyle oder veresterte Hydroxyle an die Doppelbindung 4,5 angelagert werden, worauf Spaltung in Harnstoff und Allozan erfolgt. — Besonders deutlich tritt die Analogie zwischen der Harnsäuregruppe und den Glyoxalonderivaten bei der 1,3,7-Trimethylharnsäure (vgl. FISCHER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 495; C. 99. I. 834) zutage; sie addiert leicht 2 Atome Br in Stellung 4,5; das Dibromid setzt sich mit Ä. oder Methylalkohol glatt zu Diäthoxyverbb. um, die andererseits auch aus der Trimethylharnsäure in dem betreffenden Alkohol + Br erhalten werden können. Vf. hat so den 1,3,7-Trimethylharnsäure-4,5-glykoldiäthyläther,  $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_6\text{N}_4$  (V.), dargestellt; F. 213—215° ohne merkliche Zers., wird beim Abkühlen wieder fest, schm. dann bei 210—212°; aus A. umkrystallisiert, Tafeln, F. 215—217° (k. Th.); bei 1-stdg. Erhitzen im Ölbad auf 200° trat keine Abspaltung von A. ein. Die Äther des Trimethylharnsäureglykols lagern sich also nicht beim Umkrystallisieren um wie die des Diphenylglyoxalonglykols, sondern kommen nur in einer Form vor; ein Austausch der Alphoxye mit den am selben C stehenden Gruppen CO und  $\text{N}(\text{CH}_3)$  ist hier wegen der Ringbindung ausgeschlossen; daraus ergibt sich die Berechtigung der Anschauung, daß die Isomerie der Glykoläther (s. o.) durch einen Platzwechsel eines Alphoxyls mit dem Phenyl und nicht durch Wanderung eines Imidwasserstoffes von der einen Seite des Ringes auf die andere zu erklären ist. Daß die Trimethylharnsäureglykoläther ohne Zers. schmelzen, während dabei die B. eines Derivats einer Isoharnsäure zu erwarten stand, ist vielleicht dadurch zu erklären, daß die jedenfalls in syn-Stellung angelagerten zwei Alphoxye sich auf der anderen Seite der Ringebene befinden wie das Imidwasserstoffatom. — Auch 4,5-Glykole der Harnsäuregruppe (vgl. FISCHER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 17. 1780; CLEMM, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 1450; C. 98. II. 280) liegen, ohne als solche erkannt zu sein, zweifellos schon vor, und zwar in der Oxy-7,9-dimethylharnsäure und der Oxy-3,7-dimethylharnsäure.

Diphenylglyoxalonglykol und seine Äther (bearbeitet mit Rimpel).  
Diphenylglyoxalon, B. aus Benzoin, Harnstoff und Eg. durch 5—6-stdg. Kochen am



Erhitzen mit verd. HCl in Benzil u. Harnstoff, bezw. etwas Diphenylacetylendiurein gespalten; gibt bei 1-stdg. Kochen mit alkoh. Kalilag. und Füllen mit HCl 5,5-Diphenylhydantoin. Bei dem Vers., den Krystalläthylalkohol durch Schütteln mit Methylalkohol zu entfernen, entstand der krystallmethylalkoholhaltige Diphenylglyoxalolonglykoldimethyläther. — *anti-4,5-Diphenyl-4,5-diäthoxy-2-oxotetrahydroglyoxalin*, *anti-Diphenylglyoxalolonglykoldiäthyläther mit Krystalläthylalkohol*,  $C_{21}H_{28}O_4N_2$ , B. beim Umkrystallisieren des *syn*-Körpers aus sd. A.; vierkantige, schräg abgeschnittene Prismen, zers. sich bei ca. 225°, bezw. 230—232° (k. Th.); Löslichkeit in A. 4,2; reichlicher in Eg., erheblich weniger in Chlf., Bzl., Lg., bei allen Lösungsvorgängen, außer in A., treten Umsetzungen ein. Verliert im Vakuum bei 100° den Krystallalkohol; gibt bei seinem Zersetzungspunkt ein zweites Mol. A. ab unter B. des Diphenyl-5-äthoxyisoglyoxalons; gibt beim Kochen mit alkoh. Kalilag. 5,5-Diphenylhydantoin. Beim Aufbewahren des festen Präparates in einer Atmosphäre, die Spuren S. enthält, also z.B. im Vakuumexsiccator über  $H_2SO_4$ , trat Umwandlung in den *syn*-Äther ein; aus alkoh. Lsgg. dagegen, die mit HCl oder  $HNO_3$  angesäuert waren, krystallisierte stets der hochschm. Äther aus.

*4,5-Diphenyl-4,5-dichlor-2-oxotetrahydroglyoxalin*, *Diphenylglyoxalon-4,5-dichlorid*,  $C_{15}H_{13}ON_2Cl_2$  (bearbeitet mit Gärtner), B. durch Einleiten von trockenem Chlor in eine Suspension von Diphenylglyoxalon in wasserfreiem Chlf.; obwohl es keine Neigung zeigt, wie das Dibromid (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1754; C. 1908. II. 420); in das Phenyl weiteres Halogen unter Substitution aufzunehmen, konnte es nicht völlig rein erhalten werden; schwach gelbliche, dünne Prismen, färbt sich am Lichte violett; ll. in A., Aceton, Ä., wl. in Chlf.; aus seiner Lsg. in A. krystallisiert der krystallalkoholhaltige Antiglykoläther aus; derselbe entsteht auch direkt beim Einleiten von Cl in ein Gemisch von Diphenylglyoxalon u. wasserfreiem A., bis eben Lsg. eingetreten ist; desgl. aus Diphenylglyoxalolonglykol durch Veräthern mittels A. u. S., auch bei —5°. — *anti-Diphenylglyoxalolonglykoldiäthyläther ohne Krystallalkohol*,  $C_{19}H_{21}O_3N_2$ , B. auch durch Schütteln des krystallalkoholhaltigen *syn*-Glykoläthers mit Ä., wobei zunächst Lsg. eintritt, dann aber der anti-Äther auskrystallisierte; Prismen, aus Chlf., die anscheinend  $\frac{1}{2}$  Mol. Krystallchlf. enthalten, das sie bei 90° verlieren, und die sich dann bei 224—225° (k. Th.) zers.; ll. in Aceton, Bzl., Chlf., swl. in Ä. u. Lg.; gibt bei 220° im Ölbad 4,5-Diphenyl-5-äthoxyisoglyoxalon; beim Umkrystallisieren aus A. oder Schütteln des freien Diphenylglyoxalolonglykoläthyläthers mit A. entsteht der krystallalkoholhaltige anti-Äther.

*4,5-Diphenyl-5-äthoxyisoglyoxalon*,  $C_{17}H_{15}O_3N_2$  (I.), Krystalle, aus Bzl. oder Chlf. + Lg., F. 185° ohne Zers., 190° (k. Th.); ll. in den meisten organ. Lösungsmitteln, außer in Lg.; manche dieser Lsgg., besonders die in Chlf., erstarren gallertartig; Würfel, aus säurefreiem A.; bei Ggw. von Spuren einer S. krystallisiert krystallalkoholhaltiger Diphenylglyoxalolonglykoldiäthyläther aus; beim Aufkochen mit konz. HCl entsteht Benzil u. Diphenylacetylendiurein. Mit Methylalkohol und etwas verd.  $HNO_3$  entsteht der krystallalkoholhaltige anti-Diphenylglyoxalolonglykoldimethyläther. *Monoacetat*,  $C_{19}H_{19}O_5N_2$ , B. durch Kochen mit der 10-fachen Menge Essigsäureanhydrid, aus A., F. 172—173°. — Bei der Oxydation des Isoglyoxalons in sd. Eg. mit Chromsäureanhydrid entsteht *Dibenzoylharnstoff*, bei der Reduktion in Eg. mit Zn-Staub durch Kochen am Rückflußkühler oder durch Schütteln mit Natriumamalgam in verd. A. *4,5-Diphenylglyoxalon*, beim Einleiten von trockenem HCl in seine Chlf.-Lsg. unter Eiskühlung wahrscheinlich das Diphenylglyoxalon-4,5-dichlorid. Aus seiner mit Cl unter Eiskühlung gesättigten Lsg. in wenig Chlf. entsteht das *4,5-Diphenyl-5-äthoxy-3,4-dichlor-2-oxotetrahydroglyoxalin*, *Diphenyl-5-äthoxyisoglyoxalon-3,4-dichlorid*,  $C_{17}H_{13}O_3N_2Cl_2$ , weiße Kryställchen, färbt sich nicht am Licht, in Chlf. viel leichter l. als das vorerwähnte Dichlorid; gibt beim Ein-



leiten von trockenem HCl in seine gekühlte Chlf.-Lsg. das Diphenylglyoxalon-4,5-dichlorid, beim Lösen in A. den krystallalkoholhaltigen anti-Diphenylglyoxalon-glykoldiäthyläther.

*syn-4,5-Diphenyl-4,5-dimethoxy-2-oxotetrahydroglyoxalin, syn-Diphenylglyoxalonyglykoldimethyläther mit Krystallalkohol*,  $C_{18}H_{22}O_4N_2$ , B. aus Diphenylglyoxalon in Methylalkohol + Br unter Kühlung; manchmal kugelige oder muschelförmige Krystalle, zers. sich bei ca.  $118^\circ$  unter Alkoholabgabe; wl. in Methylalkohol und Aceton, swl. in Bzl. u. Ä., wobei immer Umsetzungen eintreten; mit Ä. erhält man den krystallalkoholfreien, aus Methylalkohol den krystallalkoholhaltigen anti-Stoff; bei  $115-120^\circ$  spaltet er 2 Mol. Methylalkohol ab unter B. des 4,5-Diphenyl-5-methoxyisoglyoxalons; beim Krystallisieren aus sd. A. entsteht eine Verb., die sich bei  $208-209^\circ$  unter B. des Diphenyl-5-äthoxyisoglyoxalons zers. Gibt mit Äthylalkohol bei Zimmertemp. den Krystallalkohol ab unter B. des krystallmethylalkoholfreien *syn*-Körpers,  $C_{17}H_{18}O_3N_2$ , flache, schmale Prismen mit dachförmiger Endigung an beiden Seiten, bei ca.  $115^\circ$  spaltet er 1 Mol. Methylalkohol ab unter B. des Diphenylmethoxyisoglyoxalons; nimmt beim Schütteln mit Methylalkohol diesen wieder auf. — Der entsprechende *anti*-Stoff mit Krystallmethylalkohol entsteht auch aus dem 4,5-Diphenylglyoxalon-4,5-dichlorid und Methylalkohol; Krystalle vom Oktaederhabitus, zers. sich bei  $214-215^\circ$ ; gibt bei 1-stdg. Kochen in alkoh. ca. 10%ig. Alkalihydroxydsg. 5,5-Diphenylhydantoin. Bei  $70$  bis  $80^\circ$  im Vakuum verliert er 1 Mol. Methylalkohol unter B. des krystallmethylalkoholfreien *anti*-Stoffes, der sich auch beim Umkrystallisieren des krystallmethylalkoholhaltigen aus Aceton bildet; Nadeln, aus Aceton, F.  $217^\circ$  unter Aufschäumen, reichlich l. in Aceton, Alkohol, Bzl., Chlf.; addiert leicht wieder 1 Mol. Methylalkohol. — *4,5-Diphenyl-5-methoxyisoglyoxalon*,  $C_{16}H_{14}O_3N_2$ , B. wie der entsprechende Äthyläther; derbe Kryställchen mit rhombischen Flächen, aus A. oder Bzl., wahrscheinlich + Krystallbenzol, verwittert bei  $90^\circ$ , schm. bei  $179-180^\circ$  ohne Zers.; in Aceton, Bzl. Chlf. reichlich, in Lg. wl.; in Ä. wl. Gibt mit A. u. wenig verd.  $HNO_3$  krystalläthylalkoholhaltigen Diphenylglyoxalonyglykoldiäthyläther. — *Monoacetat*,  $C_{18}H_{16}O_3N_2$ , Prismen, aus A. oder Bzl., F.  $180^\circ$  ohne Zers., ll. in den üblichen Lösungsmitteln.

Diphenyl-1-methylglyoxalonyglykol und seine Äther (bearbeitet mit Rimpel). *4,5-Diphenyl-4,5-dioxy-1-methyl-2-oxotetrahydroglyoxalin*,  $C_{16}H_{16}O_3N_2$ , B. aus Diphenyl-1-methylglyoxalon in Eg. + konz.  $HNO_3$  bei Zimmertemp. und Verdünnung mit W.; schräg abgeschnittene Prismen, aus Aceton, F.  $150^\circ$  unter Zers.; reichlich l. in A., Eg., in Aceton Löslichkeit ca. 1,2, noch weniger l. in Bzl. und Chlf.; unl. in wss. Alkalilsg.: gibt beim Schmelzen oder beim Kochen mit alkoh. Alkalilsg. das *5,5-Diphenyl-3-methylhydantoin*. — *syn-4,5-Diphenyl-4,5-dimethoxy-1-methyl-2-oxotetrahydroglyoxalin, syn-Diphenyl-1-methylglyoxalonyglykoldimethyläther*,  $C_{18}H_{20}O_3N_2$ , B. aus dem Diphenyl-1-methylglyoxalon in Methylalkohol + Br bei Zimmertemp.; zers. sich bei  $110^\circ$ ; zll. in Methylalkohol, wl. in Bzl., Aceton, swl. in Ä.; spaltet bei  $105-110^\circ$  1 Mol. Methylalkohol ab. Gibt bei einmaligem Krystallisieren aus Methylalkohol den *anti*-Stoff; Prismen zers. sich bei  $188^\circ$ ; l. in A., Bzl., wl. in Methylalkohol, swl. in Aceton, kaum l. in Ä., Lg.; spaltet erst beim Erhitzen bis zum schw. Alkohol ab unter B. des nachstehenden Isoglyoxalonderivats; die Umwandlung der *syn*- in die *anti*-Form durch Schütteln mit Ä. gelang hier nicht. — *4,5-Diphenyl-1-methyl-5-methoxyisoglyoxalon*,  $C_{17}H_{16}O_3N_2$ , derbe Krystalle, aus Bzl. + Lg., F.  $152^\circ$  ohne Zers.; sll. in den meisten, üblichen organ. Lösungsmitteln, wl. in Ä., kaum l. in Lg.; gibt in Methylalkohol + wenig  $HNO_3$  beim Einengen den anti-Diphenyl-1-methylglyoxalonyglykoldimethyläther. — Ein Diäthyläther des Diphenyl-1-methylglyoxalonyglykols konnte nicht erhalten werden. Aus letzterem in absol. A. + verd.  $HNO_3$  entstand *4,5-Diphenyl-1-methyl-5-äthoxyisoglyoxalon*,  $C_{18}H_{18}O_4N_2$ ,

desgl. aus Diphenyl-1-methylglyoxalon in absol. A. + Br; Kryställchen mit rhombischen Flächen, aus A., F. 155°; sll. in Chlf., ll. in A., Ä., swl. in Lg. — Beim Sättigen von Diphenyl-1-methylglyoxalonglykollsg. unter Kühlung mit HCl u. Einengen im Vakuum über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. KOH wurde ein Gemisch von *N,N'*-Dimethyldiphenylacetylendiurein und Benzil erhalten.

Diphenyl-1,3-dimethylglyoxalonglykol und Verss. zur Gewinnung seiner Äther (bearbeitet mit Rimpel). *Diphenyl-1,3-dimethylglyoxalon*, B. aus Diphenylglyoxalon in A. und 30%ig. wss. KOH + Methylsulfat, gibt in Eg. + konz. HNO<sub>3</sub> unter Kühlung mit W. oder + wasserhaltigem A. u. Br das *4,5-Diphenyl-4,5-dioxy-1,3-dimethyl-2-oxotetrahydroglyoxalin*, *Diphenyldimethylglyoxalonglykol*, C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> (vgl. l. c.); l. in wss. Alkali; verträgt Kochen mit A. und Eg.; läßt sich nicht veräthern und kann in kein Isoglyoxalonderivat übergehen. — *4,5-Diphenyl-4,5-dibrom-1,3-dimethyl-2-oxotetrahydroglyoxalin*, *Diphenyl-1,3-dimethylglyoxalondibromid*, C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>ON<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, B. aus Diphenyldimethylglyoxalon in wasserfreiem A. + Br. rote, rhombische Täfelchen, beginnt bei ca. 120° zu sintern, schm. bei ca. 140° unter Zers.; geht beim Liegen an der Luft in das Glykol über.

syn-Bisbromphenylglyoxalonglykol und seine Äther. *syn-4,5-Bis-p-bromphenyl-4,5-dioxy-2-oxotetrahydroglyoxalin*, C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, B. aus Bisbromphenylglyoxalon in Eg. + rauch. HNO<sub>3</sub> unter Eiskühlung und Eingießen in W. neben etwas Dibrombenzil oder aus dem Glyoxalon in Eg. + Br + W.; Täfelchen von rhombischem Umriß, aus A. + W., zeigt bei 160° leichtes, gegen 300° starkes Sintern, schm. bei ca. 320° unter Zers.; sll. in k. Aceton, ll. in A., swl. in Ä. u. Lg.; fast unl. in Bzl., gelatinisiert aber damit; unl. in NaOH; ll. in Eg. zu einer farblosen Lsg., aus der beim Kochen Dibrombenzil auskrystallisiert, während Harnstoff und etwas Bisbromphenylacetylendiurein im Filtrate gel. bleibt. Gibt beim Kochen mit alkoh. Alkali- oder Alkoholatlsg. das *5,5-Bisbromphenylhydantoin* (vgl. l. c.), bei 150—180° im Ölbad p-Brombenzoesäure, Bisbromphenylacetylendiurein u. Dibrombenzil. Mit A. und etwas S. gibt es unterhalb 0° glatt die Diäthyläther der syn-Reihe, woraus gefolgert werden kann, daß das Glykol selbst und wahrscheinlich auch die übrigen Glyoxalonglykole der syn-Reihe angehören. — *syn-4,5-Bis-p-bromphenyl-4,5-diäthoxy-2-oxotetrahydroglyoxalin*, *syn-Bisbromphenylglyoxalonglykoldiäthyläther*, C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, B. auch aus Bisbromphenylglyoxalon in absol. A. + Br unter Eiskühlung; zers. sich bei 125—130° (k. Th.); bei Zimmertemp. hergestellte Präparate, die etwas anti-Äther enthalten, schm. höher; spaltet beim Erhitzen im Vakuum 1 Mol. Alkohol ab unter B. von *4,5-Bisbromphenyl-5-äthoxyisoglyoxalon*, desgl. beim Kochen mit Bzl.; gibt beim Kochen mit einer alkoh. Lsg. von Kaliumalkoholat Bisbromphenylhydantoin; wird beim Kochen der mit HCl oder HNO<sub>3</sub> angesäuerten Lsg. gespalten, wobei Dibrombenzil auskrystallisiert. — Ein krystallalkoholhaltiger syn-Äther, C<sub>21</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, wurde aus sorgfältig von jeder Spur S. befreitem Bisbromphenylglyoxalonglykol durch Lösen in A. von 35—40° und Versetzen mit wenig konz. HCl in einer Kältemischung erhalten; vierckige Täfelchen, zers. sich bei 121—122°; gibt bei 115° im Vakuum den Krystallalkohol ab; desgl. beim Schüttein mit Ä., wobei gleichzeitig Umlagerung in die anti-Form stattfindet. — Die anti-Form des Äthers entsteht aus dem syn-Äther auch durch ein- oder zweimaliges Krystallisieren aus A.; vierkantige, schräg abgeschnittene, manchmal an beiden Seiten meißelförmig zugespitzte Prismen, F. 266 bis 268° (k. Th.) unter Zers. nach vorherigem Sintern; swl. in Bzl., reichlicher in Nitrobenzol u. Essigsäureanhydrid; beim längeren Kochen darin spaltet er A. ab; Löslichkeit in A. 1,2; in sd. Eg. reichlicher, beim Kochen darin zers. er sich wie der syn-Äther, verhält sich wie dieser auch alkoh. KOH gegenüber. Ein Gemisch von syn- und anti-Äther entsteht auch aus *Bisbromphenylglyoxalon-4,5-dibromid* + absol. A., desgl. aus Bisbromphenylglyoxalon in absol. A. + konz. HNO<sub>3</sub>; bei

Zimmertemp. entstand im letzteren Fall hauptsächlich die syn-Form, bei 40° war das Präparat reicher an der anti-Form. — *4,5-Bis-p-bromphenyl-5-äthoxyisoglyoxalon* entsteht beim Erhitzen der beschriebenen Äther bis zur Zers. oder durch Kochen ihrer Lsg. in Nitrobenzol unter Abspaltung von A., konnte aber nicht kristallisiert erhalten werden.

*Bis-p-methoxyphenyl-1,3-dimethylglyoxalonylglykol*, *4,5-Bis-p-methoxyphenyl-4,5-dioxy-1,3-dimethyl-2-oxotetrahydroglyoxalin*,  $C_{19}H_{23}O_6N_2$  (bearbeitet mit P. Krebs), B. aus Anisil + Dimethylharnstoff in A. und 30%ig. wss. KOH durch 3-stdg. Kochen am Rückfluß; Prismen mit rhombischen Flächen, aus A., F. 193° unter lebhafter Zers.; ll. in A., Eg., wl. in Bzl., Essigester, kaum l. in Ä., Lg., Aceton und Chlf. Gibt beim Schmelzen ein Gemisch von etwas Hydantoin, Anisil und Dimethylharnstoff. Dasselbe *5,5-Bis-p-methoxyphenyl-N,N-dimethylhydantoin*,  $C_{19}H_{20}O_4N_2$  (VI.), entsteht neben Anisil durch Kochen des Glykols mit Essigsäureanhydrid unter Rückfluß; Nadelchen, aus verd. A., F. 114°, reichlich l. in den üblichen Lösungsmitteln, weniger in Ä., kaum l. in Lg., unl. in verd. SS. und Laugen.

Tetraphenylglyoxalon und seine Derivate (bearbeitet mit Th. Kosegarten). *Tetraphenylglyoxalon*,  $C_{27}H_{20}ON_2$ , B. aus Benzoin + Diphenylharnstoff durch 3-stdg. Kochen in Eg. unter Rückfluß oder im Rohr bei 160°; beiderseits zugespitzte, farblose Blättchen, aus A., F. 207°; unl. in W., wl. in Ä., Lg., Löslichkeit in h. A. ca. 8, noch leichter in Essigester, Eg., Bzl., Aceton, Chlf.; l. in 10 Gewichtsteilen konz.  $H_2SO_4$ , fällt beim Aufgießen auf Eis wieder unverändert aus; die schwefelsaure Lsg. färbt sich + konz.  $HNO_3$  tiefbraun. Gibt in Eg. (5 g in 10 ccm) + Chromsäureanhydrid (3 g) auf dem Wasserbade (2–3 Stdn.) *Dibenzoyldiphenylharnstoff*,  $C_{27}H_{20}O_4N_2 = CO[C_6H_5CO \cdot N(C_6H_5)_2]$ ; farblose, sechseckige Blättchen, aus A., F. 200° unter beginnender Zers.; unl. in W., spurenweise in Ä., Löslichkeit in A. ca. 5, noch leichter in Eg.; bei längerer Dauer der Oxydation u. Verwendung größerer Mengen Chromsäureanhydrid erfolgt vollkommene Zers. unter reichlicher B. von Benzoesäure; durch Kochen mit alkoh. 20%ig. Kalilsg. wird der Dibenzoyldiphenylharnstoff verseift unter B. von *Benzanilid* und *Benzoesäure*. — *Tetraphenylglyoxalonylglykol*,  $C_{27}H_{22}O_6N_2$ , B. aus dem Glyoxalon in Eg. + konz.  $HNO_3$  bei Zimmertemp. und Eingießen in W.; flächenreiche Krystalle mit rhombischen und sechseckigen Flächen, aus A., sintert bei ca. 160°, zers. sich bei 178° unter lebhaftem Aufschäumen; unl. in W., wl. in Ä., Bzl., Löslichkeit in A. ca. 6, l. in Eg., ll. in Aceton, Chlf.; unl. in k.  $\frac{1}{2}$ -n. NaOH; beim Erwärmen setzt es sich mit ihr um, ohne daß Lsg. eintritt; es spaltet sich beim Kochen seiner alkal.-alkoh. Lsg. glatt in Benzil und Diphenylharnstoff. — *1,3,5,5-Tetraphenylhydantoin*,  $C_{27}H_{20}O_4N_2$ , B. aus dem beschriebenen Glykol durch Kochen mit Essigsäureanhydrid unter Rückfluß neben *Benzilsmonoanil*,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(:N \cdot C_6H_5)C_6H_5$ , als Hauptprod.; ersteres bildet rhombische Blättchen, aus A., F. 186° ohne Zers., unl. in W., kaum l. in Lg., swl. in Ä., l. in Eg., A., ll. in Bzl., Aceton, Chlf.; unl. in wss. NaOH; es entsteht auch beim Erhitzen des Glykols auf 175–180° neben Diphenylharnstoff, Anilbenzil und etwas Benzil, konnte aber auf andere Weise nicht erhalten werden. — *5,5-Diphenylhydantoin*, B. aus Benzilsäure + Harnstoff bei 230–240°. — Tetraphenylglyoxalonylglykoläther konnten nicht erhalten werden; mit Br und Methyl- oder Äthylalkohol wurden aus dem Glyoxalon Br-haltige Prodd. erhalten, indem das Br wahrscheinlich in die in 1,3 stehenden Phenyle eingegriffen hat. — Beim Kochen von Tetraphenylglyoxalon mit Diphenylharnstoff mit Eg. und Br am Rückfluß resultierte nur der *Bis-p-bromphenylharnstoff*,  $C_{13}H_{10}ON_2Br_2$ , der ebenso auch ohne das Tetraphenylglyoxalon entstand; Tafeln, die schräg oder dachförmig endigen, oder sechseckige Blättchen, aus A. oder Eg., färbt sich von 300° ab dunkler, wird bei 320° schwarz, beginnt zu sintern und zers. sich bei ca. 330° (k. Th.) unter

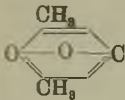
lebhaftem Aufschäumen; unl. in W., in sd. Eg. Löslichkeit ca. 0,35, in sd. A. ca. 0,2, bei Zimmertemp. in beiden minimal, swl. auch in Bzl. und Chlf.

4,5-Diphenyl-1-äthylglyoxalon und seine Derivate. (Bearbeitet mit Th. Kosegarten.) 4,5-Diphenyl-1-äthyl-2-oxotetrahydroglyoxalin,  $C_{17}H_{16}ON_2$ , B. aus Benzoin, Äthylharnstoff und Eg. im Rohr bei 160—170° oder wenig gut beim Kochen am Rückfluß neben etwas Diphenylglyoxalon und Benzoin oder aus Diphenylglyoxalon in 5%ig. absol. alkoh. Kalilsg. + Äthylsulfat bei Zimmertemp.; aus A., F. 260°; unl. in W., wl. in Aceton, Bzl., Ä., Essigester, Lg.; Löslichkeit in sd. A., F. 260°; leichter l. in Eg. und Chlf. Monoacetat  $C_{19}H_{18}O_2N_2$ , Nadeln und Spieße, aus Lg., F. 122—123°; unl. in W., wl. in Lg., ll. in Essigester, Essigsäure u. Aceton, sll. in Chlf., Bzl.; l. in sd. A., wobei es verseift wird. — 4,5-Diphenyl-4,5-dioxy-1-äthyl-2-oxotetrahydroglyoxalin, Diphenyl-1-äthylglyoxalonglykol,  $C_{17}H_{16}O_2N_2$ , B. aus dem Glyoxalon in Eg. + konz.  $HNO_3$  unter Kühlung u. Versetzen mit W.; flache, beiderseits dachförmig endigende Täfelchen, bezw. sechseckige Täfelchen, aus wasserfreiem A. oder Aceton, F. 191—192° unter beginnender Zers., unl. in W., swl. in Ä. und Lg., ll. in Bzl. und A., sll. in Aceton, Chlf., Essigester. — 5,5-Diphenyl-3-äthyl-2,4-dioxotetrahydroglyoxalin, 5,5-Diphenyl-3-äthylhydantoin,  $C_{17}H_{16}O_3N_2$ , B. aus Diphenyl-1-äthylglyoxalonglykol beim Erhitzen im  $H_2SO_4$ -Bad auf 195—200° oder durch Kochen von Benzil + Äthylharnstoff in A. mit 30%ig. wss. KOH unter Rückfluß oder beim Leiten von O durch eine Lsg. von Diphenyl-1-äthylglyoxalon in A. + 30%ig. wss. KOH. Bei der Oxydation des letzteren mit Chromsäure in Eg. bei Zimmertemp. entstand Dibenzoylharnstoff. — 4,5-Diphenyl-4,5-dimethoxy-1-äthyl-2-oxotetrahydroglyoxalin, Diphenyl-1-äthylglyoxalonglykoldimethyläther,  $C_{19}H_{20}O_3N_2$ , B. aus dem Glyoxalon in Methylalkohol + Br unter Kühlung neben einer bei 284° schm. Substanz (wahrscheinlich Diphenyläthylacetylendiurein); F. 81° unter kaum merklicher Zers., ist zweifellos die syn-Form; beim Umkrystallisieren stieg der F. auf 185° (geringe Zers.), wodurch er wohl in die anti-Form übergeht. — 4,5-Diphenyl-1-äthyl-5-äthoxyisoglyoxalon,  $C_{19}H_{20}O_4N_2$ , B. aus Diphenyl-1-äthylglyoxalonglykol in wasserfreiem A. + 2 Tropfen konz. HCl durch Kochen unter Rückfluß; farblose, schräg abgeschnittene Prismen, aus 30—40%ig. A., F. 104°, fast unl. in W., l. in sd. Lg., ll. in den übrigen üblichen Lösungsmitteln. Gibt beim Eindunsten seiner Lsg. in Methylalkohol + konz. HCl Diphenyl-1-äthylglyoxalonglykol. — 4,5-Diphenyl-1-monoäthylacetylendiurein,  $C_{18}H_{16}O_3N_4$  (VII), B. aus Diphenyl-1-äthylglyoxalon und Harnstoff in absol. A. und konz. HCl bei Zimmertemp., farblose verfilzte Nadeln, aus Aceton, F. 284—285° unter beginnender Zers.; sll. in Eg., A., zwl. in Aceton, kaum l. in den übrigen üblichen Lösungsmitteln. Beim Kochen der Lsg. des Diphenyl-1-äthylglyoxalons mit Harnstoff, Br u. A. entstand das Diphenylacetylendiurein. — Diacetylverb. des 4,5-Diphenyl-1-äthylacetylendiureins,  $C_{22}H_{20}N_4O_4$  (VIII. oder IX.) B. aus dem Diurein durch 6-stdg. Kochen mit wasserfreiem Natriumacetat u. Essigsäureanhydrid unter Rückfluß; an den Enden dachförmig abgeschnittene Prismen, aus Bzl. + Lg., F. 220° (Zers.); unl. in W., fast unl. in Ä. und Lg., l. in Eg. u. A., sll. in Bzl., Aceton, Chlf. Verseifung gab das Ausgangsprod. zurück.

4,5-Diphenyl-1,3-diäthylglyoxalon und seine Derivate. (Bearbeitet mit Th. Kosegarten.) 4,5-Diphenyl-1,3-diäthyl-2-oxotetrahydroglyoxalin,  $C_{19}H_{20}ON_2$ , B. aus Diphenylglyoxalon bei Äthylieren bei Anwendung von wasserhaltiger alkoh. KOH neben dem Monoäthylderivat (s. o.) oder aus Benzoin, Diäthylharnstoff u. Eg. im Rohr bei 150—160°; farblose, flächenreiche Kryställchen, aus Lg., F. 138°; unl. in W., wl. in Lg., ll. in Eg., A., Aceton, Ä., Bzl., Chlf.; die Lsgg. in A. und Lg. fluorescieren deutlich. Gibt in Eg. + Chromsäureanhydrid auf dem Wasserbade den Dibenzoyldiäthylharnstoff,  $C_{19}H_{20}O_2N_2$ ; sechseckige Blättchen, aus A., F. 151 bis 152°; unl. in W., kaum l. in Lg., wl. in Ä., ll. in A., Eg., Bzl., Essigester, sll. in

Aceton, Chlf. — 4,5-Diphenyl-4,5-dioxy-1,3-diäthyl-2-oxotetrahydroglyoxalin, Diphenyl-1,3-diäthylglyoxalonylglykol,  $C_{10}H_{22}O_3N_2$ , B. aus Benzil + symm. Diäthylharnstoff in A. + 30% ig. KOH beim Kochen unter Rückfluß oder aus Diphenyl-1,3-diäthylglyoxalon in Eg. + konz.  $HNO_3$  unter Eiskühlung und Eingießen in W.; farblose Krystalle mit sechseckigem Umriß, aus Bzl., F. 157,5° unter Zers.; ll. in Eg., A., Aceton, Chlf., Essigester, l. in Bzl., Ä., swl. in Lg., unl. in W., ll. in  $\frac{1}{2}$ -n. NaOH, fällt beim Ansäuern unverändert wieder aus. Gibt bei 160—165° das 5,5-Diphenyl-1,3-diäthyl-2,4-dioxotetrahydroglyoxalin, 5,5-Diphenyl-1,3-diäthylhydantoin,  $C_{10}H_{20}O_2N_2$ , dachförmig endigende Prismen, aus 50% ig. A., F. 110°; unl. in W., wl. in Lg., ll. in Eg., A., Ä., Essigester, Aceton, Bzl., Chlf. — Diphenyl-1,3-diäthylglyoxalon gibt in Methyl-, bezw. Äthylalkohol gel. + Br und W. das Glykol; die B. von Glykoläthern trat in keinem Falle ein. (LIEBIGS Ann. 368. 156—242. 31/7. [9/4.] Kiel. Chem. Lab. d. Univ.) BÜSCH.

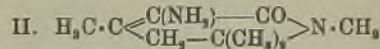
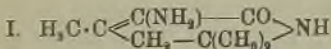
Rudolf Pummerer, *Über Pyronderivate*. Bemerkung zu einer Abhandlung der Herren BALY, COLLIE u. WATSON (Journ. Chem. Soc. London 95. 144; C. 1909. I. 1239). Diesen Autoren scheint es entgangen zu sein, daß WILLSTÄTTER und PUMMERER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 3740; 38. 1461; C. 1904. II. 1537; 1905. I. 1499) Pyron untersucht und eine Anzahl Rkk. beschrieben haben, welche gegen eine benzolartige Auffassung der Pyrone und gegen die cyclische Struktur vieler Derivate sprechen (Unbeständigkeit gegen saures und alkal. Permanganat, leichte Aufspaltbarkeit zu Derivaten des Bisoxymethylen- oder Di-formylacetons durch Alkalien, Alkoholat oder alkoh. HCl). Diese Resultate stehen im Gegensatz zu den von den obigen Vf. bevorzugten Formeln, z. B. für Dimethylpyron (vergl. nebenstehend). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3554.



25/9. [12/8.]

BLOCH.

Galeazzo Piccinini, *Über die Beweglichkeit der Aminogruppe*. Die beiden Aminobasen  $\beta$ -Amino- $\alpha$ -keto- $\alpha'$ - $\gamma$ -trimethyltetrahydropyridin (I.) und  $\beta$ -Amino- $\alpha$ -keto- $\alpha'$ - $\gamma$ -N-tetramethyltetrahydropyridin (II.) werden schon durch W. von ge-



wöhnlicher Temp. in  $\beta$ -Oxyverb. übergeführt entsprechend der Gleichung:



Vf. hat den Verlauf dieser Rk. quantitativ verfolgt. Hierbei ergab sich, daß in wss. Lsg. bei 25° die Rk. einen Grenzzustand erreicht, wogegen sie vollständig wird, wenn das gebildete  $NH_3$  nach und nach entfernt wird. Daß die Rk. bei derselben Temp. umkehrbar ist, wurde dadurch bewiesen, daß die Base I. aus der entsprechenden Oxyverb. und wss. oder alkoh.  $NH_3$  hergestellt wurde. Kaustische Alkalien bewirken keine Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit, und die Grenze der Rk. bleibt fast dieselbe wie in wss. Lsg. In saurer Lsg. ist die Rk. eine sehr beschleunigte; die Hydrochloride zers. sich auch in sehr verd. Lsg. vollständig nach der Gleichung:  $R \cdot NH_3 \cdot HCl + n H_2O = R \cdot OH + NH_4Cl + (n-1) H_2O$ . Die Verss. zeigten, daß die Rk. sehr annähernd dem logarithmischen Gesetz:

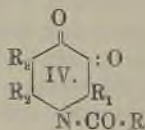
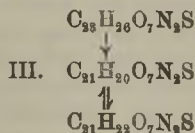
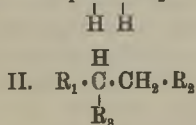
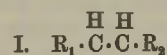
$$k = \frac{1}{t} \log n \frac{a}{a-x}$$

folgt, welches für monomolekulare, vollständig verlaufende Rkk. gilt. Bei 25° ist der Wert von  $k$  am größten für ein Konzentrationsoptimum von 1—2 Gramm-

molekülen im Liter. Das Absinken von  $k$  erfolgt stärker bei Erhöhung als bei Verminderung der Konzentration gegenüber jenem Optimum. Von einer gewissen Verdünnung an bleibt  $k$  fast konstant. Vermehrt man ferner in der Lsg. die absolute Säuremenge, so daß das Molekularverhältnis  $\frac{\text{Säure}}{\text{Base}} > 1$  wird, so wird die Rk., gleichviel, welches die Konzentration des Hydrochlorids sei, verlangsamt, und es zeigt sich auch hier, daß  $k$  stärker absinkt, wenn die überschüssige S. konzentrierter wird. Mit steigender Temp. wird die Hydrolyse stark beschleunigt; man hat  $\frac{k}{k} \frac{50^\circ}{25^\circ} = 10$  und  $\frac{k}{k} \frac{100^\circ}{25^\circ} = 150$ . Die Base II. wird schneller hydrolysiert als die Base I.

Bezüglich der Frage, ob die  $\text{NH}_2$ -abspaltende Wrkg. des W. sich auf die nicht dissoziierten Moleküle, z. B. der Base I.  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{ON}_2$ , oder vielmehr auf deren Ionen  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{ON}_2^+$  erstreckt, führen die vom Vf. gemachten Beobachtungen, welche im Original tabellarisch zusammengestellt sind, zu dem Resultat, daß die Hydrolyse sich an den Ionen vollzieht, und daß sie in direkter Beziehung zu der größeren oder geringeren Konzentration dieser Ionen steht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3219—33. 25/9. [23/7.] Turin. Pharmaz.-chem. u. toxikol. Inst. d. Univ.) PRAGER.

Hermann Leuchs und Walter Geiger, *Über die Gewinnung von Brucinsulfosäuren und die Ursache der Brucin-Salpetersäurereaktion.* (VI. Mitteilung über Strychnosalkaloide; V. Mitteilung vgl. LEUCHS, SCHNEIDER, S. 916.) Ähnlich dem Strychnin gibt auch *Brucin* mit Braunstein und schwefliger S. Sulfosäuren, teils stereoisomere, teils strukturisomere. Da auch hier nicht vier, sondern nur drei SS. isoliert werden konnten, ist die Formulierung der reagierenden Gruppen von I. nach II. abzuändern, so daß also die zwei mittleren C-Atome mit drei ersetzbaren H- u. mit drei weiteren C- oder auch N-Atomen verbunden sind. — Die Sulfosäuren sind schwache SS., ihre Alkalisalze werden durch  $\text{CO}_2$  zerlegt, trotzdem ist der bas. Charakter des Brucins in ihnen verschwunden. — Das bei der *Brucinrk. auf Salpetersäure* auftretende Nitroprod., das Kakothelin, ist von TAFEL (mit MOUFANG, LIEBIGS Ann. 304. 30; C. 99. I. 361) als Nitrat des Bidesmethylnitrobrucinhydrats aufgeklärt worden. Den Träger der roten Farbe zu fassen, war bisher nicht gelungen. Aus der Brucinsulfosäure I. konnten die Vf. nun mit  $k$ , verd.  $\text{HNO}_3$  einen Körper von charakteristisch leuchtend roter Farbe gewinnen, der sich von der Sulfosäure durch einen Mindergehalt von  $2\text{CH}_3$  unterscheidet. Diese Gruppen entstammen den beiden Methoxylresten; sie gehen in Methylnitrit oder Methylnitrat über u. die mit Methyl verbundene Gruppierung wandelt sich in eine chinonartige, u. zwar in ein o-Chinon (IV.) um. Außer der Farbe spricht für die Chinonstruktur die Überführbarkeit mittels  $\text{SO}_2$  in ein farbloses, krystallisiertes Prod., das 2 H mehr enthält als das Chinon u. von den Vf. daher als Hydrochinon bezeichnet wird. Mit verd.,  $k$   $\text{HNO}_3$  verwandelt sich dieses wieder in das Chinon zurück (vgl. III.). Das Phenol ist von



Wert für die Frage der Überführung eines Derivates des Strychnins in ein solches des Brucins, dafür ist nur noch die Einführung von 2 OH-Gruppen nötig. Nach TAFEL sind Strychnin und Brucin komplizierte Säureanilide, und alle Säureanilide

geben mit Oxydationsmitteln eine violette Farbenrk., sobald ihre p-Stellung nicht besetzt ist. Das Strychnin gibt diese Rk., nicht aber das Brucin, das 2-Methoxygruppen enthält. Also ist in diesem wahrscheinlich das p-H-Atom durch Methoxyl ersetzt, und eine zweite solche Gruppe kann, wenn sie Chinon bilden soll, sich nur in o-Stellung dazu befinden (IV.).

Neben dem Chinon IV. (Ausbeute 50%) entstanden noch 25% eines zweiten gelben Körpers, der wie die Base des Kakothelins die Brucinrk. nicht mehr gibt und auch die analoge Zus. hat,  $C_{21}H_{10}O_4N_2S(OH)_2(NO_2)(H_2O)$ . Die Vf. nennen ihn daher *Bidesmethylnitrobrucinhydratsulfosäure I*. Er entsteht auch als Nebenprod. bei der Rückverwandlung des Hydrochinons in das Chinon. — Die gleiche Rk. (Chinonbildung) ist auch beim Brucinolon, vielleicht auch beim Brucin selbst durchzuführen.

*Brucinsulfosäure I*,  $C_{22}H_{20}O_7N_2S$ ; lange, farblose Nadeln (aus 12 Tln. h. W.) mit Krystallwasser, färbt sich von 280° an, ist auch bei 300° nicht geschmolzen; unl. in Ä., kaum l. in b. A. und Aceton, etwas l. in h. Eg.; ll. in NaOH u. Soda-lsg. u. in 20%ig. HCl, aus der sie beim Verdünnen wieder ausfällt;  $[\alpha]_D^{20}$  (0,1904 g gel. in  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH zu 4,248 g) =  $-241,3^\circ$ . — *Brucinsulfosäure II*; rechtwinkelige, flache Tafeln (aus 55 Tln. h. W.) mit Krystallwasser; färbt sich von 200° an braun u. schm. gegen 260° unter Zers.; unl. in Ä., kaum l. in A. u. Aceton, ll. in h. Eg., ll. in überschüssiger Lauge und Soda; zll. in 20%ig. HCl, fällt beim Verdünnen wieder aus;  $[\alpha]_D^{20}$  (0,1181 g gelöst in  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH zu 5,132 g) =  $+29,2^\circ$ . — *Brucinsulfosäure III*; zugespitzte, breite Prismen (aus 55 Tln. h. W.) mit Krystallwasser; färbt sich von 180° an braun, Zersetzungspunkt 245°; Löslichkeit wie S. II.;  $[\alpha]_D^{20}$  (0,0696 g gelöst in  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH zu 2,95 g) =  $+156,9^\circ$ . — *Chinon*  $C_{12}H_6O_2$ , aus 5 g Brucinsulfosäure I. beim Verreiben mit 50 ccm verd.  $\frac{1}{2}$ -n.  $HNO_3$ ; kleine, leuchtend rote, unl. Prismen mit  $3H_2O$ ; verkohlt bei hoher Temp. ohne zu schm.; swl. in h. W., kaum l. in A., Aceton, Eg., ll. in Soda, Lauge u.  $NH_3$ ; l. in verd. HCl beim Kochen; allmählich l. in verd.  $HNO_3$  zu *Bidesmethylnitrobrucinsulfosäurehydrat I*,  $C_{21}H_{20}O_{10}N_2S$ ; entsteht auch bei der Darst. des Chinons IV.; glänzende, gelbe Nadeln (aus 270 Tln. h. W.), zers. sich unter schwacher Verpuffung bei hoher Temp.; unl. in Aceton, A. Eg., ll. mit gelber Farbe in Soda u. Laugen; die Lsg. in Lauge wird dunkelgrün; l. in verd. HCl und k.  $HNO_3$  von 5%. — *Hydrochinon*  $C_{12}H_{10}O_2$ ; lange, farblose Nadeln (aus 400 Tln. h. W. und etwas  $SO_2$ ) mit 3 Mol. Krystallwasser, das bei 105° im Vakuum weggeht; verkohlt bei hoher Temp.; kaum l. in A. und Eg., l. in Alkali, Soda und  $NH_3$  mit hellgelber Farbe, die beim Schütteln mit Luft braunrot wird. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3067—75. 25/9. [9/8.] Chem. Inst. d. Univ. Berlin.) BLOCH.

**F. Ach, L. Knorr, H. Lingenbrink und H. Hörlein, Über die Nitrokodeinsäure, ein Oxydationsprodukt des Nitrokodeins und Nitropseudokodeins.** Die früher (ACH. KNORR, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36 3068; C. 1903. II. 952) durch vorsichtige Oxydation von Nitrokodein,  $C_{13}H_{20}O_5N_2$ , mit  $HNO_3$  erhaltene, jetzt als Nitrokodeinsäure bezeichnete Verb.  $C_{16}H_{18}O_8N_2$ , läßt sich in gleicher Weise, doch mit etwas geringerer Ausbeute, auch aus Pseudokodein, nicht aber aus Oxykodein, gewinnen. Bei ihrer B. treten infolge partieller Verbrennung des reduzierten Komplexes im Nitrokodein 2 COOH-Gruppen auf, doch vermag die S. auch mit Mineralsäuren Salze zu bilden. Diese Salze werden aber von W. vollständig zerlegt, während die noch sauer reagierenden Salze der Ester aus W. unzers. umkrystallisiert werden können. In ihren Metallsalzen fungiert die Nitrokodeinsäure zweibasisch; bei der Veresterung der S. mit Alkoholen + HCl tritt dagegen nur ein Alkyl ein, wobei sich gleichzeitig 1 Mol.  $H_2O$  abspaltet, und ein Lacton oder Betain zu resultieren scheint. — Nitrokodein kann man in größeren Mengen darstellen durch langsames

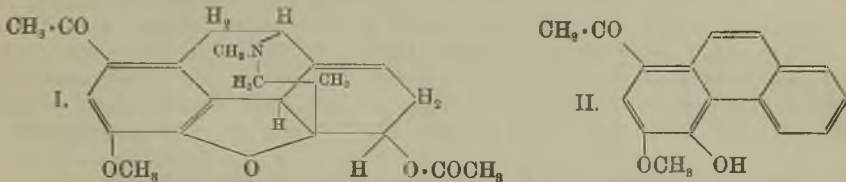
Eintropfen von  $\text{HNO}_3$  der D. 1,4 in die gut gekühlte Lsg. von z. B. 100 g *Kodein* in 300 ccm Eg.; aus A. umkrystallisiert, schm. es bei 221—222°. — Analog wurden auch das *Nitropseudokodein*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_6\text{N}_2$ , Blättchen aus A., F. ca. 235°, und *Nitrooxykodein*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{N}_2$ , Prismen mit 1 Mol.  $\text{CH}_3\cdot\text{OH}$  aus Methylalkohol, F. ca. 232° unter Gasentw., erhalten. — Da die *Einw. der  $\text{HNO}_3$  auf Nitrokodein* recht heftig verläuft, nimmt man nur je 15 g Nitroverb. in 150 ccm  $\text{HNO}_3$  der D. 1,3 auf, wobei die Temp. bald auf 42° steigt; ist die Rk. vorüber, so werden mehrere Portionen vereinigt, 4 Tage stehen gelassen und schließlich 10 Stdn. auf 60° erwärmt. Beim Eingießen in W. fällt dann ein nicht basisches, in Alkalien und organischen Solvenzien ll. Nebenprod. aus, während die *Nitrokodeinsäure* gel. bleibt und als Bleisalz gefällt wird. Diese Bleiverb. liefert mit *n.*  $\text{H}_2\text{SO}_4$  eine harzige M., die beim Kochen mit 20%ig. HCl unter Entw. von NO und  $\text{CO}_2$  aufschäumt u. sich in das Chlorhydrat der Nitrosäure verwandelt. Letzteres fällt aus verd. HCl in Nadeln aus, die aber schon beim Trocknen, sowie in Berührung mit W. HCl verlieren. Die mit Na-Acetat in Freiheit gesetzte S. wird über das  $\text{NH}_4$ - und das wl. Ba-Salz gereinigt. Sie ist in W. und A. swl., in anderen Solvenzien unl.; aus der Lsg. in sd. Eg. scheiden sich Nadeln, wohl eines Acetylderivats, ab. Beim Erhitzen verkohlt die Nitrokodeinsäure allmählich, ohne zu schm. (bei der Verbrennung verpufft sie oft); auch ihre Derivate verkohlen meist gegen etwa 300°. — K-Salz. Goldgelbe, dünne Blättchen. — Ba-Salz,  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{N}_2\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Nadeln aus 300 Tln. W.; verliert das Krystallwasser langsam bei 125°, leicht bei 145—150°; das getrocknete Salz ist hygroskopisch.

Von Zinn + konz. HCl wird die Nitroverb. zur *Aminokodeinsäure* reduziert, deren Chlorhydrat,  $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_7\text{N}_2\cdot\text{HCl}$ , aus HCl + W. in Blättchen ausfällt. — Bei mehrstündigem Erhitzen mit konz. HCl auf 140—150° geht die Nitrosäure in *Nornitrokodeinsäure*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{N}_2$  (Nadeln), über. — Kochen mit HJ liefert *Noramino-kodeinsäure*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_7\text{N}_2$ , eine gegen den Luftsauerstoff sehr empfindliche, krystallinische M. — Die *Veresterung der Nitrokodeinsäure* durch 6-stdg. Kochen mit 2%ig. methylalkoh. HCl führte zum *Anhydronitrokodeinsäuremethylester*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{N}_2$ , der sich aus verd. Holzgeist in flachen, lichtempfindlichen Blättchen mit 2 Mol.  $\text{CH}_3\cdot\text{OH}$  ausscheidet. — Chlorhydrat,  $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{N}_2\cdot\text{HCl}$ . Flache Nadeln aus W. — Der Anhydromethylester ist in W. sl., in Alkoholen aber swl. und in Ä. unl., was auf das Vorliegen eines Betains hindeutet; die 2%ig., was. Lsg. war optisch inaktiv. — Das Chlorhydrat des analogen *Äthylesters*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_6\text{N}_2\cdot\text{HCl}$ , fällt aus alkoh. HCl in Nadeln aus. — Bei der Veresterung des in Ä. suspendierten Nitrokodeinsäurehydrochlorids mit Diazomethan entstand eine *Verb.*  $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{N}_2$ , welche drei nach ZEISEL bestimmbare Methoxyle enthält u. ebenfalls unter Austritt von 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  entstanden ist; Prismen aus Methyl- oder Äthylalkohol; F. 180°. — Bei kurzem Kochen mit 20%ig. HCl bildet sich das *Chlorhydrat*  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_6\text{N}_2\cdot\text{HCl}$  einer neuen Verb., die nur noch 2 an O gebundene Methylgruppen aufweist und bei der Behandlung mit Diazomethan die Trimethylverb. zurückliefert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3503—10. 25/9. [12/8.] Jena. I. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

Ludwig Knorr, *Zur Kenntnis des Morphins. XX. Mitteilung: L. Knorr, H. Hörlein und Fr. Staubach: Über das Acetoacetylkodein.* (Fortsetzung von Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3050; C. 1908. II. 1445.) Während die älteren Arbeiten über *Acylderivate des Morphins und Kodeins* zu dem Resultat geführt hatten, daß in ersterem Alkaloid zwei, in letzterem eine OH-Gruppe durch Acylreste substituierbar sei, teilte CAUSSE (C. r. d. l'Acad. des sciences 128. 181; C. 99. I. 499) mit, er habe durch Anwendung von Acetanhydrid, Na-Acetat und Zinkpulver ein Triacetylmorphin u. ein Diacetylkodein erhalten. Verbb. gleicher Zus. beschrieben dann auch KNOLL & Co. (DRP. 175068. 185601; C. 1906. II. 1539; 1907. II. 566),



die sie mittels Acetanhydrid +  $H_2SO_4$  darstellten. — Die Nachprüfung ergab, daß die *Causseschen Acylderivate* nichts anderes als *Diacetylmorphin* und *Acetylkodein* sind, während die Angaben von KNOLL & Co. zutreffen. Der überzählige Acylrest substituiert den Brenzcatechinkern der Alkaloide, und zwar wahrscheinlich das gleiche H-Atom, das bei der Behandlung mit Brom oder Chlor gegen Halogen und bei der Einw. von  $HNO_3$  gegen Nitro ausgetauscht wird. Das *Diacetylderivat des Kodeins* erhält dementsprechend Formel I. eines *1-Acetoacetylkodeins*; bei der Verseifung geht es in *1-Acetokodein* über, dessen Jodmethylat sich zu einem *Acetomethylmorphimethin* abbauen läßt. Diese Base wird von  $NaOC_2H_5$  in *Acetomethylmorphol* (II.) und  $\beta$ -Dimethylaminodiäthyläther zerlegt.



Das nach KNOLL & Co. dargestellte *Acetoacetylkodein* (I.) schmolz nach dem Umkrystallisieren aus A. bei  $145-146^\circ$  und erlitt bei  $110^\circ$  keinen Gewichtsverlust;  $[\alpha]_D^{17}$  in Chlf. =  $-207^\circ$ . — *Oxim*,  $C_{22}H_{26}O_5N_2 + \frac{1}{2}C_2H_5 \cdot OH$ . Nadeln aus A.; F.  $176-178^\circ$ . — Die Verseifung der Acetylverb. verlief mit alkoh. Kali wie auch mit  $NaOC_2H_5$  quantitativ; das *Acetokodein*,  $C_{20}H_{24}O_4N$ , scheidet sich aus Essigester in rechteckigen Blättchen vom F.  $150^\circ$  ab;  $[\alpha]_D^{21}$  in Chlf. =  $-141^\circ$ . — *Oxim*,  $C_{20}H_{24}O_4N_2$ . Gallerte aus Essigester, die nach dem Trocknen und Zerreiben ein weißes Pulver darstellt, das bei ca.  $100^\circ$  unter Aufschäumen schm. — Beim Vers., es zu nitrieren, blieb das Acetokodein unverändert. — *Jodmethylat*,  $C_{20}H_{24}O_4N$ ,  $CH_3J$ . Nadelchen aus verd. A., rechteckige Blättchen u. Stäbchen aus viel W.; F. ca.  $215^\circ$  unter Gasentw.;  $[\alpha]_D^{15}$  in W. =  $-64^\circ$ . — Bei  $\frac{1}{4}$ -stdg. Kochen mit NaOH lieferte das Jodmethylat 85% der Theorie an *Acetomethylmorphimethin*,  $C_{21}H_{26}O_4N$ ; sternförmig gruppierte Nadeln und rechteckige Blättchen aus Essigester; F.  $149^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{21}$  in Chlf. =  $+150^\circ$ . — Durch 3-stdg. Kochen mit alkoh. Kali ließ sich das Acetomethylmorphimethin nicht umlagern, wodurch es in Parallele zum  $\epsilon$ - und  $\zeta$ -Methylmorphimethin und in Gegensatz zum  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Methylmorphimethin tritt. Dieses auffällige Verhalten kann, da (vgl. das folgende Ref.) Pseudo- u. Allopseudo-kodein bei der Behandlung mit Acetanhydrid +  $H_2SO_4$  zwei mit dem Acetoacetylkodein isomere Diacetylivate liefern, nicht schon auf einer Verschiebung der Doppelbindung im Kodein u. Wanderung des Hydroxyls von Stellung 6 des Phenanthrenkerns nach 8 beruhen; vielmehr ist anzunehmen, daß erst bei der Aufspaltung des Jodmethylats zur Methinbase jene Verschiebung vor sich geht, die beim Kodeinjodmethylat mit alkoh. Kali so leicht eintritt. Das Acetomethylmorphimethin ist dann ein kernacetyliertes  $\beta$ -Methylmorphimethin, wofür auch die bei seiner B. eintretende Umkehr der Drehungsrichtung spricht, die dem Übergang des linksdrehenden Kodeins in das rechtsdrehende  $\beta$ -Methylmorphimethin analog ist. — Das durch  $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen des Acetomethylmorphimethins mit Essigsäureanhydrid in quantitativer Menge gewonnene *Acetylacetomethylmorphimethin* blieb ölig; sein *Jodmethylat*,  $C_{25}H_{30}O_5N$ ,  $CH_3J$ , fiel dagegen aus W. in Krystallen vom F.  $180-182^\circ$  aus. — Bei 6-stdg. Erhitzen mit  $NaOC_2H_5$ -Lsg. auf  $150-160^\circ$  spaltete es sich in den bereits bekannten (vgl. KNOBB, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 3496. 3504; C. **1904**. II. 1320. 1321)  $\beta$ -Dimethylaminodiäthyläther,  $(CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$  vom Kp.  $120$  bis  $121^\circ$  und das zu 75% der Theorie isolierte *1-Acetomethylmorphol* (II.). Nadeln aus A.; F.  $161-162^\circ$  nach vorhergehendem Sintern; unl. in W., verd. SS.; falls

frisch gefällt, in verd. NaOH ll.; die Lsg. färbt sich beim Kochen oder Stehen rasch dunkler. — *Semicarbazon*,  $C_{18}H_{17}O_3N_3$ . Krystalle aus viel A.; F. ca. 220° unter Zers. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3511—21. 25/9. [12/8.] Jena. I. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

Ludwig Knorr, *Zur Kenntnis des Morphins*. XXI. Mitteilung: L. Knorr, H. Hörlein und Fr. Staubach, *Über die Acetoacetyl-derivate des Isokodeins, Pseudokodeins und Allospseudokodeins*. Ebenso wie Kodein (vgl. das voranstehende Ref.) liefern auch die drei isomeren Kodeine bei der Behandlung mit einem zuvor erhitzten Gemisch von Essigsäureanhydrid u. konz.  $H_2SO_4$  Diacetylprodd. Von diesen ist das *Acetoacetylallospseudokodein* ölig; das *Acetoacetylspseudokodein*,  $C_{22}H_{25}O_5N$ , krystallisiert aus A. in radial gruppierten prismatischen Stäbchen vom F. 170°;  $[\alpha]_D^{18} = -126^\circ$ . — *Acetoacetylisokodein*,  $C_{22}H_{25}O_5N$ . Blättchen mit  $\frac{1}{3}$  Mol.  $C_2H_5 \cdot OH$  aus stark verd. A., die bei 80—85° schm. und bei ca. 100° aufschäumen; die getrocknete Verb. wird erst bei 105° fl.;  $[\alpha]_D^{14} = -236^\circ$ . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3521—22. 25/9. [12/8.] Jena. I. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

Gabriel Bertrand und V. I. Meyer, *Über das Pseudomorphin*. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 16. 445—48. August. — C. 1909. II. 455.) DÜSTERBEHN.

Ch. Tanret, *Über eine neue Base aus Mutterkorn, das Ergothionin*. Der Vf. hat aus dem Mutterkorn eine neue, S-haltige Base,  $C_9H_{15}O_3N_3S \cdot 2H_2O$ , isoliert, von ihm *Ergothionin* benannt. Zur Darst. erschöpft man das Mutterkorn mit 90% ig. A., dest., filtriert von Schmierem und Harzen ab, gibt 20% ige  $H_2SO_4$  zu zur Ausfällung von Farbstoffen und Ergotin (Sclererythrin nach DRAGENDORFF), schafft die  $H_2SO_4$  durch Baryt weg, reinigt mit Bleisubacetat, filtriert, fällt gel. Pb mit  $H_2SO_4$ , gibt Alkali zu, erschöpft mit Chlf., um noch Alkaloide auszuziehen, säuert mit Essigsäure an, gibt dazu eine lauwarme 8% ige Lsg. von  $HgCl_2$ , bis sich kein Nd. mehr bildet, wäscht, zers. die in einer großen Menge W. verteilte  $HgCl_2$ -Verb. mit  $H_2S$ , konz. das Filtrat zum klaren Sirup, wäscht das HCl-Salz mit A. u. krystallisiert es aus W. um. Aus 1 kg Mutterkorn erhält man 1 g Ergothioninchlorhydrat. Man löst das Salz in einigen Teilen h. W., fügt wenig überschüssiges  $CaCO_3$  zu, kocht auf, filtriert, worauf sich beim Abkühlen u. noch mehr nach Konzentration auf Zusatz des mehrfachen Volumens 95% ig. A. die Base abscheidet, die aus 60% ig. h. A. umkrystallisiert werden kann. Man kann das HCl-Salz auch bei gelinder Wärme in 80% ig.  $H_2SO_4$  lösen, HCl durch Ausäthern entfernen, das Sulfat verdünnen und mit  $BaCO_3$  fällen.

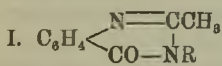
Die Base krystallisiert aus W. in farblosen, nach WYBOUBOFF monoklinen Nadeln oder Lamellen mit  $2H_2O$ , verliert diese über  $H_2SO_4$  und nimmt sie an der Luft wieder auf, ist sl. in h. W., l. in 8,6 Tln. W. von 20°, zll. in verd. A., swl. in starkem A. (l. in 30 Tln. A. von 60%, beim Kochen in 6—7 Tln., in 45,330 Tln. A. und über 1000 Tln. A. von 80, 90 und 95%), kaum l. in h. Methylalkohol und Aceton, unl. in Ä., Chlf. und Bzn.; ist rechtsdrehend;  $[\alpha]_D = +110^\circ$ ; schmilzt im MAQUENNESchen Block gegen 290° in etwa 10 Sekunden unter Zers.; ist im frischen Zustand geruchlos, riecht aber unangenehm nach dem Aufbewahren. Ergothionin ist eine schwache Base, zeigt keine Rk. gegenüber Lackmus. In den Salzen verhalten sich die SS. gegenüber Farbindicatoren, als ob sie frei wären; Mineralsäuren lassen sich in Ggw. von Helianthin oder Lackmus titrieren. Die Salze sind krystallisiert. Nach dem Schm. mit Alkali entwickeln sie beim Ansäuern  $H_2S$ . Ihre Lsgg. färben sich beim Erwärmen mit KOH u. Chlf. grün, beim Ansäuern blau. — HCl-Salz,  $C_9H_{15}O_3N_3S \cdot HCl \cdot 2H_2O$ ; rhombische Krystalle; verliert das Krystallwasser bei 105°; schm. entwässert im MAQUENNESchen Block bei 250°; sl. in k. W.

u. Methylalkohol, ll. in verd. A.;  $[\alpha]_D = +88,5^\circ$ ; sehr beständig; gibt mit wenig  $\text{AgNO}_3$  einen käsigen Nd. von  $(\text{AgCl})_2[(\text{C}_9\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}_3\text{S})_2\text{Ag}_2\text{O}]$ . — Sulfat,  $(\text{C}_9\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}_3\text{S})_2\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; l. in 7 Tln. W. von  $10^\circ$ ;  $[\alpha]_D = +87,4^\circ$ ; schm. gegen  $265^\circ$  unter Zers. — Phosphat,  $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}_3\text{S} \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ , ist wasserfrei, l. in 20 Tln. W. von  $19^\circ$ ;  $[\alpha]_D = +83,8^\circ$ . — HJ-Salz,  $(\text{C}_9\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}_3\text{S})_2\text{HJ} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; rhombische Krystalle (nach WYROUBOFF); schm. gegen  $100^\circ$  unter Gelbfärbung u. beginnender Zers.;  $[\alpha]_D = +77,7^\circ$ . — Verb.  $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}_3\text{S} \cdot \text{HCl} \cdot \text{HgCl}_2$ ; Krystalle, l. in einigen Teilen h. W. und in 180 Tln. k. W.; kaum l. in Ggw. von  $\text{HgCl}_2$ . — Chloroplatinat, orangefot, zll. in W. — Goldchlorid färbt die Lsg. blutrot.

*Ergothionin* gibt mit Jod mehrere Additionsverb. Das jodreichste, das *Trijodid*,  $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}_3\text{S} \cdot \text{J}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , entsteht aus der Lsg. eines Salzes mit einem geringen Überschuß von Jodjodkalium; es ist ein schwarzbrauner, wl. Nd. (aus A. von  $80\%$ ). — Niedere Verb. entstehen bei allmählicher Zugabe von Jodjodkalilsg. zu einer Chlorhydratlsg. 1:10; es bildet sich zuerst ein schwarzer Nd., welcher sich wieder auflöst, dann gelbe Nadeln, welche, nach dem Filtrieren mit neuem Jod versetzt, einen orangegelben Nd. geben. Die vereinigten Ndd. geben aus h.  $60\%$ ig. A. beim Abkühlen orangefarbene, linksdrehende Nadeln, die leicht durch W. zers. werden und ein Gemisch der Verb.  $(\text{C}_9\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}_3\text{S})_2\text{J} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}_3\text{S} \cdot \text{J} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  vorstellen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 222—24. [19/7.\*]; Journ. Pharm. et Chim. [6] 30. 145—53. 16/8.; Ann. Chim. et Phys. [8] 18. 114—24. Sept.) BLOCH.

**Marston Taylor Bogert und Ross A. Gortner, Untersuchungen über Chinazoline. 22. Mitteilung. Über 2-Methyl-3-amino-4-chinazolone und einige Derivate desselben.** (21. Mittlg. BOGERT, MAY, Journ. Americ. Chem. Soc. 31. 507; C. 1909. I. 1936.) Die Eigenschaften des 2-Methyl-3-amino-4-chinazolons, dessen Darst. in der vorliegenden Abhandlung beschrieben wird, stimmen im allgemeinen mit denen anderer heterocyclischer N-Aminoverb. überein. Bei der Einw. von salpetriger Säure wird die Aminogruppe nicht diazotiert, sondern durch H ersetzt, mit Diacetbernsteinsäureester kondensiert es sich unter B. eines Pyrrolderivats, mit aromatischen Nitrooverb. gibt es keine Diazoverb., durch  $\text{HgO}$  wird es nicht oxydiert. Mit Phenylisocyanat gibt es eine Phenyluraminoverb., kondensiert sich aber mit Ketonen nicht. Bei der Abspaltung der  $\text{NH}_2$ -Gruppe durch salpetrige S. muß ein unbeständiges Zwischenprod. entstehen, da stark färbende, aber wenig beständige Farbstoffe gebildet werden, wenn man unmittelbar nach Zusatz der salpitrigen S. das Gemisch in eine alkal. Lsg. von  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Naphthol gießt. Derivate siehe unten.

Experimentelles. 2-Methyl-3-amino-4-chinazolone,  $\text{C}_9\text{H}_9\text{ON}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (I., R =  $\text{NH}_2$ ). Bildung.  $50\%$ ig., wss. Hydrazinhydratlsg. versetzt man allmählich mit etwas weniger als der äquimolekularen Menge Acetantranil und erhitzt zum Sieden. Ausbeute nahezu quantitativ. Lange, farblose Nadeln, die bei  $110^\circ$  ihr Krystallwasser abgeben. Die wasserfreie Substanz schm. bei  $152^\circ$  (korr.). Das Hydrochlorid wird aus einer konz., wss. Lsg. der Aminoverb.



durch konz.  $\text{HCl}$  gefällt. Lange Nadeln (aus verd.  $\text{HCl}$ ), F.  $206,9^\circ$  (korr.), ll. in W., wird durch W. nicht verseift. Pikrat,  $\text{C}_9\text{H}_9\text{ON}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$ , F.  $187^\circ$  (korr.) unter Schwärzung, wl. in W. und A. Die Lsgg. färben Seide oder Wolle hellgelb. — 2-Methyl-3-formamino-4-chinazolone,  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_3$  (I., R =  $\text{NHCHO}$ ). B. Man löst Versetzt man eine Lsg. von 1,5 g Aminochinazolone in verd.  $\text{HCl}$  mit einer verd. wss. Lsg. der äquimolekularen Menge  $\text{NaNO}_2$  und gießt das schäumende Gemisch sofort in eine alkal. Lsg. von 1,2 g  $\beta$ -Naphthol, so fällt als roter Nd. eine basische Verbindung, deren Zus. der Formel  $\text{C}_{41}\text{H}_{32}\text{O}_8\text{N}_5$  entspricht. Hellrote Nadeln (aus A.), die bei  $200$ — $230^\circ$  sich dunkel färben und sich scharf bei  $266^\circ$  (korr.) zers., l. in A., Eg., Bzl., konz. Mineralsäuren, wl. in Alkalien und konz.  $\text{NH}_3$  unter B.

wl. Salze. Die alkal. Lsgg. färben Seide und Wolle tief orangerot. In einem Falle wurde bei Einhaltung der gleichen Versuchsbedingungen eine Verb.  $C_9H_9ON_3 \cdot C_{10}H_9O$  erhalten, die stark nach  $\beta$ -Naphthol riecht und kein Farbstoff ist. Hellorangefarbige Nadeln (aus 95%ig. A.), F. 144—145° (korr.), ll. in A., Aceton, Bzl., Eg., verd. kaustischen Alkalien, wl. in W. und verd. Mineralsäuren. Aus  $\alpha$ -Naphthol und Methylaminochinazolon entsteht in entsprechender Weise ein *basischer Farbstoff*, ziegelrotes Pulver, F. 245° (korr.), ll. in A., Eg., unl. in W., l. in konz.  $H_2SO_4$  mit tief purpurroter Farbe. Die Salze sind leichter l. als die Salze der entsprechenden  $\beta$ -Naphtholverb. das Aminochinazolon in Eisameisensäure, verdampft die Lsg. zur Trockne, nimmt den Rückstand in Chlf. auf und fällt die Lsg. mit Bzl. Lange, graue Nadeln (aus Chlf.), erweicht bei 185° und schm. bei 203—204° (korr.), ll. in W., A., Eg., l. in Chlf., wl. in Bzl. — *2-Methyl-3-acetamino-4-chinazolon*,  $C_{11}H_{11}O_2N_2$  (I., R =  $NHCOCH_3$ ), aus dem Aminochinazolon und Essigsäureanhydrid, kurze Prismen (aus Bzl. +  $\frac{1}{2}C_6H_6$ , das an der Luft schnell abgegeben wird), F. der bezolfreien Verb. 176,5° (korr.), l. in h. W., Eg., A. Aus diesen Lsgg. scheidet es sich in harziger Form aus. — *2-Methyl-3-phenyluramino-4-chinazolon*,  $C_{16}H_{14}O_2N_4$  (I., R =  $NHCO NHC_6H_5$ ), aus dem Aminochinazolon bei 1-stdg. Erhitzen mit überschüssigem Phenylisocyanat auf 150—160°. Die erkaltete M. wird zuerst mit Ä., dann mit h. A. ausgewaschen u. bei 110° getrocknet. Farblose, mikrokristallinische M., unschmelzbar bei 300°, unl. in W., A., Aceton, Bzl., Ä. — *2-Methyl-3-benzalamino-4-chinazolon*,  $C_{16}H_{15}ON_2$  (I., R =  $N:CHC_6H_5$ ), aus dem Aminochinazolon bei kurzem Kochen mit überschüssigem Benzaldehyd. Sternförmig angeordnete Nadelgruppen (aus A.), F. 183° (korr.), wl. in A., unl. in W., wl. in Mineralsäure.

Erwärmt man Acetantranil mit wenig überschüssigem unsymm. Methylphenylhydrazin, so entsteht kein Chinazolon, sondern eine N-ärmere Verb., F. 106° (unkorr.). Beim Kochen von m-Nitrobenzoylantranil mit überschüssiger Hydrazinhydratlsg. entsteht eine aus 95%ig. A. in farblosen Nadeln kristallisierende, bei 196—197° (korr.) unter Aufbrausen schm. Verb., die nicht näher untersucht wurde. (Journ. Americ. Chem. Soc. 31. 943—47. Aug. Columbia Univ. Organ. Lab.)

ALEXANDER.

**Bruno Rewald**, *Über die Pentose aus Pankreas*. Nach den Angaben von LEVENE u. JACOBS (S. 834 u. früher) enthält die Pankreasguanylensäure als Pentosekomponente d-Ribose. Vf. hat Pankreasdrüse nach SALKOWSKI (Ztschr. f. physiol. Ch. 27. 507; C. 99 II. 394) hydrolysiert und festgestellt, daß das p-Bromphenylosazon der dabei entstehenden Pentose mit dem p-Bromphenylosazon der l-Xylose identisch ist. — Man hydrolysiert 4,5 g Pankreasdrüsen (l. c.) mit HCl, fällt mit Bleiessig, entbleit mit  $H_2S$  und stellt nach Zusatz von Natriumacetat das p-Bromphenylosazon in der üblichen Weise dar;  $C_{17}H_{15}O_5N_4Br_2$ , hellgelbe Nadeln (aus verd. A.), F. 204°, besitzt kein Drehungsvermögen. — p-Bromphenyl-l-arabinosazon hat F. 180°; 0,20 g drehten in 4 ccm Pyridin + 6 ccm absol. A. + 0,50°. — Das p-Bromphenylosazon aus reiner l-Xylose hatte F. 204°, war optisch inaktiv und gab mit dem p-Bromphenylosazon aus Pankreas keine Schmelzpunktdespression. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3134—36. 25/9. [12/7.\*] Berlin. Chem. Lab. d. Pathol. Inst.)

HÖHN.

**P. A. Levene** und **W. A. Jacobs**, *Über die Pentose in den Nucleinsäuren*. (2. Mitteilung.) (Vgl. S. 834.) Die Pentose der Inosin-, Guanyl- und Hefenucleinsäure ist aus folgenden Gründen als d-Ribose anzusprechen: Die von VAN EKENSTEIN u. BLANKSMA (S. 14) synthetisch dargestellte l-Ribose stimmt in F. u. Drehung mit der Nucleinsäurepentose der Vf. überein. Aus der Carnipentose konnte das Lacton einer inaktiven Trioxylglutarsäure erhalten werden; ferner wurde bewiesen, daß das p-Bromphenylosazon der Nucleinsäurepentose u. das der l-Arabinose Antipoden sind, daß aber die Angaben NEUBERGS über das Arabinosederivat noch nicht

ganz richtig waren. — Zur Darst. des *d*-Ribotrioxylglutarsäurelactons,  $C_6H_5O_6$ , aus der Carninpentose erwärmt man 5 g derselben mit  $2\frac{1}{2}$  Teilen  $HNO_3$  (1,2) 8 Stdn. auf  $40^\circ$ , dampft 2 mal mit W. ein, nimmt der Sirup in 125 cem W. auf, kocht mit  $CaCO_3$  bis zur neutralen Rk., fällt aus dem Filtrat das Calciumsalz mit A. u. zerlegt es mit der berechneten Menge Oxalsäure. Zu kleinen, weißen Warzen vereinigte mkr. Nadeln (aus Essigester), erweicht gegen  $158^\circ$ , F. gegen  $168^\circ$  unter Gasentw. (vgl. FISCHER, PILOTY, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 24. 4214; C. 91. I. 282).

Das *p*-Bromphenylosazon der *d*-Ribose,  $C_{17}H_{18}O_8N_4Br_2$ , entsteht durch  $1\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen von 1 g *d*-Ribose in 75 cem W. mit 3,7 g *p*-Bromphenylhydrazin in 10 cem Eg. auf dem Wasserbade; hellgelbe, glänzende, u. mkr. sechseckige Blättchen (aus A. mit h. W.), sintert gegen  $175^\circ$ , F.  $180-185^\circ$  (korr.). Kaum l. in h. W., ll. in A., Ä. und Pyridin. Zeigt in A. u. der NEUBERG'Schen A.-Pyridinmischung Biotation. — Durch Zusatz von h. W. zu der w. Lsg. in Pyridin entsteht eine anfangs ölige, dann zu dünnen, verhitzen Nadeln erstarrende *Pyridinverb.*,  $C_{17}H_{18}O_8N_4Br_2$ ; sintert bei  $75^\circ$ , schrumpft bei  $80-85^\circ$  unter Entweichen von Pyridin zusammen. Verliert im Vakuum über  $P_2O_5$  bei  $60^\circ$  nur wenig an Gewicht; gibt an feuchter Luft langsam das Pyridin ab. — *l*-Arabinose-*p*-bromphenylhydrazon,  $C_{17}H_{18}O_8N_4Br_2$ , entspricht in Darst., F., Krystallform und optischem Verhalten dem Antipoden. Liefert ebenfalls eine *Pyridinverb.*,  $C_{17}H_{18}O_8N_4Br_2$ . Durch Dest. des Zuckers mit HCl (1,06) entsteht die berechnete Menge Furfurol. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3247—51. 25/9. [16/7.] New-York. ROCKEFELLER Inst. f. Medical Research.)

HÖHN.

Emil Abderhalden, F. Medigreceanu und L. Pincussohn, *Vergleichende Hydrolyse von Seide durch kochende rauchende Salzsäure, 25%ige Schwefelsäure, 25%ige Natronlauge und heiß gesättigte Barytlösung*. Je 100 g gewöhnliche Abfallseide wurden 1. mit rauchender HCl, 2. mit 25%iger  $H_2SO_4$ , 3. mit 25%iger NaOH und 4. mit h. gesättigter  $Ba(OH)_2$ -Lsg. hydrolysiert. Aus dem Hydrolysat wurde zuerst das Tyrosin zur Abscheidung gebracht, u. zwar im Fall 1 nach vorausgegangener Neutralisation mit NaOH, im Fall 2 nach Neutralisation mit HCl, im Fall 3 nach Entfernung der  $H_2SO_4$  mit  $Ba(OH)_2$  u. im Fall 4 nach Ausfällung des  $Ba(OH)_2$  mit  $H_2SO_4$ . Aus den Tyrosinmutterlaugeu wurde Glykokoll und Alanin nach der Estermethode gewonnen. Die Ausbeuten an Aminosäuren bei den 4 verschiedenen Verf. sind annähernd dieselben. Die Unterschiede lassen sich auf die angewandte Methodik zurückführen. Fall 1: Glykokoll = 26 g, Alanin = 13,5 g, Tyrosin = 10 g; Fall 2: Glykokoll = 26,5 g, Alanin = 12,9 g, Tyrosin = 7,0 g; Fall 3: Glykokoll = 27,0 g, Alanin = 13,5 g, Tyrosin = 8,0 g; Fall 4: Glykokoll = 20,0 g, Alanin = 11,0 g, Tyrosin = 7,5 g. Beim Abbau mit Alkalien tritt ausgedehnte Racemisierung ein. Die Racemisierung erfolgt offenbar schon vor erfolgtem Abbau, wie Beobachtungen bei der partiellen Hydrolyse von Seide mit NaOH und mit  $Ba(OH)_2$  ergaben. (Ztschr. f. physiol. Ch. 61. 205—9. 19/8. [7/7.] Berlin. Physiol. Inst. d. tierärztl. Hochschule.) GUGGENHEIM.

## Physiologische Chemie.

M. Krause und Diesselhorst, *Untersuchungen afrikanischer Pflanzenfette*. I. Unters. des Fettes von Allanblackia Stuhlmanni. Die bis zu 22 cm langen und bis zu 15 cm breiten Früchte dieses Baumes enthalten etwa 30 Stück kastanienähnliche Samen, die ein lanolinartiges Fett enthalten, das zur Seifen- und Stearinkerzenfabrikation, sowie für kosmetische Zwecke sich eignet. Das Fett soll stellenweise von den Eingeborenen als Nahrungsmittel verwendet werden. Das Fett, das bereits von HEISE beschrieben ist, zeigt die in der untenstehenden Tabelle

gegebenen Konstanten. — II. Unters. des Öles von *Plukenetia conophora* (Burseracee) aus Ossidinge (Kamerun). Die fast walnußgroßen Nüsse der von den Eingeborenen Ngart genannten Pflanze enthalten einen festen, runden, stark ölhaltigen Kern. Das von den Eingeborenen als Speiseöl benutzte Öl ähnelt in seinen Eigenschaften und in seinem Verhalten dem Leinöl. Der entfettete Rückstand enthält 7,3 g N = 45,6% Protein. Über die Konstanten des Öles vgl. Tabelle. Die Kerne ohne Schale wiegen 4–5 g.

	I.	II.	III.
Fettgehalt der Kerne . . . . .	54,5%	53,8%	52,24%
F. des Fettes . . . . .	43–46°	E. —33°	E. —22°
D. bei 17,5° . . . . .	0,8736	0,9354	0,9333
Brechungsindex $n$ . . . . .	1,4503 bei 50°	1,483 bei 17,5°	1,5068–1,5070 bei 17,5°
Jodzahl . . . . .	37,43 <sup>1)</sup>	177,3 <sup>2)</sup>	123,9
Verseifungszahl . . . . .	188,6	192	189,9

<sup>1)</sup> Jodzahl der freien Fettsäuren 38,25, F. der SS. 60° — <sup>2)</sup> Jodzahl der freien Fettsäuren 187,4.

III. Unters. des Öles der Ojokfrüchte aus Ossidinge (Kamerun). Bearbeitet von **M. Krause**. Die etwa haselnußgroßen, weißgrauen Früchte enthalten ein für Nahrungszwecke verwendbares Öl; Gewicht der Nüsse etwa 2 g, Gewicht der Kerne etwa 1–1,2 g. Über die Konstanten des Öles vgl. Tabelle.

IV. Unters. des Fettes von *Mimusops Djave* (Sapodacee). Bearbeitet von **M. Krause**. Die ebenfalls aus Ossidinge (Kamerun) stammenden reifen, nicht ranzigen Früchte enthalten gepreßt ein hellgelbes, extrahiert ein weißes, schmalzähnliches Fett, das von den Eingeborenen zur Herst. einer Pflanzenbutter benutzt wird. Die Kerne (jeder wiegt etwa 10 g) enthalten 67% Fett, der entfettete Rückstand enthält bis zu 39% Rohprotein u. ist ein gutes Kraftfuttermittel. Die ranzigen Früchte sind noch für die Seifenfabrikation verwendbar. — In keinem der untersuchten Fette waren schädliche Stoffe nachweisbar. (Tropenpflanzer 13. 281–83. Berlin. Lab. der Hydrotherapeutischen Univ.-Anstalt; Sep.-Abdr. von den Vff.)  
ROTH-Cöthen.

**M. Leprince** und **L. Monnier**, *Identifizierung des Alkaloids der Samen des Stechginsters (Ulex europaeus L.)*. Vff. haben aus den Samen von *Ulex europaeus* *Cytisin* in einer Menge von 0,255% isoliert, während die übrigen Organe der Pflanze sich als alkaloidfrei erwiesen. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 16. 456–57. August.)

DÜSTERBEHN.

**M. Betting**, *Versuche mit Erythrina L.* Durch 13-stdg. Durchsaugen von Luft durch einen 100 g zerquetschte Erythrinablätter enthaltenden Kolben wurden aus diesen Blättern 0,03 g N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> extrahiert und colorimetrisch bestimmt. Ferner wurde in den Blättern Aceton nachgewiesen; möglicherweise kommt in ihnen eine chemische Verb. vor, die salpetrige S. in gebundenem Zustand enthält und sich unter bestimmten Bedingungen unter Entw. von Aceton und N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> spaltet. (Pharmaceutisch Weekblad 46. 1089–92. 2/10. Klaten, Java.)  
HENLE.

**N. T. Deleano**, *Chemische Untersuchungen über die Keimung*. Die Unterss. erstreckten sich auf das Verhalten des Fettes im keimenden Samen, vorzugsweise Ricinussamen. Bis zum 8. Tage wird die Menge des Fettes in den Samen nicht verändert, von da ab nimmt sie schnell ab. Dagegen tritt außerhalb der Zelle eine sehr starke Fetters. durch Enzyme ein, sobald das „celluläre Gleichgewicht“ eine Störung erfährt. Während des Keimprozesses öreicher Samen findet gleich-

zeitig eine Säurebildung in der Zelle statt, das Fett kann dabei sehr schnell hydrolysiert werden; das Maximum der Säurebildung fällt mit demjenigen der Katalasebildung zusammen. Die dabei entstehenden Säuren sind Essig- und Milchsäure. Letztere ist als ein sekundäres Prod. der Rk. infolge Oxydation des Fettes anzusehen. Sobald die Katalasewrkg. eine gewisse Höhe erreicht hat, nimmt ihre Menge und Wirksamkeit wieder ab; die Abnahme vollzieht sich vornehmlich im Eiweißteile des Samens und hält sich auf einer fast konstanten Höhe im Pflanzenkeime. — Die Peroxydasemenge wächst bis zum 14. Tage der Keimung und hält sich von da ab konstant oder vermehrt sich nur sehr wenig. — Die Reduktase oder Hydrogenase ist nur im eiweißhaltigen Teile des Samens vorhanden. Der zu den Oxydationen notwendige Sauerstoff resultiert aus der Zers. des W., bezw. eines sich während der Keimungsvorgänge bildenden Superoxyds. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 24. 130—46. 2/8. St. Petersburg. Chem. Lab. des Kais. Inst. f. experim. Medizin.)  
PROSKAUER.

**O. Treboux**, *Stärkebildung aus Adonit im Blatte von Adonis vernalis*. Entstärkte Blätter von *Adonis vernalis* bilden mit großer Leichtigkeit Stärke aus Adonit. Verss., auch andere Pflanzen zur Stärkebildung aus Adonit zu veranlassen, führten bisher zu negativen Resultaten. Die physiologische Rolle des Adonits liegt also bei *Adonis vernalis* in seiner Fähigkeit, als Kohlenstoffquelle dienen zu können. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 27. 428—30. 27/9. [18/7.] Charkow, Pflanzenphysiol. Lab.)

LÖB.

**Viktor Grafe** und **Emmy Wieser**, *Untersuchungen über das Verhalten grüner Pflanzen zu gasförmigem Formaldehyd*. Vff. zeigen, daß die aus einer Formaldehydlösung in die Luft gelangenden  $\text{CH}_2\text{O}$ -Dämpfe von den grünen Pflanzenbestandteilen — und zwar in mit der Individualität der Pflanzen wechselnden Mengen — verbraucht werden. Das Wachstum so ernährter Pflanzen übertraf das der mit  $\text{CO}_2$  ernährten. Das Chlorophyll bedingt die relative Resistenz grüner Organe gegen  $\text{CH}_2\text{O}$ . Im Dunkeln tritt keine Schädigung durch  $\text{CH}_2\text{O}$  ein; im Lichte wirkt bei Beginn der Stoffwechsellätigkeit  $\text{CH}_2\text{O}$  als Gift auf die etiolierten Blätter infolge Mangels an Chlorophyll. Vff. ziehen noch keinen definitiven Schluß über die Assimilierbarkeit des gasförmigen Formaldehyds aus ihren Verss., deren Ergebnisse in ausführlichen Tabellen niedergelegt sind. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 27. 431—46. 27/9. [19/7.] Wien. Pflanzenphysiol. Inst. d. Univ.)

LÖB.

**Emil Aberhalden** und **Ludwig Pincussohn**, *Über den Gehalt des Kaninchen- und Hundeplasmas an peptolytischen Fermenten unter verschiedenen Bedingungen*. I. Mitteilung. Es wurde versucht, festzustellen, ob es möglich ist, durch Injektion von artfremdem Eiweiß (Eiereiweiß, Pferdeserum) den Fermentgehalt des Plasmas der Versuchstiere (Kaninchen, Hunde) zu beeinflussen. Zahlreiche Verss. ergaben, daß das Plasma der Versuchstiere einen höheren Gehalt an peptolytischen Fermenten besitzt, bezw. Polypeptide (dl-Leucylglycin, Diglycylglycin, Glycyl-l-tyrosin) rascher spaltet, als das normale Plasma. Diese, unter dem Einflusse des parenteral zugeführten, artfremden Eiweißes vermehrte *peptolytische Fähigkeit des Plasmas* ist vielleicht eine Schutzwrkg. des Organismus, die sich gegenüber dem nicht arteigenen oder noch nicht völlig assimilierten Eiweiß geltend macht. Am deutlichsten sind die Resultate mit Hundeplasma und Glycyl-l-tyrosin. Die mit Diglycylglycin zugeführten Verss. am Hunde waren nicht entscheidend, weil das Plasma von normalen Hunden dieses Tripeptid auch schon spaltet. Verss. am Kaninchenplasma sind nicht so gut geeignet, weil es normalerweise schon Polypeptide (z. B. Glycyl-l-tyrosin) spaltet, und weil es sehr schwierig ist, es absolut frei von roten Blutkörperchen zu erhalten. Zur Beobachtung der Polypeptidspaltung wurde in allen

Fällen, nach der Enteiweißung des Plasmas, das eventuell vorhandene unveränderte Polypeptid, sowie dessen Spaltprodd. isoliert. (Ztschr. f. physiol. Ch. 61. 200—4. 19/8. [7/7.] Berlin. Physiol. Inst. d. tierärztl. Hochschule.) GUGGENHEIM.

**Emil Abderhalden und Wolfgang Weichardt, Über den Gehalt des Kaninchen-serums an peptolytischen Fermenten unter verschiedenen Bedingungen. II. Mitteilung** (vgl. vorstehendes Ref.). Durch wiederholte intravenöse Zufuhr von Eiweiß (Eiereiweiß) und von Eiweißabbauprodd. (Seidenpeptone) gelang eine Beeinflussung der peptolytischen Eigenschaften des Serums. Während das nachstehend beschriebene Seidenpepton durch das Serum normaler Tiere nicht verändert wird, wird es durch das Serum der vorbehandelten Tiere abgebaut. Der Abbau wurde mittels der optischen Methode genau verfolgt. Die Hydrolyse des Peptons verläuft in gleicher Weise wie die Spaltung durch Hefepreßsaft. Bei Erwärmung des Serums der vorbehandelten Tiere auf 60° verschwinden dessen peptolytischen Eigenschaften. Diese Beobachtungen sprechen dafür, daß die Einführung des Peptons die B. von Fermenten, bezw. die Abgabe von Fermenten an die Blutbahn, speziell an das Plasma, zur Folge hatte. Die nach der Injektion verschiedener Peptone im Serum auftretenden Fermente sind nicht spezifisch für das bei der Injektion verwendete Pepton. — In einigen Vorvers. wird auf die eventuelle Bedeutung der optischen Methode für das Studium der Präcipitinbildung hingewiesen. Mit dem Eintritt der Präcipitinbildung tritt eine starke Drehungsänderung auf.

Experimentelles. Die Darst. des Seidenpeptons erfolgte durch partielle Hydrolyse von 500 g Seide mit 2500 ccm 7%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei Zimmertemperatur. Nach 3 Tagen wurde die H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit Ba(OH)<sub>2</sub> entfernt und die Ba-freie Lsg. auf 50 ccm eingedampft. Die dickfl. M. wurde in absol. A. eingetropt. Der fast farblose Nd. wird mit Methylalkohol ausgekocht und mit Ä. als farbloses Pulver gefällt. Ausbeute = 100 g. Das Prod. gibt folgende Rkk.: Starke Biuret- und Millonsrk. Flockige Fällung mit (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lsg. Fällung mit gesättigter NaCl-Lsg. bei Ggw. von verd. HNO<sub>3</sub>. Freie Aminosäuren sind nicht nachweisbar. — Zur optischen Best. wurde jeweils 0,5 ccm Serum zu einer 10%igen Peptonlsg. gegeben. Die Best. erfolgte in dem früher (ABDERHALDEN, KOELKER, Ztschr. f. physiol. Ch. 51. 294; C. 1907. I. 1548) beschriebenen Polarisationsrohr mit Wassermantel. (Ztschr. f. physiol. Ch. 62. 120—28. 23/9. [27/7.] Berlin. Physiol. Inst. d. tierärztl. Hochschule)

GUGGENHEIM.

**Emil Abderhalden und Ludwig Pincussohn, Über den Gehalt des Hundebut-serums an peptolytischen Fermenten unter verschiedenen Bedingungen. III. Mitteilung.** (Vgl. vorstehende Referate.) Die Veränderung der peptolytischen Eigenschaften des Serums (s. o.) konnte auch am Hundebut nach Injektion von Gliadin konstatiert werden. Die Peptolyse wurde an einem Seidenpepton mittels der optischen Methode verfolgt. An die Beobachtungen knüpfen sich Ausblicke, welche die Bedeutung der Befunde in klinischer und therapeutischer Hinsicht darlegen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 62. 243—49. 23/9. [16/8.] Berlin. Physiol. Inst. der tierärztl. Hochschule.)

GUGGENHEIM.

**Uhlenhuth und Händel, Über die nekrotisierende Wirkung normaler Sera, speziell des Rinderserums.** Die nekrotisierende Wrkg. des Rinderserums beruht auf einem komplexen Vorgang unter Beteiligung des Komplementes. Alle Maßnahmen, welche das Rinderserum seines Komplementes berauben (1/2-stdg. Erhitzen auf 56—60°, Behandeln mit Hefe oder komplementbindenden Systemen) vernichten auch seine nekrotisierende Wrkg. Inaktives, mit Meerschweinchenkomplement komplettiertes Rinderserum vermag zwar im Reagensglase Meerschweinchenblutkörperchen aufzulösen, erzeugt aber keine Nekrose, dagegen vermag mit Pferdeserum komplettiertes Rinderserum Nekrose hervorzurufen. Die nekrotisierenden



Stoffe sind wahrscheinlich nicht mit dem Hämolyisin, dem hämolytischen Komplement und hämolytischen Ambozeptor identisch.

Die bisher als Immunitätsvorgänge angesprochenen Erscheinungen beruhen auf dem Phänomen der Komplementablenkung. Die Nekrose erzeugenden und die die Giftigkeit des Rinderserums bedingenden Stoffe sind nicht identisch. Durch  $\frac{1}{2}$  bis 1-stdg. Erhitzen auf 60° wird die Giftigkeit des Rinderserums für Meerschweinchen zwar beeinträchtigt, aber nicht gestört. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Teil. **3.** 284—95. 13/8. [16/7.] Berlin.)  
PROSKAUER.

**Aurel von Szily**, *Über den Einfluß der Osmiumsäure auf das Ambozeptorbindungsvermögen der roten Blutzellen.* Nach COCA sind rote Blutkörperchen unter dem Einfluß stärkerer Osmiumsäurelsg. nicht mehr befähigt, Ambozeptoren immunisatorisch auszulösen, dagegen machen sie Ambozeptoren unwirksam. Nach Vf. ist die Antiambozeptorwrkg. des stark osmierten Rinderblutes von dem Bindungsvermögen des Ambozeptors des nativen Blutes scharf zu unterscheiden, denn 1. absorbiert osmiertes Meerschweinchenblut die Ambozeptoren in gleicher Weise, oft noch stärker, als osmiertes Rinderblut, und 2. bedingen schwächere Osmiumsäurelsgg. eine sehr erhebliche Abnahme des spezifischen Ambozeptorenbindungsvermögens, während erst bei stärkerer Osmierung die starke Bindungskraft hervortritt. Die Osmiumsäure zerstört einmal die ambozeptorbindenden Rezeptoren oder entzieht sie dem Nachweise (Oxydation) und verleiht den osmierten Blutzellen ein der Spezifität ermangelndes Adsorptionsvermögen für Ambozeptoren. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therap. I. Tl. **3.** 451—66. 25/9. [10/8.] Freiburg i/B. Inst. f. experiment. Therap. Frankfurt a/M.)  
PROSKAUER.

**Hans Kleinschmidt**, *Fibrinbildende und -auflösende Wirkung von Staphylokokken (Staphylokinase und Staphylofibrölysin).* Jeder Stamm von Staphylococcus aureus ist imstande, innerhalb kurzer Zeit Plasma zum Gerinnen zu bringen; auch viele Albusstämme haben diese Eigenschaft, doch ist die Wrkg. graduell verschieden. Diese Erscheinung beruht auf der in Staphylokokken enthaltenen Kinase, neben der auch ein fibrinolytisches Ferment, das Staphylofibrölysin, vorkommt. Beide Fermente sind an die Leiber der lebenden Staphylokokken gebunden. Bringt man durch Staphylokokken verflüssigtes Plasma, das vorher geronnen war, in verd. Phenollsg., so tritt schnell wieder Gerinnung ein. Die aktivierende Wrkg. von Phenol erstreckt sich nur auf Staphylokokken; sie tritt nur ein in einem Plasma, das, auf irgend eine Art zum Gerinnen gebracht, später durch Staphylokokken wieder aufgelöst wurde. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Teil. **3.** 516—24. 25/9. [3/9.] Hamburg. Abteilung f. experim. Therap. des Eppendorfer Krankenhauses.)  
PROSKAUER.

**Henri de Waele**, *Untersuchungen über Anaphylaxie gegen die Toxine und über die Art der Absorption der letzteren.* Zwischen Inkubation, Anaphylaxie und Beginn der Immunität bestehen für Gifte (Diphtherietoxin, Ricin) bestimmte Beziehungen, die je nach dem Gifte und der Tierspezies verschieden sind. Die Anaphylaxie geht der Immunität voraus. Die Wrkg. eines Toxins nimmt proportional mit der Komplementmenge zu. Dem Lecithin kommt bis zu einem gewissen Grade die gleiche giftverstärkende Fähigkeit zu; es spielt dabei die Rolle eines Lösungsmittels für das Toxin. Im Überschub hemmt das Lecithin die Wrkg. des Toxins. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. und experim. Therap. I. Tl. **3.** 478—503. 25/9. [19/8.] Gent. Lab. f. Hyg. u. Bakter. d. Univ.)  
PROSKAUER.

**Emil Abderhalden**, *Weiterer Beitrag zur Frage nach der Verwertung von tief abgebautem Eiweiß im tierischen Organismus.* X. Mitteilung. (IX. Ztschr. f. physiol. XIII. 2.

Ch. 59. 35—47; C. 1909. I. 1344.) Es soll der *Ablauf des Eiweißstoffwechsels* auch geklärt werden durch Verfütterung von vollständig abgebautem Eiweiß (in den vorliegenden Verss. Casein), dem eine einzelne Aminosäure (Tryptophan), fehlt. Es wurde ein Präparat A = vollständig abgebautes Casein, ein Präparat B = dasselbe Casein minus Tryptophan und ein Präparat C = B + Tryptophan verfüttert. Die 3 Versuchsreihen konnten nicht an einem Tier ausgeführt werden. Präparat A trat vollständig für Nahrungseiweiß ein, das Versuchstier blieb im N-Gleichgewicht. Präparat B war nicht imstande, den N-Stoffwechsel der Versuchstiere zu bestreiten. Präparat C war A gleichwertig. (Ztschr. f. physiol. Ch. 61. 194—99. 19/8. [7/7.] Berlin. Physiol. Inst. der tierärztl. Hochschule.) GUGGENHEIM.

Emil Abderhalden, E. S. London und Alfred Schittenhelm, *Über den Nucleinstoffwechsel des Hundes bei Ausschaltung der Leber durch Anlegung einer Eckischen Fistel*. Die von früheren Autoren (LIEBLEIN, Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 33. 318, und NENCKI, PAWLOW, ZALESKI, Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 37. 26) nach Leberausschaltung beobachtete Harnsäurevermehrung beim Hunde kann auf eine Überschwemmung des Organismus mit Harnsäurevorstufen (vom Zerfall der Leberzellkerne herrührend) oder auf den Ausfall der von WIECHOWSKI (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 9. 295; C. 1908. I. 749) festgestellten Uricolyse und Allantoinbildung der Leber zurückgeführt werden. Die Frage soll entschieden werden, indem man den Umsatz exogen zugeführter Nuclein-substanzen (thymonucleinsaures Na) quantitativ beim ECKSchen Fistelhunde verfolgt. Es zeigt sich zunächst, daß die Umsetzung der Nucleinsäure und die Desamidierung und Oxydation der Purinbasen trotz Ausschaltung der Leber vollkommen ungestört vor sich geht. Es konnte weder eine Ausscheidung unzers. Nucleinsäure, noch eine abnorm vermehrte Purinbasenausfuhr konstatiert werden. Die prozentuelle Harnsäureausscheidung zeigt sich jedoch auf Kosten der Allantoinausscheidung bedeutend vermehrt:

	Allantoin	Purinbasen	Harnsäure
Normale Verteilung . . . . .	94—97%	1—2%	2—4%
Verteilung bei den Fistelhunden . .	74—87%	1—2,5%	12—25%

Als Folge der Leberausschaltung zeigt sich also beim Hunde eine Störung der Umsetzung von Harnsäure in Allantoin als Ausdruck des Ausfalles der harnsäurezerstörenden Funktionen der Leber. Da aber der größte Teil der gebildeten Harnsäure immer noch zu Allantoin oxydiert wird, so ist es erwiesen, daß außer der Leber noch andere Organe die Umsetzung der Harnsäure vollziehen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 61. 413—18. 28/8. [1/8.] Berlin. Physiol. Inst. der tierärztl. Hochschule, St. Petersburg. Pathol. Abt. des K. Inst. für exper. Medizin u. Erlangen. Lab. der mediz. Klinik.) GUGGENHEIM.

Emil Abderhalden und Slavu, *Über die Ausscheidung des in Form von 3,5-Dijod-l-tyrosin, Glycyl-3,5-dijod-l-tyrosin,  $\alpha$ -Jodpropionyl-3,5-dijod-l-tyrosin und Palmityl-3,5-dijod-l-tyrosin in den Organismus des Hundes eingeführten Jods*. Durch subcutane Eingabe und Verabreichung per os der im Titel genannten verschiedenen Jodverb. sollte die *Wirkungsweise von organisch gebundenem Jod* studiert u. festgestellt werden, ob diesen Verb. als solchen eine bestimmte Wrkg. zukommen kann, oder ob nur das Jodion die typische Jodwrkg. entfaltet. *3,5-Dijod-l-tyrosin* und *Glycyl-3,5-dijod-l-tyrosin* zeigten ein verschiedenes Verhalten. Ersteres spaltet im Organismus leicht Jod ab. Das mit dem Dipeptid zugeführte Jod erscheint in organischer Bindung im Harn. Das *Jodpropionyl-3,5-dijod-l-tyrosin* gibt wenigstens einen Teil seines Jods leicht ab. Beim *Palmityl-dijod-l-tyrosin* läßt sich ein Ein-

fluß der Fettsäurekomponente nicht konstatieren. Bei subcutaner Verabreichung der Jodverb. erscheinen relativ große Mengen von Jod in den Faeces. Man darf somit nicht ohne weiteres das im Kot auftretende Jod als nicht resorbiertes Jod betrachten. (Ztschr. f. physiol. Ch. 61. 405—12. 28/8. [12/8.] Berlin. Physiol. Inst. der tierärztl. Hochschule.) GUGGENHEIM.

**T. Fellmer**, *Stoffwechseluntersuchungen bei mit Nagana-Trypanosomen infizierten Kaninchen*. Diese Unterss. ergaben einen starken Abbau der Zelleiweiße und des Lecithins bei den Versuchstieren. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 3. 474—77. 25/9. [19/8.] Bonn.) PROSKAUER.

**Joh. Lewinski**, *Über die Grenzen der Hippursäurebildung beim Menschen und die Methodik der Hippursäurebestimmung*. Entgegnung an BRUGSCH (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 5. Heft 3). Die Einwände von BRUGSCH gegen die Hippursäurebest. nach SCHMIEDEBERG-BUNGE werden zurückgewiesen. Nach Verfütterung von Na-Benzolat konnte nach dem Einengen des alkal. 24 Stdn.-Harnes auf 500 bis 1000 ccm und Ansäuern mit HCl 50,5 g reine Hippursäure erhalten werden. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 61. 88—93. 28/7. Greifswald. Med. Klink.) GUGGENHEIM.

**Henri de Waele**, *Die Rolle der Lecithine bei der Absorption und Wirkung der Alkaloide*. Geringe Dosen von Lecithin begünstigen, große Dosen hemmen die Wrkg. der Alkaloide (Coniin, Strychnin, Brucin, Cocain). Das Lecithin hat dabei, wie bei der Alkaloidvergiftung überhaupt, die Funktion eines Lösungsmittels. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 3. 504—11. 25/9. [19/8.] Gent. Lab. f. Hyg. u. Bakteriolog. d. Univ.) PROSKAUER.

**S. La Franca**, *Versuche am degenerierten Herzen. Der Einfluß von Strychnin und der aktiven Bestandteile von Convallaria auf das normale und fettig degenerierte Herz*. Durch sehr ausgedehnte Unterss. am Froschherzen konnte Vf. nachweisen, daß Strychnin zunächst eine gesteigerte Erregbarkeit des Herzens bewirkt, die in der nachfolgenden Periode abfällt. Die Wrkg. des Convallamarin und des Convallarins ist beinahe gleichartig, vielleicht wirkt ersteres noch etwas kräftiger. Die Einw. auf die verschiedenen Herzmuskeln und die Herzkurven sind im Original nachzulesen. (Arch. d. Farmacol. sperim. 8. 316—36. Juli. 337—46. August. Neapel. Univ. Pathol. Inst.) BRAHM.

## Gärungschemie und Bakteriologie.

**Harald B. Christensen**, *Über Ureumspaltung*. Im Anschluß an die Arbeit von SÖHNGEN (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 23. 91; C. 1909. I. 1864) teilt Vf. mit, daß auch humussaurer Salze in Frage sind, harnstoffspaltenden Bakterien als C-Nahrung zu dienen; diese Salze bewirken für Reinkulturen von gewissen Ammoniakbakterien sogar eine kräftigere Harnstoffzers., als Zuckerarten u. andere Kohlenstoffverb. Aus Zucker hergestellter Humus verhielt sich dabei ähnlich, wie aus Torf herstammender. Zu dem von MÜNTZ u. LAINÉ, sowie von KRZEMIENIEWSKI (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1908. 929; C. 1909. I. 1029) erbrachten Nachweis der Bedeutung, welche den Humusstoffen bei der Nitrifikation bzw. N-Bindung durch Azotobakter zukommt, ist also hiermit zugleich der Nachweis der Bedeutung dieser Stoffe für die Ernährung der harnstoffspaltenden Bakterien hinzugefügt worden. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 24. 130. 2/8. Kopenhagen.) PROSKAUER.

**Selter, Über Indolbildung durch Bakterien.** Die zur Anstellung der Indolrk. (nach SALKOWSKI mittels Nitrit und verd.  $H_2SO_4$ ) geeignetste Nährfl. ist 10%ige Peptonlsg. mit Zusatz von 0,5% Natriumphosphat u. 0,1%  $MgSO_4$ ; die in gewöhnlicher Weise bereitete 1%ige Peptonlsg. ist wegen des unter Umständen im Fleischsaft enthaltenen Traubenzuckers nicht geeignet; Bouillon mit 0,5% Peptonzusatz gibt aber im allgemeinen eine gute Rk., und zwar kein besseres Resultat, als eine Bouillon, zu deren Bereitung vorher der Fäulnis oder Gärung unterworfenes Fleisch benutzt wurde. Bei Paratyphus- (Enteritidis), echten Dysenteriebazillen u. einigen Pseudodysenteriestämmen wurde niemals eine positive Indolrk. beobachtet. Die Typhusbazillen können geringe Mengen Indol bilden, deren Nachweis aber nur in größeren Kulturmengen durch Dest. gelingt. Die große Mehrzahl der Pseudodysenteriebazillen zeigt ein sehr unregelmäßiges Verhalten bezüglich der Indolbildung, insofern sie auf denselben Nährböden u. unter gleichen Bedingungen einmal Indol erzeugen, das andere Mal nicht. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 51. 465—76. 25/9. Bonn. Hyg. Inst. d. Univ.)

PROSKAUER.

**M. v. Eisler, Über Wirkungen von Salzen auf Bakterien.** Die einzelnen Bakterienarten sind verschieden empfindlich gegen Salzwirkg. Das Lithiumchlorid, das in einer  $\frac{1}{10}$ -n. Lsg. auf *Bac. subtilis* entwicklungshemmend wirkt, läßt auch in doppelter Konzentration keinen Einfluß auf das Wachstum von Vibrionen erkennen. Die Entwicklungshemmung des Lithiumchlorids auf den *Subtilis* kann durch bestimmte Mengen 2-wertiger, nicht aber einwertiger Salze aufgehoben werden, diejenige durch ein 2-wertiges Salz ( $MgCl_2$ ) läßt sich durch bestimmte Mengen sowohl 1- wie 2-wertiger Salze aufheben. Die verschiedenen Neutralsalze bewirken, dem Nähragar zugesetzt, eine deutliche Gestaltsveränderung der Vibrionen (B. von Involutionsformen), dabei kommen jedem Salze bis zu einem gewissen Grade gewisse Formen zu. Die Stärke des von den Salzen ausgeübten fermentativen Reizes ist von der Wertigkeit der Kationen abhängig, so daß 2-wertige Salze noch in bedeutend geringeren Mengen Involutionsformen erzeugen, als 1-wertige. Die Rolle des Anions scheint von untergeordneter Bedeutung zu sein. Die durch ein 1-wertiges Salz hervorgerufene Formveränderung wird durch Zusatz bestimmter Mengen eines anderen 2-wertigen, nicht aber durch andere 1-wertige aufgehoben. Die Fähigkeit der Salze mit 2-wertigem Kation, Involutionsformen zu erzeugen, schwindet bei Zusatz anderer 1- u. 2-wertiger Salze. Auch beim *Bacill. diphtheriae* können durch Neutralsalze der Alkalien u. Erdalkalien Involutionsformen hervorgebracht werden, jedoch sind zu diesem Zwecke größere Salzengen erforderlich, als bei den Vibrionen. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 51. 546—64. 25/9. Wien. Serotherapie. Inst.)

PROSKAUER.

**H. Toyosumi, Über die Wirkung von Organzellen auf Bakterienextrakte.** Die Organzellen des normalen Meerschweinchens besitzen die Fähigkeit, Choleraextrakt unwirksam zu machen, und zwar in der Weise, daß es sowohl seine Fällbarkeit als auch seine komplementbildenden Eigenschaften verliert. Diese Fähigkeit ist in Meerschweinchenorganen stärker vorhanden als in denen des normalen Kaninchens. Diese Wrkg. scheint in den Leukocyten u. der Leber am stärksten, in den übrigen Organen (Niere, Milz, Lunge, Gehirn, Knochenmark) schwächer zum Ausdruck zu kommen. Ob es sich hierbei um eine nicht spezifische Ausfällung des Extraktes handelt oder um den Einfluß von Zellreceptoren im Sinne ERLICHs, kann auf Grund der Verss. nicht entschieden werden. (Biochem. Ztschr. 20. 39—55. 23/8. [24/6.] Prag. Hygien. Inst. d. deutschen Univ.)

RONA.

## Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

**A. Barillé**, *Über die Existenz der Carbonophosphate in der Milch. Ihre Fällung durch die Pasteurisierung.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 344; C. 1909. I. 1103.) Vf. weist experimentell die Ggw. von *Calciumcarbonophosphat* in der frischen Milch u. dessen Zers. in unl. Calciumcarbonat u. Dicalciumphosphat durch die Pasteurisierung nach. Diese für die Ernährung der Säuglinge schädliche Verminderung des Kalk- u. Phosphorsäuregehaltes der Milch wird vermieden, wenn die Sterilisierung der letzteren durch ultraviolette Lichtstrahlen erfolgt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 356—58. [2/8.\*].) DÜSTERBEHN.

**Emil Konradi**, *Kann der andauernden Zunahme des Fettgehaltes der Buttermilch abgeholfen werden?* Es ist nötig, um dem hohen Fettgehalte der Buttermilch vorzubeugen, zu achten auf sorgfältiges Ausbuttern, auf niedrigere Butterungstemp. als bisher gebräuchlich war, und, wenn möglich, auf verbesserte Konstruktion der Butterungsteile der Knetkirchen. (Mælkeritidende 22. 395; Milch-Ztg. 38. 436. 11/9. Ladelund [Dänemark].) RÜHLE.

**P. Vieth**, *Butterausbeute.* Für die Güte und Menge der erzeugten Butter ist die Beschaffenheit der Milch u. die Sorgfalt, die bei deren Verarbeitung geübt wird, bestimmend. Für die Berechnung der Butterausbeute kann die **FLEISCHMANN'SCHE** Formel:  $x = 1,155 f - 0,185$  dienen, worin  $x$  die aus 100 Gewichtsteilen Milch zu erwartenden Gewichtsteile Butter u.  $f$  den %-Gehalt dieser Milch an Fett bedeuten. Voraussetzung für die Gültigkeit der Formel ist, daß die Magermilch 0,20% Fett enthält, die entnommene Rahmmenge 20% beträgt, der Ausbutterungsgrad 97% erreicht, und die Butter 84% Fett enthält. Von großer Wichtigkeit für den Molkereibetrieb ist, daß die Entrahmung und Ausbutterung ständig überwacht wird. Die Möglichkeit, den Fettgehalt der Buttermilch, der etwa 0,5—0,6% betragen dürfte, durch geeignete Behandlung des Rahms vor und während des Verbutterns um einige  $\frac{1}{10}$ % herabzusetzen, ist zuzugeben. Durch vollkommeneren Ausbutterung u. eventuell einen unbeabsichtigt sich einstellenden höheren Wassergehalt der Butter ist bei gleichartiger Entrahmung die günstigere Butterausbeute einer Molkerei gegenüber einer anderen sehr ungewungen zu erklären. Doch darf man hierdurch höchstens eine Mehrausbeute an Butter um 3—4% erwarten. (Milch-Ztg. 38. 445—46. 18/9. Hameln. Milchwirtsch. Inst.) RÜHLE.

**H. Wagner und P. Bohrisch**, *Über die Einwirkung von Kälte auf Fette.* Es sollte festgestellt werden, ob und wie weit chemische Veränderungen der Fette durch Frost stattfinden. Die Verss. ergeben, daß der Einfluß der Kälte auf Fette sehr gering ist; es treten wohl nur Veränderungen physikalischer Art auf, während die chemischen Konstanten sich kaum verändern. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 18. 366—67. 15/9. [23/7.] Duisburg-Ruhrort. Staatl. chem. Unters.-Amt.) RÜHLE.

**Krueger und Schaeffer**, *Eine Vereinbarung über den Wassergehalt eines handelsfähigen Käsequarks und über dessen Verunreinigung mit Metallsalzen.* Als Höchstgehalt an Wasser für einen normal trockenen Käsequark werden 68,5% festgesetzt und Anleitung für sachgemäße Probeentnahme zum Zwecke der Unters. gegeben. Die etwa vorhandene Menge von Eisensalzen soll nicht größer sein, als 0,5 mg  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  in 100 g Quark entspricht. Zur Festsetzung des Gehaltes an Fe wird das Verf. von **SCHAEFFER** [Unters. mit  $\text{NH}_3$  u.  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  mittels des Quark-

probers] empfohlen. Eine Verunreinigung durch Cu kommt viel seltener vor als durch Fe. Buttermilch enthält, wenn die Rahmreifungsgefäße nicht gut verzinnt sind, größere Mengen Fe u. Cu. (Milch-Ztg. 38. 433—34. 11/9.) RÜHLE.

**Karl Müller**, *Inwieweit beeinflusst die Gloeosporiumkrankheit die Zusammensetzung des Johannisbeerweines?* Die Säfte aus Beeren kranker u. gesunder Johannisbeerstöcke unterscheiden sich vor allem in der D. u. somit auch im Zuckergehalte, dann in der Menge der S., des Extraktes und der Asche. Den größten Unterschied findet man im Gewichte einer gleichen Zahl von Beeren und deshalb auch im Gesamtertrag. Die Weine, welche aus dem Saft gesunder und kranker Beeren gewonnen waren, verhielten sich im Geschmack und der Farbe fast gleich, die DD. wichen nur wenig voneinander ab, dagegen waren die kranken Weine extraktreicher, als das aus gesunden Beeren gewonnene Produkt; der Alkoholgehalt des letzteren war ein höherer und seine Gesamtsäure hatte viel stärker abgenommen als in den ersteren. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 24. 155—58. 2/8. Augustenberg. Großherzogl. Bad. Landw. Vers.-Anst.)<sup>]</sup> PROSKAUER.

**Otto Klein**, *Gefärbte Würste*. In Portugal werden die in gekochtem Zustande genossenen Würste mit Pulver von getrockneten Capsicumfrüchten zubereitet. Da dieses Pulver nicht besonders billig ist, lag es nahe, es ganz oder teilweise durch Teerfarbstoffe zu ersetzen. In der Tat wurden in verschiedenen Wurstproben Teerfarbstoffe gefunden, deren unzweideutiger Nachweis nach mannigfachen Verss. nur durch die Wollfadenprobe gelang; sie wurde, wie KICKTON und KOENIG (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 17. 433; C. 1909. I. 2023) angeben, angestellt, nur wurde zum Beizen des Fadens Alaun sowie  $\text{KHSO}_4$  verwandt. Zum Ausziehen des Farbstoffes wurde die Wurstmasse zunächst mit Sand zerrieben, dann im SOXHLETschen App. mit Ä. entfettet u. hierauf der Farbstoff mit A. ausgezogen. Etwa vorhandener Capsicumfarbstoff gab sich bereits durch seine Löslichkeit in Ä. zu erkennen. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 18. 364—65. 15/9. [16/7.] Lissabon. Landwirtschaftl. Vers.-Stat.) RÜHLE.

## Medizinische Chemie.

**Chwala**, *Das Natriumperborat und seine Anwendung in der Therapie*. Vf. bespricht die therapeutische Verwendbarkeit des Natriumperborats. (Boll. Chim. Farm. 48. 521—22. Juli.) HEIDUSCHKA.

**J. B. Miller und Walter Jones**, *Über die Fermente des Nucleinstoffwechsels bei der Gicht*. Die Arbeit richtet sich gegen die Gichttheorie von BRUGSCH und SCHITTENHELM (vgl. S. 230) und beschäftigt sich mit der Verteilung der Nucleinfermente in den verschiedenen Organen bei verschiedenen Spezies und Alter. Die 5 verschiedenen Nucleinfermente: Nuclease, Adenase, Guanase, Xanthooxydase und Uricolase führen eine voneinander unabhängige Existenz und sind in den verschiedenen Organen in verschiedener Menge vorhanden. Uricolase scheint in der Gichtleber nicht vorzukommen. Ein wss. Extrakt der Gichtleber vermag zugesetzte Harnsäure nicht zu zerstören. Auch die aus den Nucleoproteiden der Leber durch Autolyse freigewordene, nicht zugesetzte Harnsäure vermag nicht zers. zu werden. Dasselbe Verhalten wie die Gichtleber zeigt die Leber bei einem Aneurysma-kranken. Adenase fehlt in den menschlichen Organextrakten. Eine Spur von Hypoxanthin konnte zwar nachgewiesen werden. Dieses stammt aber wahrschein-

lich nicht von dem zugesetzten Adenin, sondern von autolytisch freigewordenem, in den Organen präformiertem Hypoxanthin.

*Guanase* und *Xanthooxydasen* finden sich in der Leber in großer Menge. Verhältnismäßig große Mengen von zugesetztem Guanin können schnell in Xanthin u. Harnsäure umgewandelt werden. Die Leber ist demnach der hauptsächlichste Ort für die B. von Harnsäure. Die übrigen Drüsen haben keine Tendenz, auch nur den Teil des Xanthins, der von Guanin stammt, zu Harnsäure zu oxydieren. Bei einem 5 Monat alten Fötus konnte in der Leber keine Guanase gefunden werden, womit die von WENDEL und MITSCHHELL (Amer. Journ. Physiol. 20. 97—116; C. 1908. I. 1194) beobachtete B. von Fermenten im embryonalen Zustand, auch beim Menschen nachgewiesen ist. Die Milz des Menschen besitzt weder Guanase, noch Adenase, während beim Ochsen diese Fermente reichlich vorkommen. Guanase kann auch in der Lunge und Niere aufgefunden werden. Bei der Gicht besteht eine ähnliche Verteilung der Nucleinfermente. Es ist nach der Ansicht der Vf. daher zweifelhaft, ob die Gicht in direkter Beziehung zum Nucleinstoffwechsel steht. (Ztschr. f. physiol. Ch. 61. 395—404. 28/8. [12/7.] Baltimore. Physiol. Lab. der JOHN HOPKINS Univ.) GUGGENHEIM.

Wilfred H. Manwaring, *Über die Beziehungen von Enzymwirkungen zu den Erscheinungen der sogenannten Komplementablenkung bei Syphilis.* Im Meerschweinchenserum ist ein verhältnismäßig starkes proteolytisches Ferment vorhanden, das in alkal. Medien inaktiv, in neutralen schwach aktiv und in sauren Medien stark aktiv ist. Es findet sich in solchen Mengen vor, daß man es für die völlige Zerstörung des Komplementes in dem Zeitraum u. unter den Verhältnissen der WASSERMANNschen Rk. verantwortlich machen kann. Im Leberextrakt und in Seren, die eine positive WASSERMANNsche Rk. geben, sind gewisse Stoffe, vermutlich SS., Cofermente u. Fermentstimulatoren, vorhanden, welche die Wrkg. dieses Fermentes erheblich vergrößern können. Die sogen. Ablenkungserscheinung bei Syphilis ist ein Vorgang, der zum mindesten teilweise auf die durch dieses Ferment unter geeigneten Bedingungen der Reaktion des Mediums bewirkten Zerstörung des Meer-schweinchenkomplementes zurückzuführen ist.

Bei der Erscheinung der Ablenkung walten feste mathematische Beziehungen zwischen den reagierenden Stoffen ob. Alles spricht für die B. bestimmter chemischer Verbh., indessen hat sich ein Anhalt dafür, ob dieselben ihrer Natur nach Aufbau- oder hydrolytische Spaltungsprodukte sind, noch nicht finden lassen. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Teil. 3. 309—37. 24/8. [10/7.] Berlin. Anst. f. Infektionskrankheiten.) PROSKAUER.

## Pharmazeutische Chemie.

Alfred Perutz, *Über unsere bisherigen Kenntnisse der Beziehungen von chemischer Konstitution und pharmakologischer Wirkung.* Überblick über den Stand unserer heutigen Kenntnisse der Beziehungen zwischen chemischem Aufbau und Wrkg. der Arzneimittel. (Pharm. Post 42. 729—32. 14/9. 741—43. 17/9.) HEIDUSCHKA.

E. W. Pollard, *Emulsionen des Handels.* Vf. hat eine Reihe von Emulsionen, wie z. B. Leberthranemulsion, etc. näher untersucht. In einer Tabelle stellt er die Resultate von 32 solcher Proben zusammen. Es wurden besonders der Ölgehalt u. die Größe der Kügelchen bestimmt. Des weiteren wird die Herst. von Emulsionen besprochen. Zum Schluß hebt Vf. hervor, daß eine gute, pharmazeutische Emulsion folgende Eigenschaften haben soll: 1. Sie darf nicht dickflüssiger als Glycerin

sein. 2. Die Kügelchen sollen  $15 \mu$  nicht überschreiten. 3. Beim Verdünnen darf sich kein Bodensatz bilden. (Pharmaceutical Journ. [4] 29. 135—39. 31/7.)

HEIDUSCHKA.

**Remo Corradi**, *Über die Darstellung der Jodöle*. Vf. prüfte verschiedene Methoden, die beste war die von WINTERNITZ, bei welcher Vf. folgendermaßen verfuhr: Die berechnete Menge frisch bereitetes ClJ wird in absol. Ä. gel., mit dem Öl, am geeignetesten sind Mandel- und Sesamöl, gemischt und auf  $40^\circ$  unter häufigem Umschütteln erwärmt. Dann wird der Ä. im Scheidetrichter getrennt u. die letzten Anteile desselben im Vakuum bei  $40^\circ$  verjagt. Die so erhaltenen Präparate sind farblos, ohne freies J, u. 10- u. 20%ig. Jodsesamöl veränderte sich bei 100 bis  $110^\circ$  noch nicht. 25%ig. Jodöl blieb bei  $100^\circ$  unverändert, färbte sich aber bei  $105\text{--}110^\circ$ . (Boll. Chim. Farm. 48. 551—56. August. [Mai.] Palermo. Chem. Lab. d. Militärhospitals.)

HEIDUSCHKA.

**G. Candusso**, *Beitrag zur Chemie der Sterilisation. Das Atoxyl*. Auf Grund seiner Unterss. kommt Vf. zu folgenden Schlüssen: a) Das Atoxyl darf weder durch Erhitzen auf  $112^\circ$  während  $\frac{1}{2}$  Stde., oder auf  $100^\circ$  während 1 Stde., noch durch Tyndallisierung sterilisiert werden. b) Bei absol. Notwendigkeit kann man die Sterilisation durch 2 Min. langes Erhitzen auf  $100^\circ$  ausführen. Am besten ist es das Atoxyl auf k. Wege, nach einer dem Vf. patentierten Methode zu sterilisieren. c) Es ist zu Sterilisationszwecken das kristallisierte und in gelben Gläsern aufbewahrte Atoxyl vorzuziehen. d) Die sterilisierten Atoxylsgg., die eine strohgelbe Farbe angenommen haben, müssen zurückgewiesen werden. e) Atoxylsgg. zersetzen sich beim Aufbewahren und werden mehr oder weniger gelb. Bei Zers. dagegen, welche in Lsgg. eintreten, die durch Erhitzung sterilisiert wurden, bleiben die Lsgg. wasserhell. — Um in Atoxylsgg. Natriumarsenat nachzuweisen, verfuhr Vf. folgendermaßen: Die Atoxylsgg. wird mit 2 Tropfen Milchsäure versetzt, filtriert, mit  $\text{NH}_3$  genau neutralisiert u.  $\text{AgNO}_3$  zugegeben. Es entsteht bei Ggw. von Natriumarsenat ein havannabrauner Nd. — Ferner machte Vf. bei seinen Verss. noch folgende Beobachtung: Bei Zusatz von  $\text{H}_2\text{S}$ -W. zu einer frischen, mit HCl angesäuerten Atoxylsgg. läßt sich das Vorhandensein von  $1\%$  u. mehr beigemengter  $\text{As}_2\text{O}_3$  nicht nachweisen. Gibt man jedoch  $\text{H}_2\text{S}$ -W. zu einer Atoxylsgg. mit einem Zusatz von  $1\%$  Natriumarsenit und säuert dann mit HCl an, so entsteht ein geringer Nd. von  $\text{As}_2\text{S}_3$ . (Boll. Chim. Farm. 48. 556—60. August. [Mai]; Pharm. Post 42. 721—22. 10/9. [Juli] Parenzo.)

HEIDUSCHKA.

## Agrikulturchemie.

**Paul Ehrenberg**, *Die Beziehungen der Kolloidforschung zur Agrikulturchemie II*. (Vgl. Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 3. 193; C. 1909. I. 572.) Vf. erörtert die Vorgänge, welche in der landwirtschaftlichen Technologie (*Weinbereitung, Bierbrauerei, Spiritus- und Hefeherzeugung, Bäckerei, Stärkegewinnung und Zuckerfabrikation*) mit der Kolloidchemie in Verb. gebracht werden können, und deren Behandlung durch die moderne Kolloidforschung erwünscht und aussichtsvoll erscheint. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 4. 76—86. Februar. Breslau.)

MACH.

**P. Rohland**, *Die Kolloidstoffe in der Ackererde*. Vf. macht auf zwei Vorgänge aufmerksam, welche EHRENBURG (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 3. 193; C. 1909 I. 572) nicht erwähnt hat. Für den Filtrationswiderstand schwer durchlässiger Böden sind die in ihnen enthaltenen Kolloidstoffe bezw. ihre Koagulation allein maßgebend. Tonige u. Kolloide (Hydroxyde von Al, Si u. Fe u. organische



Substanzen) bildende Böden haben die Eigenschaft, kompliziert zusammengesetzte Farbstoffe, den des Urins, der Fäkalien etc., sowie die in diesen enthaltenen, kolloid gel. Stoffe zu adsorbieren. Ferner vermögen tonige Böden auch bestimmte Ionenarten, u. zw. das 8-Kohlensäureion vollständig, das Phosphorsäureion teilweise festzuhalten, dagegen Ionen wie das Chlorion, Salpetersäureion u. Schwefelsäureion nicht. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 4. 190—91. März.) MACH.

Fr. Gvozdenović, *Düngungsversuche in Weingärten der Provinz Görz-Gradiska.* Von den nach einheitlichem Plane in den einzelnen Teilen der Provinz durchgeführten Verss., welche die Wrkg. einer künstlichen Volldüngung gegenüber der spärlichen Stallmistdüngung feststellen sollten, erwiesen sich 101 Verss. als vollkommen verläßlich. Unter Berücksichtigung der die Ergebnisse etwa beeinflussenden Umstände läßt sich als Allgemeinresultat der Verss. behaupten, daß die Weingartenböden von Görz-Gradiska nach allen Nährstoffen förmlich hungern, daß die dort übliche, spärliche Stallmistdüngung für die erwünschte Ertragsfähigkeit nicht ausreicht, daß durch die künstliche Düngung für sich oder neben der Stallmistdüngung ein bedeutender Reingewinn erzielt werden kann, und auch gleichzeitig die Qualität des Ernteprod. in der Mehrzahl der Fälle verbessert wird. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 12. 601—26. August. Görz. Landw.-chem. Vers.-Stat.) MACH.

Julius Stoklasa, *Läßt sich der Chilesalpeter durch Kalksalpeter zu Zuckerrüben ersetzen?* Auf Grund eigener Verss. und der Beobachtungen anderer Autoren gelangt Vf. zu dem Schluß, daß der Chilesalpeter den Kalksalpeter als Düngung zu Zuckerrüben sowohl hinsichtlich des Ertrages als des Zuckergehaltes der Rüben entschieden übertrifft, was bei der großen Aufnahmefähigkeit aller Chenopodiaceen für Natrium natürlich erscheint. Inwieweit hierbei das Natrium physiologische Funktionen zu übernehmen hat, soll in einer späteren Arbeit eingehend dargelegt werden. Nach Vf. ist es wohl wahrscheinlich, daß das Natrium das Kalium teilweise in seinen allgemeinen Funktionen zu vertreten vermag, doch kann das Kalium weder bei dem Aufbau, noch beim Abbau der Kohlenhydrate durch Natrium ersetzt werden. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 12. 627—36. August. Prag. Chem.-physiol. Vers.-Stat. d. böhm.-techn. Hochschule.) MACH.

J. Crolbois, *Erhaltung und Vermehrung der Verdaulichkeit der in Gruben aufbewahrten Rückstände der Brennereien und Zuckerfabriken, sowie des eingelagerten Grünfutters durch eine durch Aussäen bewirkte rationelle Gärung.* Vf. berichtet über den günstigen Erfolg, welcher durch eine durch Aussäen von akklimatisierten Kulturen von Milchsäurebakterien bewirkte Gärung von frischen Zuckerrübenrückständen und Brennereischlempen erzielt wurde. Die vergorenen Prodd. bilden ein ausgezeichnetes Futtermittel für Rinder u. Lämmer. (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 411—12. [9/8.\*]) DÜSTERBEHN.

## Mineralogische und geologische Chemie.

A. E. H. Tutton, *Die sieben Arten des Krystallbaues.* Vf. gibt in dem am 26. August 1909 vor der British Association, Winnipeg Meeting, gehaltenen, durch Lichtbilder unterstützten Vortrag einen Überblick über die Resultate der seitherigen kristallographischen Forschungen, erörtert die auf Grund derselben aufgestellten Gesetze und deren Übereinstimmung mit den modernen chemischen Anschauungen vom Aufbau der Atome aus Elektronen. Die sieben unterschiedenen Krystalltypen sind der kubische, hexagonale, tetragonale, trigonale, rhombische, monokline u. tri-

kliae, innerhalb deren die Symmetrieelemente allmählich abnehmen von 22, 14, 10, 8, 6, 2 bis auf den bloßen Parallelismus von Flächenpaaren. (Chem. News 100. 152—53. 24/9.) ETZOLD.

**P. A. Wagner**, *Über skelettförmigen Apatit aus dem Kimberlit der De Beersgrube, Kimberley, Südafrika, und die Anwendung einer Kochsalzschmelze zum Nachweis desselben.* Das Gestein besteht aus größeren und kleineren Einsprenglingen von Olivin zusammen mit solchen von Glimmer (Phlogopit)-Pyrop-Chromdiopsid-Enstatit und Titaneisen in einer vorwiegend aus Serpentin und Calcit aufgebauten Grundmasse, die lokal sehr reich an Apatitsäulchen ist. Letztere sind teils scharf kristallographisch begrenzt, teils stark abgerundet und weisen oft mit Calcit und Serpentin erfüllte, unregelmäßige oder den Grenzflächen parallel verlaufende Hohlräume auf. Zum Nachweis des Fluorapatits wurden 10 g Gesteinspulver mit der gleichen Menge Kochsalz gemischt u. letzteres 4 Stdn. lang in geschmolzenem Zustande erhalten. Nach langsamem Abkühlen wurden die oberen 5 mm des Schmelzkuchens in w. W. gelöst und im Rückstand die bis 0,25 mm langen, neugebildeten modellgleichen Apatitsäulchen ausgelesen. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1909. 550 bis 552. 15/9. Freiberg.) ETZOLD.

**V. Dürrfeld**, *Herderit vom Epprechtstein.* Der von HENGLEIN (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1909. 121; C. 1909. I. 1112) untersuchte Zwilling wird in der von PENFIELD gewählten Aufstellung beschrieben. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1909. 552—53. 15/9. Straßburg i/E.) ETZOLD.

**V. Dürrfeld**, *Whewellit von der Grube St. Sylvester bei Urbeis im Weisertal (Vogesen).* In den Weilerschiefern setzen Gänge von silberhaltigem Fahlerz auf, an deren Salbändern sich oft Graphit ausgeschieden hat. Whewellit wurde auf Siderit, Fahlerz und Zinkblende sitzend beobachtet und findet eine kurze kristallographische Beschreibung. (Zentralblatt. f. Min. u. Geol. 1909. 553—54. 15/9. Straßburg i/E.) ETZOLD.

**E. Dittler**, *Umwandlungspseudomorphose von Dolomit nach Calcit aus Schemnitz (Ungarn).* Es wird beschrieben, wie Calcit durch Aufnahme von Magnesiumcarbonat in eine dolomitische Substanz übergeht, wobei  $MgCO_3$  auch teilweise durch das isomorphe Eisencarbonat vertreten wird. Nach einer Analyse hatte das Umwandlungsprod. folgende Zus.:

$CO_2$	CaO	MgO	FeO	Sr
45,97	41,68	9,61	2,98	Sp.

(Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1909. 555—57. 15/9. Wien.)

ETZOLD.

**Otto Hauser**, *Über die Keilhaut-Zirkelitgruppe und ein neues dieser angehöriges Mineral.* Vf. fand in einem stark metamorphosierten Nephelingestein ein anfangs als Perowskit angesprochenes Mineral der Zus.  $Nb_2O_5$  Spur,  $TiO_2$  48,28%,  $ZrO_2$  21,95%,  $Al_2O_3$  10,50%,  $Fe_2O_3$  Spur, CaO 19,00%. Die schwarzglänzenden, an den Kanten gelblichbraun bis dunkelbraun durchscheinenden Krystalle sind nach den kristallographischen Unterss. von F. TANNHÄUSER regulär (Hauptformen O, untergeordnet  $\infty O \infty$ ); die Oktaederflächen zeigen dreifache Streifung nach den Oktaederkanten; Spaltbarkeit nach dem Würfel leidlich gut; Bruch muscheliger; Strich grau bis braun; Härte 5—6; Zwillinge nach dem Spinellgesetz meist mit tafeliger Ausbildung nach einer Oktaederfläche. — Das Mineral, für das Vf. den Namen *Uhligit*

vorschlägt, läßt sich als ein Tonerde enthaltender Zirkelit der Formel  $\frac{(Zr, Ti)_2O_3 \cdot Ca}{(Ti, Al)_2O_3 \cdot Al}$  auffassen.

In der Titanit-Keilhaut-Zirkelitgruppe kann man nun den Sphen  $(Ti, Si)_2O_3 \cdot Ca$  als Stammineral ansehen: Von der monoklin-prismatischen Form leiten sich durch isomorphen Ersatz von  $TiCa$  durch  $Al_2, Y_2, Fe^{III}$  Keilhaut (sowie dessen Varietäten, wie Tscheffkinit) ab; von der regulären durch Ersatz von  $SiO_2$  durch  $ZrO_2$  und  $ThO_2$ , der Zirkelit, durch Ersatz von  $SiO_2$  durch  $TiO_2$  und  $ZrO_2$ , bzw. von  $TiCa$  durch  $Al_2$  der Uhligit ab. (Ztschr. f. anorg. Ch. 63. 340—43. 14/9. [23/7.] Berlin. Anorg.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

**E. Weinschenk**, *Zum Streit über die „Echtheit“ der Moldawite*. Vf. hält seine Ansicht von der meteorischen Natur der Kuttengerger Glaskugeln (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1908. 737; C. 1909. I. 398) gegenüber den von SUESS geäußerten Zweifeln (S. 747) aufrecht. Insbesondere wird dem konstatierten höheren Brechungs-exponenten kein Wert beigemessen, da auch die D.D. nicht unerheblich schwanken. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1909. 545—50. 15/9. München.) ETZOLD.

**Esper S. Larsen**, *Die Beziehung zwischen dem Brechungsindex und der Dichte einiger kristallisierter Silicate und ihrer Gläser*. Um die Formeln von GLADSTONE und DALE sowie von LORENTZ u. LORENZ zu prüfen, wurden die Brechungsindices und Dichten von Silicatgläsern und künstlichen Mineralien bestimmt. Es zeigte sich, daß weder die Brechungsindices, noch die spezifischen Volumina der Gläser rein additive Funktionen sind, denn es kommt vor, daß einem Wachsen oder Abnehmen des Volumens ein Abnehmen oder Wachsen des Brechungsindex entspricht. Die nach jeder der beiden Formeln berechnete spezifische Brechung ist bei den Gläsern und fast ebenso bei den isomorphen Reihen der Kalknatronfeldspäte deutlich additiv, wenn aber Krystalle mit Gläsern von gleicher Zus. oder mit anderen Krystallen verglichen werden, weisen die nach beiden Formeln berechneten spezifischen Brechungswerte Differenzen bis zu 11% auf und sind gewöhnlich bei den Gläsern höher. Wenn beiden Formeln der gleiche Wert beizumessen ist, so hat die von GLADSTONE u. DALE den Vorzug größerer Einfachheit. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 28. 263—74. September, CARNEGIE Institution of Washington.) ETZOLD.

**J. de Lapparent**, *Vergleichende Untersuchungen an französischen Porphyroiden*. Abgesehen von dem mit bloßem Auge sichtbaren Quarzen und Feldspäten ist für die Porphyroide das Vorherrschen orientierter Lamellen eines weißen Glimmers in der Grundmasse charakteristisch. Von einem V. der Vendée abgesehen, ist dieser grünliche Muscovit als Sericit zu bezeichnen. Nach Vf. ist anzunehmen, daß der Sericit ein Umwandlungsprod. der Natron- und Kalknatronfeldspäte ist; weiter siedelt er sich aber auch in den Rissen der Quarze und den Gesteinsporen an und spielt alsdann eine andere Rolle als bei den Natronfeldspäten. Daß sich der kaliumhaltige Sericit besonders in kaliumfreien Feldspäten bildet, hat seinen Grund darin, daß zur völligen Umwandlung eines Feldspates in Sericit ein Tonerdeüberschuß vorhanden sein muß (vgl. die Molekularvolumina). Dieser Tonerdeüberschuß kann nach der Sachlage nur von einem anderen Feldspat, u. zwar einem kaliumhaltigen herrühren, und mit ihm zugleich ist ein gewisses Alkali quantum frei geworden. Letztere Kaliumsalze wirken dann auf die Na-Salze eines Na-Feldspates ein. Ferner konnte Vf. auch zeigen, daß Sericit ein Umwandlungsprod. von Alkaligläsern ist, und zwar nicht infolge von Dynamometamorphose, sondern von langsamer Zirkulation der Wässer. Dadarch, daß in Gesteinen mit zwei Feldspatarten die Plagioklasse der Sericitisierung erliegen, die kaliumhaltigen aber widerstehen, bildet sich

porphyrische Struktur heraus, und infolge der bei mechanischer Beeinflussung oder auf Grund der ursprünglichen Struktur immer im nämlichen Sinne erfolgenden Wasserzirkulation ordnen sich die entstehenden Sericite parallel, und es entsteht Schieferstruktur (gezeigt an zwei alten in Porphyroide umgewandelten Graniten von Mareuil-sur-le-Lay u. von Ligugé). Da in ihrer Struktur bereits die Vorbedingungen gegeben sind, gehen die Mikrogranite besonders leicht in porphyroidische Schiefer über (Ardennen, Vendée etc.). Wenn Vf. auch nicht alle porphyroidischen Gesteine Frankreichs untersuchen konnte, ist er doch von deren intrusivem Charakter überzeugt, besonders da er in einem Falle eine deutliche Apophyse studieren konnte.

Was die massigen, unter dem Namen Mikrogranite zusammengefaßten Gesteinsvarietäten anlangt, so stellt Vf. für die Ardennen einen besonderen kalkfreien oder doch sehr kalkarmen Typus auf, dem folgende Eigenschaften zukommen: 1. Er enthält Mikrokline besonderer Art, welche sich nur nach dem Albitgesetz verzwillingen; 2. Diese Mikrokline bilden die ältesten Ausscheidungen und sind 3. teilweise in Substitutionsalbit übergegangen, neben dem sich aber auch bisweilen primäre Albiteinsprenglinge finden. 4. Die Grundmasse der Mikrogranite besteht im wesentlichen aus Quarz und Albit mit wechselnden Biotitmengen. 5. Mit der Albitisation der Mikrokline ist lokal Abgabe von Na u. K an das Magma verknüpft gewesen. Die so definierten Gesteine umfassen viele Mikrogranite und Quarzporphyre der französischen, die meisten Keratophyre der deutschen Autoren u. eine Anzahl von Gesteinstypen, die in Porphyroide umgewandelt worden sind. Oft scheint der Mikroklin dieser Gesteine für Anorthoklas gehalten worden zu sein, von dem er sich durch den Auslöschungswinkel unterscheidet. (Bull. Soc. franç. Minéral. 32. 174—304. Juli.)

ETZOLD.

**A. Lacroix**, *Über den Rhönit des Puy de Barneire bei Sant-Sandoux*. Während SOELLNER (N. Jahrb. f. Mineral. Beilageband 24. 475; C. 1909. I. 1723) den Rhönit nur in winzigen Kryställchen auffand, bildet dieses Mineral, dem Augit an Menge gleichkommend, bei Saint-Sandoux im Nephelindolerit bis mehrere Zentimeter große Krystalle von tiefschwarzer Farbe und lebhaftem Metallglanz, die meist nach der Vertikalachse stark verlängert sind und starken Pleochroismus aufweisen (rotbraun bis schwarz—gelbbraun—braun mit einem Stich ins Grünliche). Oft weisen diese Krystalle denen der Hornblende ähnliche Resorptionserscheinungen auf, indem sie randlich in Titanomagnetit übergehen oder Hohlräume mit Krystallen des letzteren enthalten. Sie sind jünger als der titanhaltige Augit und wie dieser reich an Einzehlüssen von Apatit. D. 3,56. Nur mit wenig Augit verunreinigtes Material hatte nach PISANI die unten stehende Zus., welche auf die Formel  $(\text{Na}, \text{K}, \text{H})_2\text{O}, 8\text{CaO}, 15(\text{Fe}, \text{Mg})\text{O}, 8(\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_3, 21(\text{Si}, \text{Ti})\text{O}_2$  oder  $(\text{Na}, \text{K}, \text{H})_2\text{Ca}_8(\text{Fe}, \text{Mg})_{15}(\text{Al}, \text{Fe})_{16}(\text{Si}, \text{Ti})_{21}\text{O}_{90}$  führt. Diese Formel weicht von der SOELLNERSchen ab, so daß Vf. für wahrscheinlich hält, der Rhönit bilde eine komplexe Reihe, ähnlich wie der Änigmatit in chemischer Hinsicht vom Cossyrit sich unterscheidet:

$\text{SiO}_2$	$\text{TiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{FeO}$	$\text{MgO}$	$\text{CaO}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}$	Summe
30,90	8,04	17,65	6,80	15,20	9,08	12,20	0,76	0,61	0,20	100,64.

(Bull. Soc. franç. Minéral. 32. 325—31. Juli.)

ETZOLD.

**A. Lacroix**, *Über Monazitande auf Madagaskar*. Der Monazit fand sich im Sande des Mananjary in Gestalt kaum 0,3, sehr selten 1 mm großer, abgerollter Körnchen, von bräunlicher bis goldgelber Farbe, mit Härte 5,5 und allen Eigenschaften der brasilianischen Kryställchen. Sollten die Funde reichlicher werden, so würden sie wegen des Thorgehaltes (nach GARIVIER ca. 10%) praktische Bedeutung erlangen. (Bull. Soc. franç. Minéral. 32. 313—17. Juli.)

ETZOLD.

**A. Lacroix**, *Hambegit aus Madagaskar*. Die in der Gegend von Betafo und besonders bei Anjanabonsana gesammelten Stücke wiesen nichts vom Muttergestein auf, hatten die kristallographischen Eigenschaften der norwegischen Hambegite, D. 2,36, Härte 7,5 u. sind wegen ihrer leichten Spaltbarkeit zur Verwendung als Edelsteine untauglich. (Bull. Soc. franç. Minéral. 32. 320—24. Juli.) ETZOLD.

**A. Steuer**, *Über die Entstehung des Grundwassers mit Rücksicht auf die geologisch-hydrologischen Untersuchungen im hessischen Ried*. Vf. führt aus, daß sowohl über das Wesen wie über die Entstehung des Grundwassers wenig geklärte u. befriedigende Ansichten herrschen. Es ist dies eine Folge davon, daß richtigen Beobachtungen in speziellen Fällen eine zu allgemeine Gültigkeit beigegeben wird. Wenn Ausdrücke wie Kluftwasser u. -quelle, Schichtwasser u. -quelle ohne weiteres verständlich sind, so wird dem Ausdruck Grundwasser die verschiedenste Bedeutung beigelegt. Vf. beschränkt die Bezeichnung Grundwasser auf die in lockeren und losen Gesteinsablagerungen (Kiesen u. Sanden) auftretenden Bodenwässer, welche oft in mehreren Stockwerken übereinander vorhanden sind, eine gleichmäßige, von den Einflüssen der Witterung und den Jahreszeiten unabhängige Temp. besitzen, keine durch mechanische Beimengungen hervorgerufene Trübungen zeigen und bei dauernd gleichbleibender chemischer Zus. nur beschränkte Mengen organischer Substanzen enthalten, vor allen Dingen aber frei von Nitriten u. Ammoniumverb. sind. Alles Wasser, das die Gesamtheit dieser Eigenschaften nicht besitzt, bzw. auf dem Wege nach der Tiefe noch nicht erworben hat, ist Sickerwasser. An der von ihm in hydrologischer Beziehung seit langem studierten Rheinebene zeigt Vf. schließlich, wie der Geolog und der Chemiker zusammenarbeiten müssen, um die Natur der Wässer zu erkennen, u. wie die Analyse oft erst Aufschluß über deren Herkunft gibt. (Journ. f. Gasbeleuchtung 52. 799—806. 11/9. Darmstadt.) ETZOLD.

## Analytische Chemie.

**Viktor Pöschl**, *Eine neue Methode der Härtemessung*. Vf. hat ein *Sklerometer* konstruiert, bei dem die Unters. des mit einer belasteten Diamantspitze hergestellten Ritzes mittels des Mikroskops erfolgt. Abbildung im Original. (Ztschr. f. wiss. Mikroskop. 26. 104—10. 10/6. [16/2.] Graz. Handelsakademie.) HÖHN.

**L. Wilk**, *Das Darlingsche Patentcalorimeter*. Vf. gibt ausführliche Beschreibung des Calorimeters von DARLING (Engineering 1906. 21/9.) u. der Modifikation desselben von RAWLES (Journ. Soc. Chem. Ind. 26. 665; C. 1907. II. 839). Er kommt zu dem Ergebnis, daß das modifizierte Calorimeter für fl. Heizstoffe in der Praxis verwendbar ist, während dem ursprünglichen DARLING'schen App. weder für wissenschaftliche, noch für praktische Zwecke ein besonderer Wert beigegeben werden kann. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 12. 649—65. Sept.) LÖB.

**H. Langbein**, *Abgeänderte Verbrennungsbombe für calorimetrische und analytische Zwecke*. Um den Platinüberzug der BERTELOT'schen Bombe zu sparen u. die störende Abnutzung des Emailleüberzuges der MAHLER'schen Bombe zu vermeiden, versieht Vf. die Bombe mit leicht auswechselbaren emaillierten Einsatzgefäßen, Deckel und Tiegel. Der Deckel hat nur zwei Durchbohrungen. Ein weiterer Vorteil ist, daß man nur die Einsatzteile zu wägen braucht. (Chem.-Ztg. 33. 1055—56. 5/10. Niederlöbnitz-Dresden.) LÖB.

**F. Löhnis**, *Zur Methodik der bakteriologischen Bodenuntersuchung*. V. Vf. erörtert die Aufgaben der Bodenbakteriologie und erhebt gegen die Ausführungen

H. FISCHERS (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **23**. 144; C. 1909. I. 1605) eine Reihe von Einwänden. Die Arbeit ist im allgemeinen eine Polemik gegen die Anschauungen H. FISCHERS. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **24**. 183—92. 2/8. [Mai.] Leipzig.)  
PROSKAUER.

Rudolf Krause, *Die Herstellung von transparenter roter Leiminjektionsmasse*. Das Prinzip der Methode besteht darin, daß man die *Gelatineplatte* ähnlich wie ein mkr. Präparat mit Boraxcarmin färbt und dann die Farbe in der Platte durch Behandlung mit 2%ig. HCl fixiert. Die so erhaltene M. diffundiert nicht durch die Gefäßwand und bleibt transparent. (Ztschr. f. wiss. Mikroskop. **26**. 1—4. 10/6. [6/4.] Berlin.)  
HÖHN.

Emil Savini und Therese Savini-Castano, *Zur Technik der Elastica- und Bindegewebsfärbung*. Die Arbeit enthält zunächst Ausführungen über Schnittfärbungen mit Hämatoxylin, Eisenhämatoxylin und einer von BENDA angegebenen *Pikrinsäure-Säurefuchsinmischung*, *Kreosot* als Aufhellungs- u. Entwässerungsmittel, *Elasticafärbung* nach WEIGERT und mit Orcein. Die Vff. haben durch Oxydation von *Orcein* im nicht alkal. Medium unter Zusatz von Beizen einen Lackfarbstoff mit spezifischer erhöhter Färbekraft für die elastischen Fasern erhalten, den sie *Oxyorcein* nennen. Als Beizen eignen sich besonders Zinkchlorid, Alaun, Pikrinsäure, Orcin, Resorein, Phenol und Pyrogallol; zur Oxydation lassen sich  $\text{KMnO}_4$ , Chromsäure,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , Halogene,  $\text{FeCl}_3$ , Ammoniumpersulfat etc. verwenden. Man kocht 1 g Orcein mit 2 g einer der obigen Beizen u. 150 ccm W., eventuell unter Zusatz von etwas S., 15—20 Min., setzt überschüssiges Oxydationsmittel in kleinen Portionen zu, läßt noch 20—30 Min. kochen, filtriert nach dem Erkalten, wäscht mit W. u. trocknet. Das entstandene amorphe, dunkelbraune Pulver extrahiert man mit sd., ca. 93%ig. A., filtriert u. setzt ca. 2 ccm HCl zu. Die so erhaltene, alkoh., s. dunkelrote Farblsg. färbt elastische Fasern in der Wärme tief dunkelrot, bei Anwendung von Pyrogallol als Beize dunkelrotbraun.

Der Farbstoff ist gut l. in A.,  $\text{CH}_3\text{OH}$ , Aceton, Anilin, unl. in k. und h. W., konz.  $\text{HNO}_3$  und HCl, verd.  $\text{K}_2\text{CO}_3$ -Lsg., Origan-, Bergamott- und Cedernöl, wl. in 30%ig. Essigsäure, Kreosot, Cajepütöl, Xylol, fast l. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Eg.,  $\text{NH}_3$ , konz. Formalin, Amylalkohol, Glycerin, Ä., Chlf., Nelkenöl. Tierische Fasern werden blaustichig rot, nach Beizung mit Ferriehloridlsg. rotbraun, pflanzliche Fasern nur blaß angefärbt. — Die gebrauchsfertige Oxyorceinlsg., sowie die Pikrinsäurefuchsinlösung nach BENDA sind von E. LEITZ, Berlin, Luisenstr. zu beziehen. (Ztschr. f. wiss. Mikroskop. **26**. 29—46. 10/6. [1/4.] Berlin, Pathol. Inst. d. Urbaukrankenhauses.)  
HÖHN.

M. Wagenaar, *Die Bestimmung des Jodgehalts von Airoi*. Ein Vers., den Jodgehalt des Airois mit Hilfe der vor kurzem von BACON (Journ. Americ. Chem. Soc. **31**. 49; C. 1909. I. 943) angegebenen Methode zu ermitteln, ergab zu hohe Resultate. — Folgendes Verf. ist zu empfehlen: Man kocht 0,5 g Airoi mit 10 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. KOH, fügt zu der resultierenden braunen Fl. nach dem Erkalten 20 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 : 1) und 2 g Ferriammoniumsulfat, destilliert das freiwerdende Jod in eine Lsg. von 1 g KJ in 15 ccm W. und titriert mit  $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat. (Pharmaceutisch Weekblad **46**. 1066—68. 25/9. Utrecht.)  
HENLE.

L. Farcy, *Bemerkungen über die Bestimmung kleiner Nitratmengen*. (Bull. d. Sciences Pharmacol. **16**. 452—56. August. — C. 1909. II. 1078.) DÜSTERBEHN.

Harry F. V. Little, Edward Cahen und Gilbert T. Morgan, *Die Bestimmung des Arsens in organischen Verbindungen*. Wenn man organische Arsenverb.

zur Best. des *Arsens* mit einem Gemisch von Natriumperoxyd u. Natriumcarbonat oxydiert, dann erhält man bei der Fällung der Arsensäure als  $\text{NH}_4\text{MgAsO}_4$  einen Na-haltigen Nd., der erst nach nochmaliger Umfällung ein richtiges Resultat liefert. Um diese zu vermeiden, reduziert man die Arsensäure in schwefelsaurer Lsg. mit HJ, indem man das freiwerdende J wegkocht, dessen letzte Spuren mit  $\text{SO}_2$  entfernt werden, und fällt nach starker Verdünnung das As durch  $\text{H}_2\text{S}$  als  $\text{As}_2\text{S}_3$ . Dieses oxydiert man in alkal. Lsg. mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  u. fällt nun  $\text{NH}_4\text{MgAsO}_4$  nach AUSTIN (Amer. Journ. Science, SILLMAN, [4] 9. 55; C. 1900. I. 503), oder man reduziert wieder in Ggw. von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit HJ u. titriert dann  $\text{As}_2\text{O}_3$  nach WASHBURN (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 31; C. 1908. I. 2059). — Neu dargestellt wurde *Toluol-p sulfonyl-p-aminophenylarsinsäure*,  $\text{C}_7\text{H}_7\cdot\text{SO}_3\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{AsO}(\text{OH})_2$ , aus Atoxyl nach SCHOTTEN-BAUMANN, swl. in W., ll. in wss. NaOH. (Journ. Chem. Soc. London 95. 1477—82. September. London. South Kensington. Royal College of Science.)

FRANZ.

Walter C. Blasdale, *Die quantitative Trennung des Calciums vom Magnesium*. RICHARDS, MC CAFFREY u. BISBEE (Ztschr. f. anorg. Ch. 28. 71; C. 1901. II. 601) haben gezeigt, daß bei der zur *Trennung von Calcium und Magnesium* allgemein angewandten Oxalatfällungsmethode der durch den Einschluß von Mg hervorgerufene Fehler bedeutend kleiner ist, wenn man aus schwach saurer Lsg. mit Oxalsäure fällt und dann neutralisiert, als wenn, wie üblich, aus alkal. Lsg. mit Ammoniumoxalat gefällt wird. Da sich die Verss. der genannten Autoren nur auf Lsgg. mit annähernd gleichen Mengen Ca u. Mg beziehen, hat Vf. Verss. ausgeführt, um zu prüfen, ob die Oxalsäuremethode allgemein anwendbar ist. Diese Verss. haben ergeben, daß aus Gemischen von Calcium- u. Magnesiumcarbonat, in denen die Menge des vorhandenen Mg die Menge des vorhandenen Ca nicht allzu sehr übersteigt, Ca durch eine einzige Fällung in befriedigender Weise abgeschieden werden kann, wenn in der folgenden Weise verfahren wird. 0,6 g der Probe werden gel. Die Lsg. versetzt man mit 3,5 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , verd. auf 300 cc, erbitzt zum Sieden, bewirkt die Fällung durch 1 g Oxalsäure, neutralisiert innerhalb 5 Min. mit 1%ig.  $\text{NH}_3$  und filtriert nach 1-stdg. Stehen. Ist die relative Menge des vorhandenen Mg größer, so muß die Methode dadurch modifiziert werden, daß die Fällung in zwei Stadien ausgeführt wird, indem zuerst nur so viel Fällungsmittel zugesetzt wird, als erforderlich ist, um alles vorhandene Ca zu fällen. Ist die Menge des vorhandenen Mg 10-mal so groß, wie die des Ca, so ist es schwierig, durch eine einzige Fällung eine vollkommene Trennung herbeizuführen. Der grobkristallinische Charakter des Nd. bei Fällung des Calciumoxalats aus saurer Lsg. macht die Anwendung dieser Methode besonders empfehlenswert. (Journ. Americ. Chem. Soc. 31. 917—22. Aug. BERKELEY. Univ. of California. Chem. Lab.)

ALEXANDER.

M. J. Van't Kruijs, *Die Bestimmung von Bariumsulfat bei Gegenwart von Stoffen, die das Resultat beeinflussen*. Es wurde der Einfluß der Ggw. von  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  auf die Ausfällung von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  durch  $\text{BaCl}_2$  untersucht. Die genannten Salze bewirkten alle, daß zu wenig  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gefunden wurde, indem der durch  $\text{BaCl}_2$  erzeugte Nd. nicht reines  $\text{BaSO}_4$ , sondern ein Gemisch von  $\text{BaSO}_4$  mit geringen, aber nachweisbaren Mengen anderer Sulfate darstellte. Besonders störend wirkte die Ggw. von Ca-Salzen. Allse Verss., das Mitreißen fremder Sulfate durch  $\text{BaSO}_4$  zu verhindern, erwiesen sich als vergeblich, doch zeigte sich, daß, wenn neben anderen Metallsalzen eine hinreichende Menge Ca in der zu analysierenden Lsg. enthalten ist, daß dann der durch  $\text{BaCl}_2$  erzeugte Nd. nur aus  $\text{BaSO}_4$  und  $\text{CaSO}_4$  besteht, aber keine anderen Sulfate enthält.

Zwecks genauer Best. von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in einer Lsg., die K, Na, Mg, Ca, Fe oder Co enthält, verfährt man nun zweckmäßig wie folgt: Man fügt zu der nicht zu viel

HCl oder HNO<sub>3</sub> enthaltenden Fl. so viel reines CaCl<sub>2</sub>, daß wenigstens zweimal soviel CaCl<sub>2</sub> zugegen ist wie der anwesenden Menge H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> entspricht, fügt bei Siedehitze etwa das Doppelte der theoretisch erforderlichen Menge einer 10%ig. BaCl<sub>2</sub>-Lsg. hinzu, kocht auf, fügt so viel 38%ig. HCl zu, daß die Fl. wenigstens 20% HCl enthält, kocht 3 Stdn. gelinde auf kleiner Flamme, läßt absitzen, gießt die Lsg. so gut wie möglich ab, dampft sie nahezu zur Trockne ein, fügt zu dem Nd. nochmals ca. 150 cem 20%ig. HCl und etwas BaCl<sub>2</sub>, kocht wieder 3 Stdn., gießt nochmals ab, wiederholt das Verf. ein drittes Mal, nimmt den Verdampfungsrückstand der abgegossenen Lsgg. mit W. auf, vereinigt ihn mit dem Nd., kocht nochmals auf, filtriert, trocknet, glüht und wägt. (Chemisch Weekblad 6. 735—58. 25/9. Groningen. Reichslandbauversuchsstation.) HENLE.

Otto Hauser und F. Wirth, *Eine Vereinfachung der Mosunderschen Methode zur Abscheidung des Cers von den übrigen Ceriterden*. Zur vollständigen Trennung des Cers von den übrigen Ceriterden durch Oxydation mit Chlor ist es nötig, in stark alkal. Lsg. zu arbeiten, damit sicher alles Cer in Dioxydhydrat übergeführt wird, ehe die Lsg. durch das Chlor nach der Gleichung:



sauer wird und dadurch Cer unoxydiert in Lsg. bleibt; diese Methode ist jedoch sehr zeitraubend, da die große Menge Alkali erst durch das Chlor neutralisiert werden muß. Vf. suchten daher, das Cer vor der Behandlung mit Chlor in eine höhere Oxydationsstufe überzuführen. Hierzu benutzten sie ammoniakalisches Wasserstoffsperoxyd, wodurch ein gelb bis braunrot gefärbtes Oxyd von der wahrscheinlichen Formel Ce(OH)<sub>3</sub>O·OH gefällt wird.

Die Lsg. der Ceriterden wurde mit Ammoniak in geringem Überschuß versetzt, so viel 3%ig. phosphorsäurefreies Wasserstoffsperoxyd zugegeben, bis die gelbe Farbe nicht mehr an Intensität zunahm — ein beträchtlicher Überschuß ist schädlich, weil er wieder reduzierend wirken würde —, und nun in diese Suspension ein lebhafter Strom Chlor eingeleitet; bei größeren Mengen muß dabei stark gerührt werden, was in dem in Figur 52 abgebildeten App. sehr gut ausführbar war. Cer bleibt vollkommen ungel., während die übrigen Erden in Lsg. gehen; nur bei

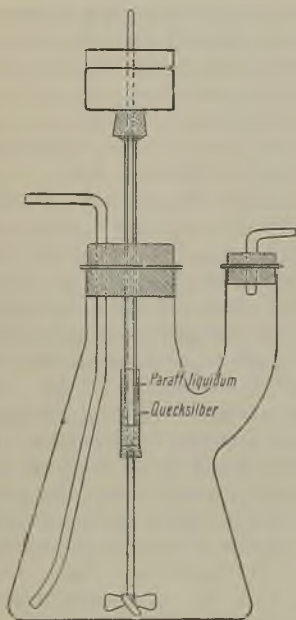


Fig. 52.

ungenügender Chloreinw. bleibt etwas Didym beim Cer; in diesem Falle muß der Nd. nochmals in verd., w. HNO<sub>3</sub> u. etwas H<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gel. u. das oben beschriebene Verf. wiederholt werden. (Ztschr. f. anal. Ch. 48. 679—92. November. Charlottenburg. Anorg. Lab. der K. Techn. Hochschule.) DITTRICH.

Johs. Schmidt, *Reagenzien für den Harnzuckernachweis*. Vf. ist schon vor ca. 3 Jahren teilweise zu denselben, bezw. zu ähnlichen Resultaten wie BENEDICT (Journ. of Amer. Assoc. 1909. Nr. 14; Journ. of Biol. Chem. 5. 485; C. 1909. I. 1439) gekommen. Als Reagens in fl. Form hat von den verschiedenen Cu-Lsgg. nach Ansicht des Vfs. nur die HEINSche Kupfer-Ammoniaklsg. einigen Vorteil.



Eine Grünfärbung beim BENEDICTSchen Reagens ist übrigens ebenso unsicher, wie die Verfärbung bei der FEHLINGSchen Lsg. Auch bezüglich der Empfindlichkeit ist mit diesem Reagens nichts gewonnen. — Des weiteren berichtet Vf. über seine Verss., haltbare Reagenstabletten für den Harnzuckernachweis herzustellen. Außerdem gibt er eine tabellarische Zusammenstellung der Farbveränderungen, die durch Harnzucker bei 11 Farbstoffen hervorgebracht werden. (Pharm. Zentralhalle 50. 700—1. 26/8. Kötzschenbroda.)  
HEIDUSCHKA.

Em. Bourquelot und M. Bridel, *Über den Nachweis der Raffinose in den Pflanzen und über ihre Gegenwart in den Samen zweier Leguminosen: Erythrina fusca Lour. und Entada scandens Benth.* Der Nachweis der Raffinose beruht auf dem Verhalten dieser Hexotriose gegenüber Invertin u. Emulsin. Das erstere Enzym zerlegt die Raffinose in je 1 Mol. Lävulose u. Melibiose, das zweite, bezw. die im Emulsin der Mandeln enthaltene Melibiase die Melibiose in je 1 Mol. Glucose und Galaktose. Die starke Rechtsdrehung der Raffinose wird also durch die beiden Enzyme beträchtlich vermindert, ohne aber in Linksdrehung überzugehen; 100 ccm einer wss. Lsg. von 5,04 g wasserfreier Raffinose zeigen im 200 mm-Rohr ein Drehungsvermögen von  $+12^{\circ} 31'$ , nach der Einw. des Invertins ein solches von  $+6^{\circ} 48'$ , nach der weiteren Einw. der Melibiase ein solches von  $+1^{\circ} 49'$ . Enthält das betreffende Pflanzenorgan außer Raffinose ein durch Emulsin spaltbares, linksdrehendes Glucosid, so wird die Wrkg. der Melibiase teilweise oder ganz verdeckt, jedoch tritt in diesem Falle eine auffällige Vermehrung an reduzierendem Zucker ein. Kompliziert kann der obige Raffinosennachweis noch durch die *Stachyose* werden, welche sich in optischer Beziehung den beiden Enzymen gegenüber ähnlich wie die Raffinose verhält, so daß in jedem Falle die Isolierung der biochemisch nachgewiesenen Raffinose in Substanz unerlässlich ist. Letzteres wurde von den Vf. bei beiden Leguminosensamen ausgeführt. Der Samen von *Entada scandens* enthielt außer Raffinose ein durch Emulsin spaltbares, linksdrehendes Glucosid. (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 361—64. [2/8.\*]; Journ. Pharm. et Chim. [6] 30. 162—67. 16/8.)  
DÜSTERBEHN.

Max Hamburg, *Über die Prüfung von Malzextrakt.* Malzextrakt darf nur aus Malz hergestellt werden und außerdem soll er eine genügende Menge aktiver Diastase enthalten. Da sich beim Maischen des Malzes stets Dextrin bildet, so ist es bei der Prüfung auf dextroshaltige Zumischungen nötig, folgendermaßen zu verfahren: Man bestimmt die Menge der trockenen festen Bestandteile, der reduzierenden Zucker (als Maltose) und der N-haltigen Substanz (Protein). Zählt man nun die Beträge der beiden letzten Werte zusammen und zieht diese Summe von der Gesamtmenge der trockenen, festen Bestandteile ab, so erhält man die Menge des N-freien, nicht reduzierenden Extraktes, den Vf. als Dextrin bezeichnet. Dieser Wert nun in % der gesamten trockenen Bestandteile ausgedrückt, ist die Dextrinzahl. Diese Dextrinzahl sinkt bei reinem Malzextrakt niemals unter 8,2, während sie gewöhnlich zwischen 9 u. 14 liegt, u. nur in 2 Fällen erreichte diese Zahl eine Höhe von 20,74. Wird also die Dextrinzahl unter dem angegebenen Minimum gefunden, so liegt sicherlich eine Verfälschung mit Glucose oder Stärkesirup vor, da die Dextrose eine bei weitem stärker reduzierende Kraft besitzt als Maltose. — Die Menge wirksamer Diastase im Malzextrakt läßt sich dadurch feststellen, daß man bestimmt, wieviel Maltose er aus Stärkekleister bei Körpertemperatur zu bilden vermag. Bei dieser Best. hat sich die Methode von J. POLLACK (5. Int. Kongr. f. angew. Chemie, Berlin, 1903. Sect. VI. Bd. 3. 581) am besten bewährt, nur empfiehlt es sich bei Extrakten mit hohem Diastasegehalt, eine 1%ig. statt einer 2%ig. Lsg. zu verwenden. Von 20 vom Vf. untersuchten Extrakten hatten nur 3 die erforder-

liche Menge an wirksamer Diastase, u. zwar wurden durch je 1 g dieser 3 Extrakte 3,8—9 mg Maltose gebildet. Zum Schluß schlägt Vf. noch vor, einheitliche Prüfungsvorschriften für Malzextrakt festzulegen. (Pharmaceutical Journ. [4] 29. 133. 31/7. Vortr. v. d. 7. Int. Kongr. f. angew. Chemie in London.) HEIDUSCHKA.

**Jörg. Petersen, Untersuchung von Rohmilch.** Die Untersuchungen wurden mit 8 frischmelken Kühen angestellt, bis die Rohmilch zu normaler Milch geworden war; in der Regel sind sie 60—70 Stdn. nach dem Kalben oder nach 9 Gemelken abgeschlossen worden. Die Farbe der Rohmilch kann rot oder gelb sein; nach 20—36 Stdn. ist diese Färbung in der Regel verschwunden. Die Rk. gegen Lackmuspapier war bei einigen Kühen schwach sauer, bei anderen neutral oder schwach alkalisch, in einigen Fällen amphoter. Gegen Phenolphthalein war die Rk. stets sauer, wie bei frischer normaler Milch. Der Fettgehalt der Rohmilch bei verschiedenen Kühen ist sehr verschieden; nicht richtig ist die Annahme, daß die Rohmilch besonders fett sei, vielmehr ist die nach dem Kalben zuerst ermolzene Milchmenge meistens ziemlich fettarm; oft wird die Milch 30—36 Stdn. nach dem Kalben fetter. Die für die fettfreie Trockensubstanz erhaltenen Werte nehmen gleichmäßig ab, bis sie 30—40 Stdn. nach dem Kalben ungefähr normalen Gehalt zeigen. Auch der N-Gehalt der Milch nimmt schnell ab u. ist nach 30—40 Stdn. etwa normal. Mit der fettfreien Trockensubstanz u. dem N-Gehalte wird auch die D. der Milch normal, u. die Milch koaguliert beim Kochen nicht mehr. Die Rohmilch scheint somit nach 30—40 Stdn. so weit normal geworden zu sein, um mit normaler Milch vermischt werden zu können, doch dürfte es sich meist empfehlen, hiermit bis etwa 72 Stdn. nach dem Kalben zu warten. Die Ergebnisse der Unterss. sind in Tabellen zusammengestellt. (Maelkeritidende 22. 615—20; Milch-Ztg. 38. 447—49. 18/9. Ladelund) RÜHLE.

**S. Rothenfußer, Welchen Wert hat der Nachweis der Nitrate für die Beurteilung der Milch?** Zur Ausführung der Diphenylaminrk. werden 2 ccm  $H_2SO_4$  (D. 1,84) in ein Porzellanschälchen gegeben, einige Krystalle Diphenylamin aufgestreut u. 1 ccm der zu prüfenden Lsg. darüber geschichtet. Die Empfindlichkeitsgrenze für Lsgg. von  $KNO_3$  in Wasser ist bei einer Verdünnung der Salzlösung 1 : 70000 zu suchen. Handelt es sich um den Nachweis der  $HNO_3$  in Milch, so wird ein Teil des zur Best. des Lichtbrechungsvermögens bestimmten  $CaCl_2$ -Serums (vgl. MAI und ROTHENFUßER, Ztschr. f. Unters. Nahrge- u. Genußmittel 16. 7; C. 1908. II. 907) verwendet. Der Durchschnittsrückstand an W. in den Milchtransportgefäßen nach dem Spülen mit W. beträgt rund 0,1% des Rauminhaltes. Verss. mit Milch ergaben, daß eine sichere Rk. erst bei einem Gehalte von etwa 5 mg  $N_2O_5$  in 1 l eintritt, so daß die Empfindlichkeitsgrenze der Rk. bei Milch, auf  $KNO_3$  bezogen, bei etwa 1 : 100000 zu suchen ist. Hieraus geht hervor, daß eine zu große Empfindlichkeit der Rk., die ein Hindernis für ihre Anwendung wäre, nicht besteht. Verss. zur Feststellung des Verhaltens von Diphenylamin u.  $H_2SO_4$  gegenüber Lsgg. von  $NaNO_2$  in W. ergaben ganz ähnliche quantitative Werte; erwähnenswert ist, daß die Nitritrk. ungleich rascher eintritt, aber keinen größeren Endwert ergibt. Durch Zusatz von Kuhkot zur Milch (1—100 mg auf 1 l) gelang es nie, eine positive Nitratrk. zu erhalten, so daß die Befürchtung, es könnte durch kleine Kotteilchen eine Wässerung durch Eintritt der Nitratrk. vorgetäuscht werden, keine Beachtung verdienen dürfte. Ferner konnten auch bei zahlreichen Stallproben (550), die in den verschiedensten Gegenden bei verschiedenster Fütterung zu allen Jahreszeiten entnommen worden waren, nie Nitrate oder Nitrite nachgewiesen werden.

Vf. kommt auf Grund seiner Verss. zu der Ansicht, daß die Nitratrk. sehr

wertvoll ist, da sie zusammen mit den anderen Untersuchungsverf., die stets mit ausgeführt werden müssen, Aufklärungen nach verschiedenen Richtungen hin gibt. Liegen nur sehr geringe Wässerungen vor, die durch die allgemein üblichen Verf. nicht erkannt werden können, so zeigt eine positive Nitratr. an, daß die Wässerung mit sehr schlechtem, an Nitraten reichem W. vorgenommen worden sein muß, also mit einem W., das als Trinkwasser zu beanstanden ist. Vom hygienischen Standpunkte aus ist es weniger wichtig, zu entscheiden, ob die Nitratr. für eine Wässerung beweisend ist, sondern ob eine Milch mit W., das als Trinkwasser zu beanstanden ist, vermenget ist. Diese Frage läßt sich mittels der Nitratr. positiv beantworten. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 18, 353—63. 15/9. München. Amtliche Milchunters.-Stelle der Stadt. [Chem. Abt., als Nebenstelle II der Kgl. Unters.-Anst. f. Nahrsg.- u. Genußmittel].) RÜHLE.

**Fausten und Benge, Zur Beurteilung des Fuselöls.** Die Wasserbest. kann wegen der schwankenden Zus. der Fuselöle weder durch Dest. (Kp. etwa 78—142°) noch durch Best. der D. (meist 0,810—0,850) geschehen. Ausschütteln mit der gleichen Menge einer gesättigten Salzlsg. (NaCl-,  $K_2CO_3$ -,  $CaCl_2$ -Lsg. etc.) gibt nur annähernd richtige Ergebnisse. Bisweilen müssen sogar stark wasserentziehende Mittel (entwässertes  $CuSO_4$ , CaO, BaO) angewandt werden. Das Ausschütteln mit der gleichen Menge gesättigter NaCl-Lsg. (je 500 ccm) wird auch zur gleichzeitigen Best. des Äthylalkohols neben dem W. benutzt, indem man die Salzlsg. nach der Abtrennung dest. und aus dem gefundenen Alkoholgehalt den Gehalt an W. berechnet. Um die Mengen an höher und an niedriger sd. Alkoholen zu erfahren, wird das Fuselöl zweckmäßig durch fraktionierte Dest. in 3 Teile (Kp. bis 105°, 105—128°, über 128°) zerlegt und deren Volumina gemessen. Zur Best. des Amylalkohols wird das Fuselöl mit gleichen Teilen Bzn. u. W. behandelt, wobei jedoch auch eine beträchtliche Menge Propyl- und Butylalkohol mit in das Bzn. geht. — Wenngleich jede dieser Methoden Nachteile hat, so läßt sich doch durch ihre gemeinsame Anwendung ein Fuselöl ziemlich genau charakterisieren. (Chem.-Ztg. 33. 1057—58. 5/10. Newark. N. J.) HAHN.

**L. A. Mennechet, Über das Harnindoxyl; Versuch zur Bestimmung desselben.** Man reinigt den Harn durch 10 Vol.-% Bleiessig, filtriert, mißt das 50 ccm Harn entsprechende Vol. des Filtrats ab, mischt es mit dem gleichen Vol. reiner HCl u. schüttelt die Fl. in einem Tropftrichter 5 Min. lang. Man gibt jetzt 5 ccm Chlf. hinzu u. schüttelt von neuem, event. unter Zusatz von 2—3 Tropfen  $H_2O_2$ , falls das Chlf. farblos bleibt. Das Ausschütteln mit Chlf. wiederholt man so oft mit neuen Chloroformmengen, bis diese sich nicht mehr färben, wäscht darauf die vereinigten Chloroformauszüge mit 4—5 Tropfen Natronlauge enthaltendem W., sodann mit reinem W. u. titriert die Chloroformlsg. des Indoxyls unter Schütteln mit einer NaOBr-Lsg., welche pro l 50 g Brom in Form von NaOBr enthält, bis zum Verschwinden der Indigofärbung. Das Chlf. wird bei der Titration übrigens nicht völlig farblos, sondern behält stets eine schwache Lilafärbung. Die pro l Harn verbrauchte Anzahl ccm NaOBr-Lsg. gibt direkt den %o-Gehalt des Harns an Indoxyl an. (Bull. d. Sciences Pharmacol 16. 458—60. August.) DÜSTERBEHN.

**H. Frerichs, Über die Bestimmung des Morphingehaltes im Opium, Opium-extrakt und Opiumtinktur.** Auf Grund seiner Unterss. empfiehlt Vf., in das neue deutsche Arzneibuch zur Best. des Morphingehaltes von Opium das abgekürzte Helfenberger Verf. aufzunehmen, unter Anwendung von 5 g  $NH_3$ -Fl. (17 + 83) zur Ausfällung des Morphins u. von Ä. gesättigtem W. zum Auswaschen. Die Trennung der Essigätherschicht von der wss. Fl. läßt sich bequem durch einen vom Vf. an-

gegebenen *Scheidetrichter* (Fig. 53) bewirken, derselbe kann von LOUIS MÜLLER-UNKEL in Braunschweig, Rebenstraße, bezogen werden.

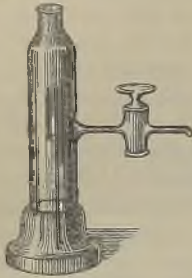


Fig. 53.

Für die Einstellung des Opiums auf einen bestimmten Morphingehalt (am besten 10—10,2%) eignet sich Stärke am besten, da sie in den für die Herst. von Opiumpräparaten gebräuchlichen Lösungsmitteln unl. ist und somit die prozentuale Zus. der Extraktivstoffe dieselbe wie in dem ursprünglichen Opium bleibt. Eventuell empfiehlt es sich auch, eine Mischung aus 60 Tln. Milhzucker und 40 Tln. Stärke anzuwenden, es wurden dann die bei Einstellung mit Milhzucker einerseits oder Stärke andererseits entstehenden Differenzen, die Vf. bei seinen Unterss. feststellte, nicht eintreten. — *Extractum Opii*. Die Helfenberger abgekürzte Methode bewährte sich auch hier. Die Einstellung des Extraktes auf 20% hat durch Zusatz einer entsprechenden Menge Milhzucker zu geschehen. — *Tinctura Opii simplex*. Ein stärkeres Eindampfen der 50 g Tinktur als bis auf 15 g ist für die Morphinbest. nach den Verss. des Vfs. nicht erforderlich. (Apoth.-Ztg. 24. 592—96. 18/8. Braunschweig. Pharmaz.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule von H. BECKURTS.)

HEIDUSCHKA.

C. E. Carlson, *Über die Bestimmung des Morphins im Opium*. Vf. führt einige praktische Abänderungen der DIETERICH'schen Methode an. In der Hauptsache befolgt er die Vorschrift der schwedischen Pharmakopöe (IX. 1908) u. nur folgende Änderungen werden vorgeschlagen: Das Filtrat von 36 g wird in einem Scheidetrichter mit  $\text{NH}_3$  u. Essigäther vermischt, auf diese Weise läßt sich die wss. Fl. durch Ablassen durch den Hahn gut filtrieren und der Essigäther gut von dem Morphin trennen. Der Scheidetrichter wird 2-mal mit 5 ccn, mit Essigäther gesättigt W. ausgespült. Die Filtration wird mit einem nur 6 cm Durchmesser habenden Filter vorgenommen. Das Filter nebst Inhalt wird auf dem Trichter bei 60—70° getrocknet, bis der Geruch von Essigäther verschwunden ist, dann löst man direkt auf dem Filter das Morphin mit 25 ccn  $\frac{1}{10}$ -n. HCl, die zuerst in den Scheidetrichter gebracht werden u. von da nach u. nach auf das Filter. (Pharm. Zentrallhalle 50. 721—25. 2/9. Lund [Schweden].)

HEIDUSCHKA.

P. Guigues, *Scammonium*. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 16. 448—52. August. — C. 1907. I. 309.)

DÜSTERBEHN.

W. Will, *Prüfung von Sprengstoffen im Hinblick auf deren Zulassung zum Verkehr*. Bei der Prüfung werden neben der chemischen Zus. Haltbarkeit beim Lagern, Verhalten bei Zündung, Empfindlichkeit gegen mechanische Einflüsse, Möglichkeit einer Entmischung, eventuelle gegenseitige Beeinflussung zusammen verpackter u. verladener Stoffe etc. untersucht. Die Sprengstoffe werden in Sprengmittel, Schießmittel u. andere explosionsfähige Stoffe, die beiden ersten dieser 3 Klassen wieder in eine Reihe von Untergruppen eingeteilt. (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 4. 302—3. 15/8. Neubabelsberg. Zentralstelle f. wissenschaftl.-techn. Unterss. Vortrag auf dem internat. Chem. Kongr. London.) HÖHN.

F. Lenze, *Prüfung von Sprengstoffen im Hinblick auf deren Zulassung zum Verkehr*. (Vgl. vorstehendes Ref.) Kurze Besprechung der Best. der Haltbarkeit durch Lagern bei 75°, der Best. der Schlagempfindlichkeit mittels des Fallhammerapp. und der Prüfung auf Explosionsfähigkeit nach verschiedenen

Methoden. (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 4. 303—5. 15/8. Charlottenburg. Milit.-Versuchsanst.) HÖHN.

### Technische Chemie.

**W. Rodenhauser**, *Der elektrische Ofen und der elektrische Schmelzprozeß unter besonderer Berücksichtigung des Röchling-Rodenhauserschen Ofens*. Vf. bespricht die elektrischen Lichtbogenöfen (von STASSANO, HÉROULT, GIROD) u. die Induktionsöfen (von KJELLIN, FRICK und RÖCHLING u. RODENHAUSER), soweit sie Eingang in die Technik gefunden haben, unter besonderer Berücksichtigung der Arbeitsweise und der Anschaffungs- und Betriebskosten, sowie der metallurgischen Bedingungen. Vf. teilt zuletzt einige Daten (Analyse, Schlagprobe, BRINELLSche Härteprobe, Festigkeitsprobe) der Poldihütte mit, welche die Homogenität und die Güte des im RÖCHLING-RODENHAUSERschen Ofen in Völklingen hergestellten Eisens zeigen sollen. (Metallurgie 6. 441—50. 22/7. Saarbrücken und Iron and Steel Institute Meeting.) GROSCHUFF.

**E. Egger**, *Beiträge zur hydrochemischen Untersuchung des Rheins und seiner hauptsächlichsten Nebenflüsse (I. Rhein, II. Neckar, III. Nahe, IV. Lahn)*. Vf. untersuchte vom 27/10. 1906—25/10. 1907 allwöchentlich das Wasser des Rheins bei Mainz, um einen Einblick in die Ursachen u. in die Art der wechselnden Zus. des Rheinwassers zu bekommen, und zog auch die wichtigsten Nebenflüsse, Neckar, Nahe und Lahn, in die Unterss. hinein. Daraus geht hervor, daß für das Rheinwasser die höchsten Werte für den Trockenrückstand u. dessen Komponenten mit den niedrigsten Pegelständen, im Herbst, zusammentreffen; sobald der Wasserstand sich hebt, werden diese Zahlen kleiner, und die Auf- und Abwärtsbewegung setzt sich, im umgekehrten Verhältnisse zu den Pegelständen, bis zum Eintritt der Sommerhochwasserperiode fort; im Juli findet ein Rückgang der Pegelstände statt, während die Rückstandsmengen erst 6 Wochen später zu steigen beginnen. Das Letztere hat seinen Grund darin, daß die aus den Seen und den Hochgebirgsgewässern dem Rhein zuströmende Wassermenge noch bedeutend ist, während sich erst bei deren Nachlassen der Einfluß des kalk- u. sulfatreicheren Neckars nachweisen läßt.

Bei weiteren Unterss. des Rheinwassers an verschiedenen Stellen seines Laufes zeigte es sich, daß der Rhein fast bis Mannheim W. von beinahe unveränderter Zus. führt; erst unterhalb Mannheim macht sich der Zufluß des Neckars durch starkes Anwachsen des Rückstandes und der Zahlen für Kalk und Schwefelsäure bemerkbar. Das Mainwasser übt ebensowenig wie die rückstandsärmere Nahe einen merkbaren Einfluß aus; ebenso verschwindet das weichere Lahnwasser unbemerkt in den dort großen Wassermengen des Rheinstromes.

Die im Rheinwasser suspendierten Stoffe sind bis Mannheim vorwiegend von dem kalkreichen Schlick gebildet, welcher von den Schweizer Flüssen und Bergen zugeführt wird. Unterhalb Mannheims steigt durch den Einfluß des Neckars und des Mains, besonders schon bei mäßigem Hochwasser, die Menge der suspendierten Stoffe, welche sich durch starke Trübung zu erkennen gibt. Unterhalb Mainz nehmen die kalkhaltigen Suspensionen ab, es ist aber infolge der Zufüsse aus dem Rheinischen Schiefergebirge eine Zunahme an Eisen u. Ton zu beobachten. (Notizblatt des Vereins für Erdkunde u. der Großherzogl. geologischen Landesanstalt zu Darmstadt für das Jahr 1908. IV. Folge. 29. Heft. 105—46. Mainz.) DITTRICH.

Oscar Kausch, *Neuerungen auf dem Gebiete der elektrischen Ozonerzeugung.* Überblick über die aus der Patentliteratur bekannt gewordenen Neuerungen. (Elektrochem. Ztschr. 16, 95—98. Juli. 129—31. August. 161—65. Sept.) LÖB.

**B. Amberg,** *Über eine neue Form des Siliciumcarbid, Silundum, ihre Darstellung und Verwendung.* Es ist BÖLLING (Chem.-Ztg. 32. 1104; C. 1908. II. 1957) gelungen, ein Siliciumcarbid in vorher hergestellter äußerer Form zu erzeugen und demselben dadurch Verwendungsmöglichkeiten zu schaffen, die dem Carborundum bis jetzt verschlossen waren. Der neue Stoff, *Silundum*, stellt eine Silicium-Kohlenstoffverb. dar, bezw. eine feste Lsg. von weit größerer Kohäsion, als die bis jetzt erhaltenen ähnlichen Körper. Kohlenstücke werden in die gewünschte Form gebracht u. im elektrischen Ofen der Einw. von Carborundum u. Sand oder Kohle und Sand ausgesetzt. Man erhält so ein grau bis metallisch aussehendes Carbid mit wechselndem Gehalt an Si. Dasselbe eignet sich vor allem als Elektrizitätsleiter bei hohen Temp., da sein Widerstand sich mit wachsender Temp. kontinuierlich ändert, während die aus Carbid durch Zusatz von Bindemitteln geformten Leiter ihren Widerstand bei der Erhitzung sprunghaft ändern. Silundum bleibt bis 1700° unzersetzt, es läßt sich auf Weißglut erhitzen und in W. abschrecken, ohne zu springen. Die chemischen Eigenschaften sind denen des Carborundums ähnlich. Die Entstehung und Struktur des Silundums sind wissenschaftlich noch nicht geklärt. Möglicherweise beruht seine B. auf einem Gleichgewicht zwischen Si und CO nach der Gleichung:  $\text{Si} + \text{CO} \rightleftharpoons \text{SiO} + \text{C}$ . (Ztschr. f. Elektrochem. 15. 725 bis 727. 1/10. [25/5.]\* Aachen. Hauptvers. d. Deutschen Bunsengesellschaft. Ambio.)

SACKUR.

**W. C. Danforth,** *Vorproben beim Siemens-Martinschen Ofen.* Vf. empfiehlt zur Orientierung über die Zus. des Bades im MARTINSchen Ofen statt der Bruchprobe chemische Schnellmethoden zu verwenden. Bei der Probenahme muß hinsichtlich der Probeform, Gießmethode, Art der Abkühlung eine gewisse Gleichgemäßigkeit beobachtet werden. Wegen der bei Vorproben besonders starken Saigerung gibt man den analytisch gefundenen S- und P-Gehalten einen Zuschlag von 10% ihres Wertes.

*Schwefelbestimmung.* (Wird selten verlangt.) Man löst 2 $\frac{1}{2}$  g Stahlspäne in einem Erlenmeyerkolben zu 250 ccm mit Trichterrohr und Gasableitungsrohr in 65 ccm w. HCl unter Erwärmen, erhitzt zum Sieden, bis der wagerechte Teil des Gasableitungsrohrs h. geworden, und titriert den Inhalt der 230 mm hohen, zu  $\frac{1}{2}$  mit einer Lsg. von KOH, NH<sub>3</sub> u. etwas Stärke gefüllten Vorlage nach Verdünnen mit W. ( $\frac{1}{2}$  Volumen der Vorlage) u. Ansäuern mit verd. (1 : 1) HCl ( $\frac{1}{2}$  der Vorlage) in einer Schale mit Jodlsg. ( $\frac{1}{10}$  ccm 0,01% S). Zeitaufwand 12 Minuten.

*Phosphorbestimmung.* (Nur erforderlich, wenn ein bestimmter P-Gehalt eingehalten werden muß.) Man löst 2 $\frac{1}{2}$  g Späne im Erlenmeyerkolben (250 ccm) in 50 ccm HNO<sub>3</sub> (1,2) unter Erhitzen, gibt dann etwas 2 $\frac{1}{3}$ %ige KMnO<sub>4</sub>-Lsg. hinzu, klärt nach  $\frac{1}{2}$  Minute mit 15%ig. Zuckerlsg., entfernt vom Feuer, gibt ca. 10 ccm k. W. u. dann sofort 50 ccm Molybdänlsg. [zu einer abgekühlten Lsg. von 3000 ccm starker HNO<sub>3</sub>, 3300 ccm W. und 1000 ccm starker NH<sub>3</sub> wird eine Lsg. von 500 g MoO<sub>3</sub> (85%), 450 ccm W. und 1000 ccm starker NH<sub>3</sub> unter Umrühren gegossen, 3 ccm einer 10%ig. Natriumammoniumphosphatlsg. hinzugefügt und 24 Stdn. absetzen gelassen] zu, schüttelt heftig 1 Minute, filtriert an der Saugpumpe, wäscht mit k. W. aus u. titriert den Nd. mit dem Filter in dem Fällungskolben nach der HÄNDYSchen Methode. Zeitdauer 10 Minuten.

*Kohlenstoffbestimmung.* (Bei Herst. weichen Stahls genügen Bruch- und Bad-aussehen.) Man löst  $\frac{1}{2}$ —1 g Späne in Kochflaschen (250 ccm) in 25—30 ccm HNO<sub>3</sub> (1,2), kocht 1—2 Minuten, kühlt rasch ab und vergleicht colorimetrisch mit einem

gleichzeitig ebenso behandelten Normalstahl. Zeitdauer 8 Minuten. — Sicherer als die colorimetrische Best. ist die Verbrennung im elektrisch geheizten Quarzrohr im  $O_2$ -Strom. 1 g Späne werden in ein mit weißer Tonerde ausgekleidetes Pt-Schiffchen eingewogen. Die Vorlage, ein 10-Kugelrohr nach MEYER, füllt man mit Barytleg., die vor und nach der Verbrennung zur  $CO_2$ -Best. mit HCl und Phenolphthalein nach AUPPERLE (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 858; C. 1906. II. 818) titriert wird. Zeitdauer 10 Minuten. (The Iron Age 1909. 1120—21. 8/4.; Stahl u. Eisen 29. 1357—59. 1/9.) GROSCHUFF.

**O. Baner**, *Bruchaussehen und Materialbeschaffenheit*. (Vgl. HEYN, Ztschr. des Vereins Dtsch. Ingenieure 1902. 1115.) Vf. teilt Prüfungsverss. an einer Stahlstange mit, welche zeigen, daß die landläufige *Beurteilung der Qualität von Stahl* lediglich nach dem Bruchaussehen leicht zu Trugschlüssen führen kann. Die Ungleichmäßigkeit des Bruchaussehens war auf verschiedene Wärmebehandlung zurückzuführen. Durch Ausglühen erreicht das grobkristallinische und gegen Schlag im gekerbten Zustand weniger widerstandsfähige Ende der Stange die gleiche Widerstandsfähigkeit wie das feinkristallinische Ende. (Stahl u. Eisen 29. 1338 bis 1340. 1/9. Groß-Lichterfelde. Materialprüfungsamt.) GROSCHUFF.

**E. Parow**, *Ausbeutetabelle für Kartoffeltrocknung und Stärkefabrikation*. Die im Original wiedergegebene Tabelle gestattet, auf Grund der mittels der PAROWschen Kartoffelwaage ermittelten *Dichte* frischer Kartoffeln nicht nur deren Gehalt an Stärke (im Betrage von 10—30%, um je 0,5% steigend) u. an Trockensubstanz, sondern auch die daraus bei guter Arbeit erreichbare Ausbeute an trockner und feuchter Stärke (mit 20, bezw. 50% W.) sowie an Trockenkartoffeln (mit 15% W.) ohne weiteres abzulesen. (Ztschr. f. Spiritusindustrie 32. 450. 30/9.) HAHN.

**M. Rüdiger**, *Die Einführung des Büchelerschen Verfahrens der Kunstheferebereitung im Brennereibetriebe*. Vf. schildert die Vorzüge, die das Verf. von BÜCHELER (D.R.P. 123437) zur Herst. von Kunsthefe mittels  $H_2SO_4$  gegenüber den Nachteilen des sog. Milchsäureverf. besitzt, nachdem nunmehr der Patentstreit beendet ist. (Chem.-Ztg. 33. 965—66. 14/9. Weihenstephan.) HAHN.

**Paul Lindner**, *Bilder aus der biologischen Betriebskontrolle*. Beschreibung von Riesenkolonien und Kahmhäuten aus dem *Brauereibetriebe* an der Hand von photographischen Tafeln. (Wchschr. f. Brauerei 26. 510—11. 25/9. Berlin. Versuchs- u. Lehrbrauerei. Biol. Lab.) BRAHM.

**Vogel**, *Über das sogenannte Schälen der Gerste*. Auf Grund ausgedehnter praktischer Unterss. konnte Vf. nachweisen, daß das *Schälen der Gerste* für die Bierbereitung keinerlei Vorteile bringt u. nicht empfehlenswert ist. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 32. 464—68. 11/9. 487—90. 18/9.) BRAHM.

**Maurain und Warcollier**, *Einwirkung der ultravioletten Strahlen auf in Gärung befindlichen Apfelwein*. Durch ultraviolette Strahlen wird die *Gärung von Apfelwein* aufgehalten. Die Verss. wurden mit einer Hg-Quarzlampe angestellt. Die Gärung wurde für Schichten von  $\frac{1}{4}$  mm reinen Apfelweins bei einer Exposition von ca. 2—3 Minuten vernichtet, bei Schichten von verdünntem Apfelwein (ca.  $\frac{1}{50}$ ) von 1,75 mm Dicke genügte eine Exposition von 1—2 Minuten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 155—57. [12/7.\*].) BUGGE.

**G. Hauser**, *Über die Bedeutung und den praktischen Wert der neueren wissenschaftlichen Arbeiten über Seifen und Seifenlösungen für die moderne Seifentechnik*.

Vf. bespricht die neueren wissenschaftlichen Unters., insbesondere die Arbeiten von KRAFFT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28. 2566. 2573; C. 95. II. 1033. 1034), der die Theorie der Seifenwirkung, wie schon CHEVREUL, in erster Linie durch Emulsionsvorgänge erklärt. Die Neigung der fettsauren Salze niedrig schmelzender Fettsäuren, besonders des ölsauren Natriums, bei gewöhnlicher Temperatur das Maximum der Quellung und damit ihres Emulgierungsvermögens zu entwickeln, macht dieses Salz wichtig für die Herst. von Seifen, die vorzugsweise k. angewendet werden. Umgekehrt werden Seifen, die einen hohen Gehalt an palmitin- u. stearinsäuren Salzen aufweisen, erst in der Hitze wirksam. Man wird daher durch Wahl der geeigneten Fette die vortrefflichste Kombination zumal für Seifenpulver für die verschiedenen Zwecke schaffen können. Die KRAFFTSche Destillationsmethode der Fettsäuren unter vermindertem Druck ist auch ein wichtiges analytisches Hilfsmittel für den Analytiker. In sodahaltiger Seifenlsg. erfolgt nach den Erfahrungen der Praxis in Übereinstimmung mit KRAFFT der Emulgierungsprozeß weit intensiver als in gewöhnlicher Seifenlsg., gesteigert wird er noch bei Ggw. leicht dissoziierbarer Ammoniumsalze und von freiem  $\text{NH}_3$ . Die Wrkg. eines solchen Seifenpulvers wird noch durch Zusatz eines geeigneten Bleichsalzes, z. B. Perborat, erhöht. Harzzusatz zu Seifen aus vorwiegend palmitin- und stearinsäuren Salzen ist von wenig Nutzen, da deren Verwendung in der Hitze die günstige Harzwrg. aufhebt. Bei Mitverwendung von Bleichsalzen ist mit Harzseifen größte Vorsicht geboten. Überhaupt sollte in jeder guten Haushaltseife oder -pulver der Harzzusatz am besten unterbleiben oder ganz gering sein, trotz der die Emulgierungsfähigkeit in k. Anwendung aufbessernden Eigenschaft des Harzes. (Seifensieder-Ztg. 36. 1122 bis 1124. 22/9- und 1175—76. 29/9. [9/8.])  
ROTH-Cöthen.

**Franz Goldschmidt**, *Kolloidchemie in der Betriebspraxis*. Der Chemiker nimmt in der Seifenindustrie noch vielfach eine untergeordnete Stellung ein. Er kann sich aber, wie Vf. zeigt, auch im Betriebe betätigen, z. B. bei Einführung eines neuen Rohmaterials nicht nur durch die Best. der Konstanten des Fettes, sondern auch durch die Ermittlung der „Grenzlauge“, vielleicht auch der „Ausschleifungsendlauge“. So wird man für Sommerseifen Öle verwenden, deren Grenzlauge möglichst konz. ist. Der Übelstand des starken Schwitzens und Beschlagens bei z. B. der künstlichen Seifenkühlung läßt sich vermeiden, wenn man die Seife weniger kurz hält, sie gut absetzen läßt und auch nicht zu scharf abrichtet. Ein Einblick in die physikalisch-chemischen Bedingungen der Erstarrung der Seife hätte nach Vf. bei der Einführung der Seifenkühlung in die Praxis manche Schwierigkeit erspart. (Seifensieder-Ztg. 36. 1125—26. 22/9. Karlsruhe.)  
ROTH-Cöthen.

**H. Liebe**, *Das Langwerden der Naturkernseife*. Das schwerwiegendste Moment bei der Herst. der Naturkernseifen ist die Ausbeute, doch muß selbstverständlich der Kaustizität und der Abrichtung genügend Aufmerksamkeit geschenkt werden. Die Glasproben müssen kräftige Blume zeigen, und die Kalilauge muß bei Verarbeitung von Leinöl mit wenigstens 20% u. bei Verarbeitung von Olein mit etwa 23% Pottasche reduziert werden. Die zum Ausschleifen verwendete Chlorkaliumlösung soll zweckmäßig die Stärke von 14° Bé. haben. Vf. warnt besonders vor der Verarbeitung von Oleinen mit mehr als 2% Unverseifbarem, da Seifen aus solchen Oleinen selbst bei mäßiger Ausbeute, guter Abrichtung und richtigem  $\text{CO}_2$ -Verhältnis stets zum Langwerden neigen und kein Lager vertragen. Im übrigen ist der Aufsatz mehr fachtechnischen Inhalts. (Seifensieder-Ztg. 36. 1126—27. 22/9.)  
ROTH-Cöthen.

**Rosenstiehl**, *Über die Mitwirkung des osmotischen Druckes bei der Färbung*. Vf. erklärt den Färbvorgang als eine Wrkg. der Kohäsion u. bezeichnet den os-



motischen Druck als eines der Mittel, über welche wir zur Erzielung der Kohäsion verfügen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 396—99. [9/8.\*]) DÜSTEBEHN.

**E. O. Sommerhoff**, *Die Färbung der Pikrinsäure auf Seide. Eine Erscheinung der Osmose, wobei die Haut des Seidenfadens als tierische Membran wirkt. Farbenchemische Betrachtungen unter Berücksichtigung der Bakterienfärbung.* Der vorsichtig entbastete Seidenfaden besteht aus einer Haut, die wohl hauptsächlich *Fibroin* enthält und mit *Sericin* (Seidenleim) gefällt ist. Bei Laboratoriumsvers. wird meist nur die Haut des Seidenfadens angefärbt und sämtlicher Seidenleim aus den Fäden herausgekocht, so daß die gefärbte Seide trübe erscheint; in der technischen Seidenfärberei wird bei richtiger Manipulation (Färben im Bastseifenbad, Avivierung etc.) die Seide unter möglicher Erhaltung ihrer Struktur gerade inwendig sehr stark angefärbt und erscheint dann durchscheinend metallisch glänzend. Die Vorgänge bei der technischen Seidenfärberei lassen sich durch folgenden Vers. veranschaulichen: Man füllt eine sehr dünne Schweinsblase (Präservativ) mit schwach angefeuchteter *Gelatine*, seift sie lauwarm ab, bringt sie in wss. Pikrinsäurelsg. und erwärmt. Zunächst diffundiert W. durch die Membran und versetzt die *Gelatine* in einen amorphen Quellzustand; allmählich diffundiert auch die *Pikrinsäure* unter Gelbfärbung der Membran durch und färbt den Leim gelb, vermutlich unter B. der amorphen Additionsverb. von Pikrinsäure u. Leim, die sich im überschüssigen Leim unzers. löst. Das Verleimen der Membran bei stärkerem Erwärmen läßt sich dadurch vermeiden, daß man dem Färbebad selbst größere Mengen von Leim zufügt. Beim Trocknen trübt sich nach einem Tag die klargelbe Gelatinelsg. in der Blase leicht, indem sich wahrscheinlich die amorphe Additionsverb. in sehr feiner Suspension ausscheidet (Wrkg. der Pikrinsäure als Kolloidgift); um diese gleichsam übersättigte Pikrinsäuregelatinelsg. wieder zu klären, erwärmt man die Blase mit angesäuertem W., dem zur Schonung der Membran mit verd.  $H_2SO_4$  emulgiertes Olivenöl zugesetzt ist. Dieser Vorgang entspricht dem Avivieren der gefärbten Seide. — Die Seide verhält sich Anilinfarben gegenüber in der quellend wirkenden wss. Lsg. wie *lebende Bakterien* (kolloidaler oder „avivierter“ Zustand des Seidenfadens); in allen anderen Lösungsmitteln, wie absol. A., Ä., Bzl., läßt sie sich nicht anfärben (amorpher oder toter Zustand des Seidenfadens) was dem Verhalten *toter Bakterien* entspricht. (Ztschr. f. wiss. Mikroskop. 26. 48—51. 10/6. [2/3.]) HÖHN.

**Karl Dziewonski**, *Über das Nitrosamin des p-Nitro-o-anisidins und seine Anwendung im Zeugdruck.* Zwecks Darst. des *Nitrosamins des p-Nitro-o-anisidins*,  $C_6H_3(NHNO)(OCH_3)_2(NO_2)$ , teigt man 25,3 Tle. p-Nitro-o-anisidin (Naphtholrosa) mit 50 Tln. h. W. fein an, fügt 60 Tle. HCl von 19° Bé., W. u. Eis hinzu, kühlt auf 5° ab, gibt unter Rühren eine Lsg. von 15,5 Tln.  $NaNO_2$  in 30 Tln. W. hinzu, läßt 2 Stdn. stehen und gießt die Lsg. alsdann unter Rühren in 160 Tle. Natronlauge von 22° Bé., wobei sich das Nitrosamin als feinkristallinischer, gelber Nd. ausscheidet. — Die Verb. ist in Form einer schwach alkal. Paste sehr beständig und liefert, zusammen mit  $\beta$ -Naphthol aufgedruckt, ein feuriges Rot, ohne, wie p-Nitranilinnitrosamin, eine besondere Passage durch eine Säureatmosphäre zu verlangen. — Haltbare Druckfarben, die  $\beta$ -Naphthol u. das genannte Nitrosamin zusammen enthalten, können unter Zuhilfenahme von Natriumaluminat hergestellt werden. (Ztschr. f. Farbenindustrie 8. 282—85 u. 288. 15/9. Iwanowo-Woznessensk, Rußland.) HENLE.

**Alfred Panzer**, *Über die flammenlose Zersetzung des Celluloids.* (Vgl. WILL, Ztschr. f. angew. Ch. 19. 1377; C. 1906. II. 1145.) Zündet man eine Celluloidstange an und bläst die Flamme aus, so schreitet trotzdem die Zers. des Celluloids

unter B. von unangenehm riechenden und leicht entzündbaren Dämpfen fort. Die Zers. hört auch dann nicht auf, wenn man die Stange in  $\text{CO}_2$  oder Wasserdampf bringt, ist also eine innere Verbrennung. Bei der flammenlosen Zers. des Celluloids bilden sich Gase, destillierbare fl. Prodd. und ein kohliges Rückstand. Aus 100 g farblosen Celluloids entstanden:

NO	12,4 g	} 24,8 g gasförmige Prodd.	Campher	24,4 g	} 58,4 g destillierbare Prodd.
$\text{N}_2\text{O}$	1,9 g		$\text{HNO}_3$	13,1 g	
$\text{CO}_2$	2,4 g		nicht bestimmte	} 20,9 g	
CO	7,0 g		organ. Substanzen,		
H	(0,01 g)		Campher u. Verluste		
N	1,1 g		Rückstand (Kohle)	16,8 g.	

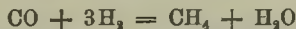
Es zers. sich sonach eigentlich nur die *Nitrocellulose*, hauptsächlich in  $\text{HNO}_3$ , NO, CO u. Kohle, während sich die Hauptmenge des *Camphers* unzers. verflüchtigt. Das von den fl. Zersetzungsprodd. abgetrennte Gasgemisch brennt, gemischt mit  $\frac{1}{2}$  Tl. O, ruhig ab; mit 1 Tl. O erfolgt schwache Explosion, mit 1,5 Tln. O keine Verbrennung mehr. Die brennbaren Bestandteile der gasförmigen Zersetzungsprodd. sind also durch indifferente Gase so verd., daß bei ihrer Mischung mit Luft praktisch keine Explosion mehr stattfinden kann. Der Campher findet sich in den Zersetzungsprodd. in Form der öligen *Verb. mit Salpetersäure*,  $(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O})_2 \cdot \text{N}_2\text{O}_5$ , die sich mit W. sofort wieder in Campher und verd.  $\text{HNO}_3$  zersetzt und teilweise auch beim Dest. zerfällt. Teilweise wirkt der Campher wahrscheinlich auch denitrierend auf die Nitrocellulose ein. Das Camphernitrat bildet in Nebel- oder Dampfform wahrscheinlich die hauptsächlichste Ursache der Celluloidexplosionen. Durch die B. dieser Verb. erklärt sich auch die auffallende Zers. der Nitrocellulose; der Campher und ein Teil der  $\text{HNO}_3$  schützen sich gegenseitig vor dem Zerfall. Es bleibt daher nur der sich nicht an Campher bindende Teil der Nitrogruppen für die Rk. übrig, wodurch die Kohleausscheidung und die niedrige Temp. bedingt wird. Die Temp. der entweichenden Zersetzungsprodd. wurde von F. BÖCK zu  $482^\circ$  gemessen. — Der bei Zers. von glasartigem, fast aschenfreiem Celluloid hinterbleibende kohlige Rückstand zeigt in der Wärme pyrophore Eigenschaften, ist aber in der Kälte stabil; dagegen waren Rückstände anderer Celluloidsorten, namentlich zinkoxydhaltiger, auch kalt noch pyrophor. Der Gehalt an Asche und deren Zus., sowie die Temp. der Kohle haben also einen wesentlichen Einfluß auf diese Erscheinung, die auch als Brandursache eine Rolle spielen dürfte. (*Ztschr. f. angew. Ch.* 22. 1831—37. 17/9. [17/7.] Wien. Lab. f. anorg. Chemie d. Techn. Hochschule.) HÖHN.

**Otto Poppenberg und Erich Stephan, Über die Zersetzung von Sprengstoffen, ihre Verbrennungswärme und Explosionstemperatur.** Die Zusammensetzung des bei der Detonation von Pulvern und Sprengstoffen entstehenden Gasgemisches wird durch die *Ladedichte* beeinflusst. Mit der Gaszusammensetzung ändert sich die Verbrennungswärme  $Q$  derart, daß sie mit steigender Ladedichte beträchtlich zunimmt, während das Gasvolumen der Explosionsprodd. sich verringert. Berechnet man aus den wechselnden Größen für  $Q$  die Explosionstemp., so findet man verschiedene, immer wachsende Werte; ferner ergibt die Berechnung der Explosionstemp. aus dem experimentell ermittelten Druck nach der CLAUDIUSschen Gleichung oder kinetischen Gastheorie wenig befriedigende Resultate. Während die aus  $Q$  u. den spezifischen Wärmen berechnete Explosionstemp. mit  $Q$  steigt, wird die nach der kinetischen Gastheorie ermittelte bei steigender Ladedichte bei einigen Pulvern höher, bei anderen geringer, während die nach der CLAUDIUS-ABELSchen Formel berechnete fast konstant bleibt. — Die Vff. haben experimentell nachgewiesen, daß

die bis jetzt allen Rechnungen zugrunde gelegte Annahme, das Gas habe bei der Zers. des Sprengstoffs oder Pulvers die gleiche Zus. wie nach der Abkühlung, falsch ist. Während der Abkühlung der Gase reagieren sie nach thermodynamischen Gesetzen unter Freiwerden von Wärme. Die nach der Abkühlung durch die Analyse ermittelte Gaszusammensetzung ist abhängig von der Abkühlungsgeschwindigkeit u. der bei der Zers. frei gewordenen Wärme, demnach auch von der Ladedichte, der Wärmeleitfähigkeit des Gefäßes, in dem die Zers. vor sich gegangen ist, u. von der Temp. der äußeren Umgebung.

Aus der Zus. der Explosionsgase einer Reihe von Pulvern und Sprengstoffen wurde das Konzentrationsverhältnis:  $k = \frac{(H_2O) \cdot (CO)}{(CO_2) \cdot (H_2)}$  ermittelt. Für Nitrocelluloseblättchenpulver ergab sich:  $k = 2,83$ , woraus sich eine Verbrennungstemperatur von ca.  $1200^\circ$  ermittelt, die mit den sonst ermittelten Werten nicht im Einklang steht. Röhrenpulver hatte  $k = 2,5$ , Nitrocellulosepulver  $k = 2,52$ , Pulver mit Sodazusatz  $k = 2,5$ , Blättchenpulver  $k = 2,86$ , Pikrinsäure  $k = 2,65$ , Ammonal  $k = 2,53$ , Trinitrotoluol  $k = 2,52$ . Die Konstante für das Gasgleichgewicht war also bei all diesen Pulvern etc. merkwürdigerweise gleich, und es läßt sich demnach aus  $k$  nicht auf die Explosionstemp. schließen. Man muß vielmehr aus der Gleichheit der  $k$ -Werte folgern, daß die Gase der verschiedenartigsten Pulver u. Sprengstoffe während ihres Abkühlungsprozesses, der bei allen in der gleichen Bombe verschossenen Sprengstoffen in fast gleicher Weise vor sich geht, bis zu annähernd der gleichen Temp. noch reagiert haben. Die Abnahme von  $k$  mit steigender Ladedichte ließ sich durch Verss. mit Nitrocellulosepulver beweisen: Ladedichte 0,1,  $k = 3,3$ ; Ladedichte 0,15,  $k = 3,02$ ; Ladedichte 0,2,  $k = 2,83$ . — Daß die Zus. des Gasgemisches nach der Abkühlung lediglich eine Funktion der Abkühlungsgeschwindigkeit ist, wurde dadurch bewiesen, daß bei gleicher Ladedichte der Schuß einmal in der auf  $90^\circ$  erwärmten Bombe, das andere Mal in der mit f. Luft auf ca.  $-120^\circ$  abgekühlten abgegeben wurde. Beim Schuß in der erwärmten Bombe war mehr  $CO_2$  u. H entstanden, in der gekühlten Bombe mehr CO u.  $H_2O$ .

Bei den unter hohem Druck befindlichen Sprengstoffgasen liegen die Verhältnisse noch komplizierter als bei dem obigen Gleichgewicht zwischen  $CO$ ,  $H_2$ ,  $CO_2$  u.  $H_2O$ ; es entsteht Methan, und zwar umso mehr, je höher der Druck, u. je mehr H vorhanden ist. Das  $CH_4$  entsteht im wesentlichen bei den hohen Temp., bei denen der Druck sehr groß ist, u. die Geschwindigkeit der Rk.:



wird wegen der raschen Abkühlung und Druckverminderung  $= 0$ ; das einmal gebildete Methan bleibt erhalten und kann sich nicht im umgekehrten Sinne wieder in CO u. H umsetzen. — Zur Berechnung der Explosionstemp. aus der experimentell ermittelten Verbrennungswärme müssen die sekundären Rkk. rückgängig gemacht u. ihre Wärmetönung von  $Q$  in Abzug gebracht werden. Die diesbezüglichen Ausführungen müssen im Original nachgelesen werden.

Die Genauigkeit der gasanalytischen Best. der Explosionsprodd. nach DREHSCHMIDT über Hg genügte nicht, speziell für  $CH_4$  u.  $H_2$ . Die Vf. arbeiteten nach folgendem Verf.: In einem direkt mit der Bombe verbundenen gewogenen Chlorcalciumturm und Kaliapp. wurden zunächst das entstandene  $H_2O$  und die  $CO_2$  absorbiert; der aus CO,  $CH_4$ ,  $H_2$  u.  $N_2$  bestehende Gasrest gelangt dann in einem 25—50 cm langen, schwerschmelzbaren Glasrohr durch erhitztes CuO zur Verbrennung, und die Verbrennungsprodd. werden in  $CaCl_2$  u. KOH absorbiert u. gewogen. Die nach der Verbrennung ermittelte Menge  $CO_2$  gibt die Summe des verbrannten  $CO + CH_4$ , das Gewicht des gebildeten  $H_2O$  setzt sich aus der Verbrennung des freien und des Methanwasserstoffs zusammen. Um die Menge des gebildeten

$\text{CH}_4$  u. damit auch aus der Differenz  $(\text{CO} + \text{CH}_4) - \text{CH}_4$  die Menge des CO festzustellen, wird ein zweiter Schießversuch unter genau den gleichen Bedingungen angestellt u. in einer neuen Analyse das CO des den 1. Kaliapp. verlassenden Gasrestes durch Kupferchlorür (in 3 Bimssteintürmen; Apparatur s. Original) vor dem Eintritt in das Verbrennungsrohr absorbiert. Die nun durch die Verbrennung entstandene  $\text{CO}_2$  entspricht dem  $\text{CH}_4$ , u. durch Subtraktion von dem Gesamtgewicht der  $\text{CO}_2$ , die bei der 1. Best. aus  $\text{CO} + \text{CH}_4$  erhalten wurde, ergibt sich die dem CO entsprechende Menge  $\text{CO}_2$ . — Zur Best. des N wird das Pulver mit CuO gemischt und in einer  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre in der Bombe verschossen. Die schon zum größten Teile aus  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  u. N bestehenden Gase werden über erhitztes CuO geleitet u. vollständig verbrannt; der N wird dann über KOH aufgefangen. (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 4. 281—85. 1/8.; 305—10. 15/8. Charlottenburg. Lab. der Militärtechn. Akad.) HÖHN.

**Hermann Schelenz**, *Felssprengen mittels Feuer und Essig bei den Alten*. Vf. diskutiert die von manchen Kommentatoren als Irrtum aufgefaßte Stelle aus Livius, wonach HANNIBAL bei seinem Alpenübergang hindernde Felsen mittels Feuer und *Essig* beseitigt hätte. Die Zerkleinerung der Felsen erfolgte einerseits durch Abschrecken des erhitzten Gesteines; man verwendete Essig, weil man annahm, daß er „kühlender“ wirke als W. Andererseits war den Alten auch die lösende Wrkg. des Essigs auf gewisse Gesteinsbestandteile (Carbonate), wodurch er beim Eindringen in die entstehenden Ritzen größere Felsstücke zermürben konnte, wohl bekannt. (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 4. 288—91. 1/8. Kassel.) HÖHN.

**Hans Franke**, *Brenzcatechingerbstoffe*. Die Abhandlung ist der Broschüre des Vfs.: „Die pflanzlichen Gerbstoffe“ (Dr. HANS FRANKE, Magdeburg, Rötgerstr. 13, Selbstverlag) entnommen, die bezweckt, dem Lederfabrikanten einen Überblick über die Gerbstoffchemie zu geben u. die Verwertung der durch diese gewonnenen Erkenntnisse in der Lederindustrie zu zeigen. (Collegium 1909. 330—36. 25/9.) RÜHLE.

## Patente.

Kl. 8m. Nr. 213455 vom 25/7. 1906. [9/10. 1909].

(Zus.-Pat. zu Nr. 197892 vom 29/6. 1906.)

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.**, Elberfeld, *Verfahren zum Färben von pflanzlichen Fasern mit Schwefelfarbstoffen*. Statt der nach dem Hauptpatent benutzten Ammoniumsalze werden hier andere Salze, welche Alkali zu binden vermögen, oder SS. der in üblicher Weise mit Hilfe von Schwefelalkalien hergestellten Färbeflotte zugesetzt. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Anwendung von *Katiginindigo* RL extra und B extra.

Kl. 8m. Nr. 214372 vom 20/9. 1907. [11/10. 1909].

**Heinrich Salvaterra**, Wien, *Beschwerungsverfahren für Seide unter Verwendung eines Gemisches von Zinntetrachlorid mit Zinksalzen*. Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß die in üblicher Weise vorbereitete Seide nach der Behandlung mit den Metallsalzlsgg. mit einer Lsg. von *Weinsäure* behandelt wird, worauf die *Fixierung* u. Weiterbehandlung in der bei der Beschwerung mit Zinnsalzen bisher üblichen Weise erfolgt.

Kl. 8n. Nr. 214715 vom 27/3. 1908. [14/10. 1909].

**Badische Anilin- & Soda-Fabrik**, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zum Ätzen von Thioindigo- und Indigofarbstoffen*. Als Ätzmittel kommen *Traubenzucker* oder ähnliche Kohlenhydrate, z. B. *Maltose*, in Ggw. eines Alkalis zur Anwendung. Diese Mittel sind bisher nur zu dem entgegengesetzten Zweck, nämlich zum Fixieren von Küpenfarbstoffen beim Färben oder Drucken, benutzt worden.

Kl. 12a. Nr. 213828 vom 26/3. 1907. [8/10. 1909].

**Richard Goldstein**, Berlin, *Verfahren zur Herstellung stark absorptionsfähiger Kohle aus feinverteilter, noch nicht destillierter, erdiger Braunkohle*. Die Braunkohle wird in inniger Mischung mit geschlämmtem *Kaolin* bei Luftabschluß und nicht zu hoher Temp. der trockenen Dest. unterworfen.

Kl. 12g. Nr. 213709 vom 21/2. 1906. [8/10. 1909].

**Arthur Scherblus**, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Vermeidung des Rückganges von chemischen Umsetzungen zwischen Gasen oder Gasgemischen durch Ausströmenlassen in einen Durchgangsraum geringeren Druckes*. Das Verfahren ist gekennzeichnet durch die Verwendung einer gegebenenfalls gekühlten Ausströmungsdüse von zweckmäßig großer Länge und sich allmählich erweiterndem Querschnitte. Anstatt die Energie dem mit großer Geschwindigkeit austretenden Gase in Form von Wärme zu entziehen, kann man sie auch zum Betriebe einer Gasturbine benutzen.

Kl. 12n. Nr. 214445 vom 30/1. 1907. [9/10. 1909].

(Der diesem Pat. zugrunde liegenden Anmeldung ist die Priorität der norwegischen Patentanmeldung vom 31/1. 1906 gewährt.)

**Kristian Birkeland**, Christiania, *Verfahren zur Erzeugung elektrischer Lichtbögen in einem Magnetfeld*. Das Verfahren zur Erzeugung elektrischer Lichtbögen in einem Magnetfeld, besonders zum Zwecke der Ausführung von Gasreaktionen, bei welcher die Elektrodenlängsachse mit der Längsachse des Magnetfeldes zusammenfällt, ist dadurch gekennzeichnet, daß die Elektroden einen derartigen Mindestabstand besitzen, daß freiwillige Zündung des Flammenbogens nicht mehr erfolgen kann, u. eine schraubenförmig gewundene Lichtbogenflamme entsteht. Wegen ihrer schnell rotierenden oder wirbelnden Bewegung ist die Flamme zur Behandlung von Gasen zwecks *Oxydation* sehr geeignet. Die B. des Bogens kann dadurch herbeigeführt werden, daß eine Elektrode für einen Augenblick der anderen genähert wird. Sobald diese Elektrode wieder entfernt wird, nimmt die Flamme die angegebene Form an u. gerät in eine heftig rotierende Bewegung. In der Patentschrift ist die Behandlung von *Luft* erwähnt. Ferner kann die Einrichtung in der Fernsprechtechnik u. in der Radiotelegraphie Verwendung finden.

Kl. 12i. Nr. 213808 vom 28/4. 1906. [8/10. 1909].

**Johan Jacob Bink**, Kopenhagen, *Vorrichtung zur elektrolytischen Zerlegung von Alkalichloridlösungen unter Verwendung einer bewegten Quecksilberkathode*. Die Vorrichtung zur elektrolytischen Zerlegung von *Alkalichlorid*lsgg. unter Verwendung einer bewegten Quecksilberkathode ist dadurch gekennzeichnet, daß als Kathodenträger ein zweckmäßig vertikal angeordnetes und in bekannter Weise durch Diaphragmen gegen die Anodenfl. geschütztes Metallnetz oder gelochtes Metallblech verwendet wird, welches von dem der doppelseitigen Stromwrkg. ausgesetzten Quecksilber stetig berieselt wird.

Kl. 12o. Nr. 214155 vom 26/9. 1906. [16/10. 1909].

**Sauerstoff- und Stickstoff-Industrie Hansmann & Co., Wien, Verfahren zur Darstellung von Formaldehyd, eventuell neben Methylalkohol und Ameisensäure, aus Methan oder methanhaltigen Gasgemischen durch Oxydation mit Luft oder Sauerstoff.** Bei dem Verf. wird *Borke* der verschiedensten Herkunft in Natur- oder gemahlenem Zustande (*Lohrinde*) und sonstige Bindensubstanzen, wie Bast o. dgl., als *Kontaktmasse* benutzt. Diese Kontaktmassen haben den Vorzug, daß sie bei erheblich niedrigeren Temp. wirken als die bisher bekannten Kontaktkörper. Während man beispielsweise bei körnigem Kupfer eine Temp. von etwa 600° einhält, können nach vorliegendem Verf. zweckmäßig Temp. von 30—50° benutzt werden.

Kl. 12o. Nr. 214252 vom 16/2. 1908. [8/10. 1909].

(Der zugrunde liegenden Anm. ist die Priorität der brit. Anm. vom 7/11. 1907 gewährt.)

**Read Holliday & Sons Ltd., Huddersfield, und Oswald Silberrad, Essex, Engl., Verfahren zur Herstellung von Mellithsäure.** Das Verf. zur Gewinnung von *Mellithsäure* ist dadurch gekennzeichnet, daß man gemahlene *Holzkohle* so lange mit konz. Salpetersäure kocht, bis die entstandene Lsg. eine helle Farbe besitzt, und hierauf den Überschuß der Salpetersäure bei einer 140° nicht übersteigenden Temp. abdampft.

Kl. 12p. Nr. 214376 vom 4/5. 1907. [8/10. 1909].

**Chemische Werke vorm. Dr. Heinrich Byk, Charlottenburg, Verfahren zur Darstellung einer in Wasser leicht löslichen Doppelverbindung aus Theophyllin und Piperazin.** Zur Darst. der *Theophyllin-piperazindoppelverb.* läßt man die Komponenten unverd. oder in einem Lösungsmittel aufeinander einwirken. Durch Abdunsten, am besten im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur, erhält man die Verb. in fester Form. Sie ist rein weiß, hat keinen scharfen F., da sie beim Erhitzen dissoziiert. Sie reagiert alkalisch u. löst sich leicht in W., schwerer in A. Durch SS., auch schon durch Kohlensäure, wird sie unter Abspaltung von *Theophyllin* zerlegt.

Kl. 12p. Nr. 214559 vom 29/11. 1907. [13/10. 1909].

**Valentiner & Schwarz, Leipzig-Plagwitz, Verfahren zur Darstellung einer geschwefelten Verbindung des Chinins.** Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß man freies *Chinin* bei Temp., die wesentlich unter seinem F. liegen, mit *Schwefel* zusammenschmilzt. Bei 142—145° erhält man eine *Monothioverb.*,  $C_{20}H_{24}N_2OS$ ; sie ist gelblich, färbt sich bei 120° unter Sintern bräunlich und schm. bei 135° zu einer durchscheinenden dunkelbraunen Fl. Sie ist zum Teil l. in Ä.-A., unl. in Ä., ll. in A., wl. in k. und h. Bzl., wl. in Chl. und in Aceton. — Die Salze mit anorganischen und organischen SS. krystallisieren schwer. Die Thioverb. soll in der Pharmazie und Kosmetik Verwendung finden.

Kl. 12p. Nr. 214716 vom 15/7. 1908. [16/10. 1909].

**Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Darstellung von 1-p-Dialkylaminophenyl-2,4-dimethyl-3-oxymethyl-5-pyrazolonen.** Es wurde gefunden, daß man durch Einw. alkylierender Mittel auf *1-p-Aminophenyl-2,4-dimethyl-3-oxymethyl-5-pyrazolon* Dialkylderivate, nämlich *1-p-Dialkylaminophenyl-2,4-dimethyl-3-oxymethyl-5-pyrazolone*, darstellen kann, die sich durch eine hervorragend antipyretische Wrkg. als therapeutisch wertvolle Verb. erwiesen haben. Die Überführung der primären Base in eine tertiäre kann beispielsweise durch Methylierung erfolgen, also etwa dadurch, daß man mit Methylalkohol und Jod-

methyl oder ihren Ersatzmitteln erhitzt, oder indem man die bei zu weit gegangener Methylierung entstehende Ammoniumbase entmethyliert. *1-p-Aminophenyl-2,4-dimethyl-3-oxymethyl-5-pyrazolon* kann man aus *1-p-Nitrophenyl-2,3,4-trimethyl-5-pyrazolon* herstellen. Man erhält dieses, wenn man *p-Nitrophenylhydrazin* mit Methylacetessigester zu *1-p-Nitrophenyl-3,4-dimethyl-5-pyrazolon* kondensiert. Letzteres, sowie auch das von MICHAELIS, VOSS und GREISS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34**. 1302) dargestellte *1-p-Nitrophenyl-3,4-dimethyl-5-chlorpyrazol* liefert durch Methylieren das *1-p-Nitrophenyl-2,3,4-trimethyl-5-pyrazolon* (*p-Nitro-4-methylantipyryn*), gelbe Blättchen (aus Bzl.), F. 132°. Läßt man hierauf Brom und Alkali einwirken, so entsteht *1-p-Nitrophenyl-2,4-dimethyl-3-brommethyl-5-pyrazolon*, gelbe Krystalle (aus Eg.), F. 213—214°. Beim Kochen der Lsg. der 3-Brommethylverb. in Eg. mit Alkaliacetat entsteht der Essigsäureester des *1-p-Nitrophenyl-2,4-dimethyl-3-oxymethyl-5-pyrazolons*, gelbe Krystalle, F. 163—164°. Durch Kochen mit verd. Schwefelsäure wird das Acetat unter B. von *1-p-Nitrophenyl-2,4-dimethyl-3-oxymethyl-5-pyrazolon* verseift, gelbe Krystalle, F. 178—179°. Reduziert man diesen Nitroalkohol oder sein Acetat mittels Zinn und Salzsäure und übersättigt die eingedampfte entzintzte salzsaure Lsg. mit Alkali, so fällt das *1-p-Aminophenyl-2,4-dimethyl-3-oxymethyl-5-pyrazolon* als Krystallmehl aus. Aus h. W. krystallisiert die Base in farblosen Prismen, F. 249°. Das daraus dargestellte *1-p-Dimethylaminophenyl-2,4-dimethyl-3-oxymethyl-5-pyrazolon* bildet ein farbloses Krystallmehl, F. 212—213°, in A. und Chlf. ll., wl. in k. W., in Bzl. und in Essigester; mit Salzsäure entsteht ein ll., sauer reagierendes Dichlorhydrat.

Kl. 12p. Nr. 214717 vom 10/7. 1908. [16/10. 1909].

Friedrich August Volkmar Klopfer, Dresden-Leubnitz, *Verfahren zur Darstellung einer Arsen-Eiweißverbindung*. Das Verf. zur Darst. einer Arsen-Eiweißverb. besteht darin, daß man *Arsenrichlorid* auf das im Weizenmehl enthaltene nucleinfreie *Pflanzeneiweiß* in Ggw. eines Verdünnungsmittels, wie A., bei gewöhnlicher Temp. einwirken läßt. Die so gewonnene *Arseneiweißverb.* ist im Magensaft unl., dagegen in h. W. ll.; es enthält 12,95% N, 1,78% S, 4,72% Cl u. 4,33% As und soll therapeutisch verwendet werden.

Kl. 12q. Nr. 214782 vom 21/2. 1907. [14/10. 1909].

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Cer-Phenolverbindungen*. Das Verf. zur Darst. von *Cer-Phenolverb.* besteht darin, daß man *Cersalze* mit *Phenolen* oder deren Substitutionsprodd. in Umsetzung bringt. Die *Cer-Phenolverb.* zeichnen sich durch große desinfizierende Kraft aus, welche diejenige der Phenole und der bekannten Phenolwismutverb. überwiegt. Die neuen Verb. sind wesentlich weniger toxisch u. weniger reizend als die Phenole selbst. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. von *Cerphenolat* (enthält 31% Cer und ist hellbraun, geruchlos und unl. in W. und anderen Lösungsmitteln) aus *Phenol*, Natronlauge und Ceronitrat, *Cerquajacolat* (rosa, unl. in W., A. u. Ä., wl. in Bzl. u. Toluol) aus *Guajacol*, Natronlauge und Ceronitrat. Die *Cerverb.* aus *Trijod-m-kresol* ist nach dem Trocknen schwach violett, unl. in W., l. in A., Ä. und Chlf. — Die *Cerverb.* aus  $\beta$ -*Naphthol* enthält 30% Cer, ist unl. in W., l. in A., Ä., Bzl. und Chlf.

Kl. 12q. Nr. 214783 vom 1/8. 1908. [14/10. 1909].

A. Gerber, Bonn a/Rh., *Verfahren zur Darstellung von Alkyläthern der aromatischen Reihe*. Es wurde gefunden, daß sich die *Alkylierung* von *Phenolen* und anderen im aromatischen Kern hydroxylierten Verb., z. B. von *Morphin*, vorteilhaft mit Hilfe der neutralen *Ester der schwefeligen S.*, u. zwar zweckmäßig in Ggw.

aliphatischer Alkohole bewirken läßt. Aus *o*-Kresol, Natriummethylat in Methylalkohol und *Dimethylsulfit* gewinnt man *o*-Kresolmethyläther. Aus *Morphin* entsteht analog *Codein*.

**Kl. 12q. Nr. 215339** vom 8/10. 1907. [9/10. 1909].

**Deutsche Gold- & Silber-Scheide-Anstalt vorm. Roebler**, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von Natriumarylimiden*. Natrium wirkt auf Anilin nicht merklich ein, selbst wenn man die beiden Körper beim Kp. des Anilins unter heftigstem Rühren tagelang miteinander in Berührung bringt. Ebenso verhält sich das Natrium anderen Arylaminen, wie z. B. Monomethylanilin und *o*-Toluidin, gegenüber. Es wurde nun gefunden, daß *Natrium* mit den genannten aromatischen Körpern sich glatt unter Wasserstoffentw. umsetzt, wenn man die Rk. in Ggw. geringer Mengen katalytisch wirkender Substanzen, wie Kupfer, Kupferoxyd, Kupfersalzen oder Nickel und Kobalt, deren Oxyde und Salze etc. oder anderen Schwermetallen, bezw. deren Oxyde und Salze vornimmt. Bemerkenswert ist, daß man die Umsetzung schon bei verhältnismäßig niedriger Temp. vornehmen kann; so reagiert Natrium mit *Anilin* schon bei 140° heftig, wenn man einen Katalysator zusetzt. Ferner sind die Natriumverb. von *o*-Toluidin und *Monomethylanilin* angeführt. Die Verb. sind hygroskopisch und stellen feste Körper von muscheligem, glänzendem Bruch dar. Beim Auflösen von W. entsteht Ätznatron und die entsprechende Base. Die Natriumarylimide sollen als Ausgangsmaterial zum Aufbau neuer Körper und als *Kondensationsmittel* verwendet werden.

**Kl. 12r. Nr. 214558** vom 1/3. 1909. [11/10. 1909].

**F. H. Meyer**, Hannover-Hainholz, *Verfahren zur Gewinnung von konzentrierter Calciumacetatlösung und Holzgeist aus den bei der trockenen Destillation des Holzes entstehenden gas- und dampfförmigen Destillationsprodukten*. Die Absorption der *Holzessigdämpfe* wird durch stückförmiges Calciumcarbonat (Kalkstein) in skrubberähnlichen App. bewirkt. Durch die Anwendung von stückigem kohlen-sauren Kalk als Neutralisationsmittel für die *Holzessigdämpfe* an Stelle von Kalkmilch in hoher Schicht gelingt es nicht nur, den Widerstand, welchen das Neutralisationsmittel auf die Verkohlungsapp. ausübt, fast vollständig zu beseitigen, sondern es wird auch vermieden, daß die Phenole und die Holzöle an Kalk gebunden werden und sich so dem essigsäuren Kalk beimischen, denn Phenole sind nicht imstande, die kohlen-sauren Kalk zu zersetzen, und ebenso fehlt diesem die Eigenschaft, die Holzöle emulsionsartig zu binden.

**Kl. 17g. Nr. 214264** vom 7/11. 1908. [9/10. 1909].

**Friedrich Schmidt**, Wilmersdorf b. Berlin, *Verfahren und Vorrichtung zur Beseitigung von gasigen Verunreinigungen in tiefsiedenden Gasgemischen*. Das Verf. zur Beseitigung von gasigen Verunreinigungen in tiefsd. Mischgasen, deren Spuren sich infolge des Lösungsdruckes sonst nicht völlig beseitigen lassen, besonders der *Kohlensäure* aus atmosphärischer *Luft*, ist dadurch gekennzeichnet, daß man die *Luft* etc. vor der Entspannung verflüssigt und in der hierdurch geschaffenen tiefen Temp. die höhersd. gasförmigen Verunreinigungen ausfriert, so daß diese sich infolge ihres höheren spezifischen Gewichts in dem verflüssigten Mischgas niederschlagen lassen. Zweckmäßig wird die Verflüssigung der vorgekühlten *Luft* vor ihrer Entspannung dadurch bewirkt, daß man sie in ein in der Tieftemperaturzone angeordnetes Absetzgefäß leitet und dieses einem Bade oder einer Bepülung entspannter oder druckentlasteter, verflüssigter, tiefsd. Gase aussetzt. Bei einer Ausführungsform der entsprechenden Vorrichtung ist das Absetzgefäß mit Ab-



leitungen versehen, um die gesammelte, gefrorene Kohlensäure zur Vorkühlung des warmen Frischgases zwecks Ausscheidung von Wasserdampfspuren zu verwenden.

**Kl. 21r. Nr. 215179** vom 11/11. 1908. [11/10. 1909].

**José Azarola**, Bilbao, Spanien, *Verfahren zum Überziehen von Metall- oder Kohlefäden elektrischer Glühlampen mit Metallen oder deren Oxyden*. Das Verf. kennzeichnet sich dadurch, daß die zu überziehenden Fäden in ein Bad gebracht werden, in welchem geeignete Chemikalien aufgelöst sind, daß man in diesem Bade eine dem Kp. der Lsg. nabekommende Temp. unterhält, u. daß man hierbei durch die Fäden einen elektrischen Strom — und zwar zur Vermeidung elektrolytischer Nebenwrkgg., zweckmäßig Wechselstrom — hindurchschickt, um die Fäden auf eine Temp. zu bringen, die etwas über dem zur Zers. der Lsg. erforderlichen Wärme-grad liegt. Dadurch erreicht man, daß sich die Oxyde, bezw. Metalle aus der Lsg. an den durch den Stromdurchfluß erhitzten Fäden niederschlagen und dadurch den gewollten Überzug bilden.

**Kl. 22a. Nr. 214496** vom 30/5. 1908. [8/10. 1909].

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.**, Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von sauren Wollfarbstoffen*. Die bekannten primären Disazofarben aus peri-Aminonaphtholsulfosäuren und 2 Mol. Diazoverb. haben bekanntlich den Nachteil, daß sie nicht genügend walk- und waschecht gegen Wolle u. Baumwolle sind. Es wurde gefunden, daß man zu Farbstoffen dieser Klasse, welche diesen Anforderungen genügen, dadurch gelangen kann, daß man als eine der zu kuppelnden Komponenten die Diazoverb. des *o*-, bezw. *p*-Aminophenyläthers oder ihrer Homologen verwendet. Man erhält so Farbstoffe, die Wolle in dunkelblauen, bezw. dunkelgrünen oder schwarzen Nuancen anfärben. Die Nuancen sind direkt walk- u. waschecht gegen Wolle u. Baumwolle. Das Verf. zur Herst. der neuen Körper besteht darin, daß man die peri-Aminonaphtholsulfosäuren wie die *Aminonaphtholdisulfosäure*-(1,8,3,6) oder -(1,8,4,6), oder die *Aminonaphtholsulfosäure*-(1,8,4) in beliebiger Reihenfolge mit 1 Mol. der diazotierten Aminophenyläther oder ihrer Homologen und 1 Mol. einer beliebigen anderen Diazoverb. kuppelt. Die diazotierten Aminophenyläther zeigen die bemerkenswerte Eigenschaft, verhältnismäßig schnell u. vollkommen in verd., salzsaurer Lsg. mit den bezeichneten Aminonaphtholmono- oder -disulfosäuren sich zu Zwischenprodd. zu vereinigen. Ebenso gut kuppeln genannte Äther an zweiter Stelle alkal.

**Kl. 22a. Nr. 214497** vom 27/10. 1908. [8/10. 1909].

(Zus.-Pat. zu Nr. 204102 vom 26/4. 1906; frühere Zus.-Patt. Nr. 205661, 205662, 205663, 205664, 205665 und 205666; vgl. C. 1909. I. 967.)

**Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning**, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung gelb- bis blauroter Disazofarbstoffe*. Nach Pat. 205661 (C. 1909. I. 966) lassen sich die Farbstoffe des allgemeinen Typus Diazoverb. *p*-Aminobenzoyl-2,5,7-aminonaphtholsulfosäure weiter mit einem zweiten Molekül *p*-Aminobenzoyl-2,5,7-aminonaphtholsulfosäure kombinieren. Es wurde nun gefunden, daß man die gleichen Farbstoffe erhält, wenn man die oben erwähnten Diazoverbb. zunächst mit *p*-Nitrobenzoyl-2,5,7-aminonaphtholsulfosäure kombiniert und die Nitrogruppe in geeigneter Weise reduziert, z. B. durch Schwefelnatrium.

**Kl. 22a. Nr. 214658** vom 14/7. 1908. [13/10. 1909].

**Gesellschaft für chemische Industrie in Basel**, Basel, *Verfahren zur Darstellung von substantiven Azofarbstoffen*. Das Verf. besteht darin, daß man *p*-Aminophenyl-2-azimino-5-naphthol-7-sulfosäure mit Diazo- oder Tetrazoverbb. kombiniert

und die entstehenden Farbstoffe entweder in Substanz, oder auf der Faser weiterdiazotiert und mit Azokomponenten kuppelt, oder auf die aus diazotierter *p*-Aminophenyl-2-azimino-5-naphthol-7-sulfosäure hergestellten *Monoazofarbstoffe* eine Diazoverb. einwirken läßt. Die als Ausgangsmaterial dienende *p*-Aminophenyl-2-azimino-5-naphthol-7-sulfosäure wird dargestellt aus der durch Kondensation von 2,5,7-Naphthylamin-disulfosäure u. 2,4-Dinitro-1-chlorbenzol erhältlichen *Dinitrophenyl-2-naphthyl-5,7-disulfosäure*, die bei der Reduktion mit Schwefelnatrium und Chlorammonium *p*-Nitro-*o*-aminophenyl-2-naphthylamin-5,7-sulfosäure liefert, deren Dinatriumsalz in rotgefärbten Blättchen krystallisiert. Mit Schwefelsäure und Natriumnitrit entsteht die entsprechende Nitroaziminoverb., die bei der Reduktion mit Eisenspänen *Aminophenyl-2-aziminonaphthalin-5,7-disulfosäure* liefert (graue Nadelchen, glatt zu einer in W. zwl. farblosen Diazoverb.). Die Disulfosäure gibt beim Erhitzen mit Ätzkalilauge im Autoklaven bei 180–190° *p*-Aminophenyl-2-azimino-5-naphthol-7-sulfosäure, graues, krystallinisches, in W. wl. Pulver; liefert mit salpetriger S. eine wl. Diazoverb., die beim Eintragen in Sodalsg. mit sich selber kuppelt unter B. eines wl. bordeauxroten Farbstoffes.

**Kl. 22a. Nr. 214798** vom 3/4. 1908. [14/10. 1909].

(Zus.-Pat. zu Nr. 208968 vom 29/3. 1908; vgl. C. 1909. I. 1623.)

**Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning**, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Entwicklerfarbstoffen*. Die Neuerung besteht darin, daß man diazotierte mononitrobenzoylierte Diamine mit *Nitroarylacidyl-2,5,7-amidonaphtholsulfosäuren* kombiniert und die entstandenen Dinitrofarbstoffe zu den entsprechenden Diaminoprod. reduziert. Diese zeichnen sich nach der Entw. mit  $\beta$ -Naphthol durch Wasch- und Blutechtheit aus. Die Patentschrift enthält ein Beispiel für die Verwendung von *m*-Nitrobenzoyl-2,5,7-aminonaphtholsulfosäure.

**Kl. 22b. Nr. 213500** vom 5/8. 1908. [9/10. 1909].

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.**, Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von roten Küpenfarbstoffen der Anthracenreihe*. Behandelt man *Benzoyl-1,5-diaminoanthrachinon* u. seine Derivate mit konz., bezw. rauchender Schwefelsäure, so wird in den Anthrachinonkern eine Hydroxylgruppe eingeführt, durch welche die genannten Ausgangsmaterialien in Prodd. übergeführt werden, welche sich von den erstgenannten Prodd. in tinktorieller Hinsicht dadurch unterscheiden, daß sie ungebeizte Baumwolle in der Küpe in röteren Tönen anfärben. Das aus *1,5-Dibenzoyldiaminoanthrachinon* durch Einw. von Oleum gewonnene *1,5-Dibenzoyldiamino-8-oxyanthrachinon* löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter, in Oleum von 20% mit grüner Farbe u. färbt ungebeizte Baumwolle rot. Ferner sind in der Patentschrift die Prodd. aus *o,o*-Dichloräbenzoyl-1,5-diaminoanthrachinon u. aus *m,m*-Dinitroäbenzoyl-1,5-diaminoanthrachinon angeführt.

**Kl. 22b. Nr. 213502** vom 19/7. 1908. [13/10. 1909].

(Zus.-Pat. zu Nr. 189938 vom 29/9. 1906; vgl. C. 1907. II. 2009.)

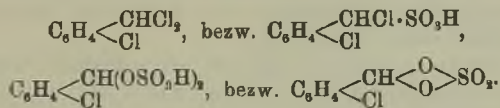
**Anilinfarben- & Extrakt-Fabriken**, vormals **Joh. Rud. Geigy**, Basel, *Verfahren zur Darstellung blauer chromierbarer Säurefarbstoffe der Triphenylmethanreihe*. In der Patentschrift 199 943 (C. 1908. II. 368) (Zusatz zum Patent 189 938) sind beizenfärbende Triphenylmethanfarbstoffe aus diorthosubstituierten Benzaldehyden beschrieben, die wegen ihrer besonderen Schönheit und Echtheit bemerkenswert sind. Die vorliegende Erfindung erweitert die Zahl der aus diorthohalogenierten Benzaldehyden dargestellten Farbstoffe durch die Verwendung einiger neuer *o,o*-Dihalogenbenzaldehyde, die in der Mehrzahl dadurch ausgezeichnet sind, daß sie in beiden *o*-Stellungen verschiedene Halogene, nämlich Chlor und Brom, enthalten.

Von den in der Patentschrift 199 943 beschriebenen Farbstoffen unterscheiden sich die nach vorliegendem Verf. erhaltenen dadurch, daß die chromierten Färbungen der letzteren eine viel grünere Nuance zeigen. Die in Betracht kommenden neuen Aldehyde sind: *o*-Chlor-*o*-brombenzaldehyd, dargestellt aus *o*-Chlor-*o*-bromtoluol nach bekannten Methoden, krystallisiert aus A. in farblosen Spießen, F. 68°. — 4,6-Dibrom-2-chlor-5-aminobenzaldehyd, durch Bromieren des 2-Chlor-5-aminobenzaldehyds in wss. Suspension erhalten, fällt aus der Benzollsg. als krystallinisches, korkfarbiges Pulver aus, F. 124°. — 2,4,6-Tribrom-5-aminobenzaldehyd, dargestellt durch Bromieren des *m*-Aminobenzaldehyds, korkfarbiges, krystallinisches Pulver aus Bzl., F. 136—137°. — 4,6-Dibrom-2-chlor-5-oxylbenzaldehyd, durch Bromieren des 2-Chlor-5-oxylbenzaldehyds in wss. Lsg. erhalten, krystallisiert aus A. in schwach gelblich-braunen Nadeln, F. 116°.

**Kl. 22b. Nr. 213503** vom 25/8. 1908. [14/10. 1909].

(Zus.-Pat. zu Nr. 189 938 vom 29/9. 1906; vgl. C. 1907. II. 2009.)

**Anilinfarben- & Extrakt-Fabriken vorm. Joh. Rud. Geigy, Basel, Verfahren zur Darstellung chromierbarer Säurefarbstoffe der Triphenylmethanreihe.** Es wurde gefunden, daß man in den Verf. des Hauptpat. 189 938 und seiner Zusatzpatente 198 909, 199 943, 199 944 diejenigen aromatischen Aldehyde, welche aus substituierten Toluolen nach der Chlorierungsmethode entstehen, zwecks Kondensation zu Leukokörpern nicht fertig darzustellen braucht, sondern sie im Entstehungszustand, d. h. in Form ihrer acetalartig konstituierten Chloride oder Sulfate in konzentriert schwefelsaurer Lsg. zur Kondensation benutzen kann. Bei der Verwendung der Benzalchloridderivate findet die Kondensation zur Leukoverb. unter Entw. von Salzsäure statt, wenn man die *o*-Oxycarbonsäure von Anfang an zugibt. Man kann aber auch zuerst mit konz. Schwefelsäure das Chlorid in den Schwefelsäureester überführen, letzteren event. nitrieren oder sulfonieren u. dann mit einer *o*-Oxycarbonsäure kondensieren, um zu denselben Leukoverbb. zu gelangen, wie wenn man die entsprechenden, durch Verseifung gewonnenen Aldehyde, bezw. ihre Derivate angewendet hätte. Das vorliegende Verf. überspringt also die Darst. der fertigen Aldehyde und verwendet sie als Chloride, bezw. Sulfate von folgender Formel, z. B. beim *o*-Chlorbenzaldehyd:



Die Patentschrift enthält Beispiele für die Verwendung von 2,6-Dichlorbenzalchlorid (aus 2,6-Dichlortoluol) und von *o*-Chlorbenzalchlorid.

**Kl. 22c. Nr. 214659** vom 15/2. 1907. [11/10. 1909].

(Zus.-Pat. zu Nr. 212 918 vom 22/1. 1907; vgl. C. 1909. II. 946.)

**Farbwerke vorm. L. Durand, Huguenin & Co., Basel, Schweiz, Verfahren zur Darstellung eines dem Pyrogallol entsprechenden Leukogalloycyanins.** Die Abänderung des durch das Patent 212 918 geschützten Verf. besteht darin, daß man an Stelle von gewöhnlichem Leukogalloycyanin bezw. dessen Salzen hier die Salze des gewöhnlichen Galloycyanins z. B. Galloycyaninchlorhydrat mit W., eventuell in Ggw. von Metallchloriden bezw. freier Salzsäure, so lange erhitzt, bis sich eine Probe in konz. Schwefelsäure mit fahl bräunlicher Farbe löst.

**Kl. 39b. Nr. 214398** vom 23/7. 1908. [13/10. 1909].

**Boris Grigorjewitsch Buchstab, Lausanne, Schweiz, Verfahren zur Herstellung einer schwerverbrennlichen, celluloidartigen Masse.** Das Verf. ist dadurch ge-

kennzeichnet, daß man eine Lösung von *Nitrocellulose* mit Luft oder Sauerstoff behandelt und das so erhaltene Prod. nach Zusatz von *Milchsäure* oder deren Salzen, *Strontiumchlorid*, und gegebenenfalls *Ricinusöl* in der üblichen Weise verarbeitet.

Kl. 39 b. Nr. 214399 vom 1/2. 1908. [12/10. 1909].

Arthur Schaar, Hamburg, *Verfahren zur Herstellung einer elastischen Füllmasse für Kraftfahrzeugbereifungen, Fahrradschläuche, Kissen u. dgl.* Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß man Kolloidstoffe vegetabilischer Herkunft z. B. japan. Leim in *Glycerin* löst und der Lsg. *Salicylsäure*, Tannin und *Lysoform* zusetzt.

## Bibliographie.

- Ferrier, O. M. C.**, Etude sur l'attaque du Plomb par les eaux naturelles et sur les divers moyens proposés pour y remédier. Paris 1909. gr. in-8. 104 pg. Mark 4.
- Godfrey, H.**, Elementary Chemistry. London 1909. 8. 470 pg. cloth. Mark 4,80.
- Hassack, K.**, Physikalische und mikroskopische Warenprüfungen. Leitfaden für die praktischen Übungen im Laboratorium für Warenkunde. 2. Auflage. Wien 1909. gr. 8. 150 SS. mit 152 Figuren. Mark 2.
- Hoffmann, M.**, Mittlere Zusammensetzung der wichtigsten Wirtschafts- u. Handelsdünger. Berlin 1909. 1 Farbendrucktafel in-fol. Mark 2,50.
- Holleman, A. F.**, Lehrbuch der Unorganischen Chemie. Deutsche Ausgabe. 7. Auflage. Leipzig 1909. gr. 8 mit 2 Tafeln u. Figuren. Leinenband. Mark 10.
- Jahrbuch der Chemie.** Bericht über die wichtigsten Fortschritte der reinen und angewandten Chemie. Herausgegeben von **B. Meyer**. Jahrgang 18: 1908. Braunschweig 1909. gr. 8. XII u. 587 SS. Mark 18.  
In Leinenband Mark 19, in Halbfranzband Mark 20.
- Lotrionte, G.**, Lezioni elementari di Chimica generale ed agraria. 5. edizione. Volume II: Chimica agraria. Roma 1909. 12. 490 pg. Mark 4.
- Medri, L.**, Analisi chimiche per gli ingegneri. Milano 1909. 12. 327 pg. Mark 3,20.
- Miethe, A.**, Photographische Aufnahmen vom Ballon aus. Halle 1909. 8. 70 SS. mit 1 kolorierten Tafel. Mark 2,50.
- Molinari, E.**, Chimica generale e applicata all' industria. Volume II: Chimica organica. Parte 2. Milano 1909. 12. pg. XII e. 417—979 c. figure. Mark 10.
- Newell, L. C.**, Course in Inorganic Chemistry. London 1909. 8. cloth. Mark 6,50.
- Oppenheimer, C.**, Die Fermente und ihre Wirkungen. 3., völlig umgearbeitete Auflage. — Spezieller Teil. — Leipzig 1909. gr. 8. XI. u. 491 SS. Mark 16.
- Ostwald, W.**, Einführung in die Chemie. Lehrbuch für höhere Lehranstalten und zum Selbstunterricht. Stuttgart 1909. 8 mit 74 Figuren. Leinenband. Mark 3.
- Pick, W., und Conrad, W.**, Herstellung von hochprozentigem Ferrosilicium im elektrischen Ofen. Halle 1909. gr. 8. 151 SS. mit 26 Figuren. Mark 6,60.
- Platner, W.**, Die Goldindustrie am Witwatersrand in Transvaal. 2. Auflage. Bremen 1909. Lex. 8. 216 SS. mit 1 farbigen Karte, 15 Tafeln u. 110 Figuren. Mark 12.
- Remsen, I.**, Introduction to the Study of Chemistry. 8. edition. New-York 1909. 8. with figures. cloth. Mark 6.
- Roehussen, F.**, Ätherische Öle u. Riechstoffe. Leipzig 1909. 12. 190 SS. Geb. Mark 0,80.