

Chemisches Zentralblatt.

1909 Band II.

Nr. 18.

3. November.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Mitteilung des AEF (Ausschuß für Einheiten und Formelgrößen). Der Ausschuß stellt 2 tabellarisch geordnete Entwürfe zur Diskussion. Der erste enthält Abkürzungen und Definitionen von Wechselstromgrößen, der zweite Abkürzungen für chemische und physikalisch-chemische Bezeichnungen. Diese 2. Tabelle lautet folgendermaßen:

Größe:	Zeichen:	Größe:	Zeichen:
Länge	l	Temperatur vom Eispunkt aus	t
Masse	m	Wärmemenge	Q
Zeit	t	Spez. Wärme	c
Halbmesser	r	„ „ bei konst. Druck	c_p
Durchmesser	d	„ „ „ „ Volum.	c_v
Wellenlänge	λ	Wärmeausdehnungskoeffizient	α
Körperinhalt, Volumen	V	Gaskonstante (auf Molekulargewicht bezogen)	R
Winkel, Bogen	$\alpha, \beta \dots$	Magnetisierungsstärke	\mathfrak{H}
Voreilwinkel, Phasenverschiebung	φ	Stärke des magnetischen Feldes	\mathfrak{H}
Geschwindigkeit	v	Magnetische Dichte (Induktion)	\mathfrak{B}
Fallbeschleunigung	g	Magnetische Durchlässigkeit (Permeabilität)	μ
Winkelgeschwindigkeit	ω	Magnetische Aufnahmefähigkeit (Suszeptibilität)	κ
Umlaufzahl, Drehzahl (Zahl der Umdrehungen in der Zeiteinheit)	n	Elektromotorische Kraft	E
Arbeit, mechan. u. elektrische	A	Stromstärke	J
Wirkungsgrad	η	Elektrizitätsmenge	Q
Druck (Kraft durch Fläche)	p	Induktivität (Selbstinduktionskoeffizient)	L
Elastizitätsmodul	E	Elektrische Kapazität	C
Temperatur, absolute	T		

Ein etwaiger Einspruch soll bis Mitte Januar 1910 eingereicht werden (Adr.: Berlin C, Monbijouplatz 3). (Ztschr. f. Elektrochem. 15. 757—60. 1/10.; Journ. f. Gasbeleuchtung 52. 105.) SACKUR.

I. Traube, *Die Quadratwurzel der Atomgewichte*. Nach BRAGG ist die Bremswrgk., die Atome u. Moleküle von Gasen u. Metallen auf die α -Strahlen ausüben, der Quadratwurzel der Atomgeww. der Metalle, bezw. der Summe der Quadratwurzeln der Atomgeww., welche das Mol.-Gew. der Gase zusammensetzen, etwa proportional, ebenso dem Molekularvolumen der Gase u. Dämpfe beim Kp. Berechnet man das Volumen der Atome beim absoluten Nullpunkt, v_0 , so ist diese Größe der Summe der Quadratwurzeln der At.-Geww. angenähert proportional: $v_0 = 2,6 \sqrt{\sum A}$. Nach MARTENS (Verh. d. Dtsch. Phys. Ges. 4. 138. 1902) ist die Quadratwurzel der At.-Geww. die Schwingungsperiode der Atome, die in erster Annäherung dem Volumen proportional ist. Der Vf. zeigt, daß man aus $\sqrt{\sum A}$.

das Volumen bei 0° angenähert berechnen kann: es ist $3,22 \sqrt{\sum A}$. Die Maximalvalenzen der Atomsummen sind im Mittel $= 1.1 \sqrt{\sum A}$. Dabei verwendet der Vf. folgende Zahlen für die *Maximalvalenzen*: O = 4, N = P = 5, S = 6, Cl = 7, F = 4, Br = 10, J = 13, He = 2. Die letzten vier, von den allgerneinen Anschauungen abweichenden Werte werden begründet. — Der Vf. geht zum Schluß auf die Beziehungen zwischen Absorption, Farbe u. $\sqrt{\sum A}$ ein. Auch die Eigenschwingungen der Elemente zeigen periodische Beziehungen. Doch kann der Vf. dem *periodischen System* in seiner üblichen Gestalt nicht zustimmen. (Physikal. Ztschr. 10. 667—70. 1/10. [14/8].)

W. A. ROTH-Greifswald.

Jacques Duclaux, *Einige Punkte der Theorie der Kolloide*. Die Arbeit entzieht sich der auszugsweisen Wiedergabe. Vf. bespricht die Auffassungen über die Natur kolloidaler Lsgg. und bezeichnet als *chemische Theorie der Kolloide* die Annahme, daß das kolloidale Teilchen einem gewöhnlichen Elektrolyten entspricht, u. daß die freien Ionen seiner äußeren Oberfläche ganz die Eigenschaften gewöhnlicher Ionen besitzen. Hieraus läßt sich der osmotische Druck berechnen. Vf. bestimmt experimentell die *Leitfähigkeit* und die *Wanderungsgeschwindigkeit* für eine Anzahl kolloidaler Stoffe und findet in erster Annäherung Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Theorie für den osmotischen Druck. Weiter untersucht Vf. die Bewegung eines kolloidalen Teilchens im elektrischen Feld und beschreibt seine Versuchsanordnung zur direkten Messung des osmotischen Druckes und seiner Abhängigkeit von der Konzentration. Er findet, daß der osmotische Druck eines Kolloids nicht seiner Konzentration proportional ist, sondern sich schneller als diese ändert. Schließlich erörtert Vf. die kinetische Theorie der Kolloide, die Theorie des osmotischen Druckes und die Beziehungen zwischen diesem u. der Leitfähigkeit, die gleichfalls schneller wächst, wie die Konzentration. Vgl. auch C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 714; C. 1909. I. 1635. (Journ. de Chim. physique 7. 405—46. 1/10. [Mai] Paris. Inst. PASTEUR.)

LÖB.

Jean Ferrin, *Die Brownsche Bewegung der Rotation*. Vf. findet die kinetisch begründete Formel von EINSTEIN (Ann. der Physik [4] 19. 371) über die Rotation runder Körperchen in Fl. von bekannter Viscosität bei einer *Mastixsuspension* in 27% ig. Harnstofflsg., in der die Rotationsbewegung in einer bestimmten Schicht gut zu beobachten ist, bestätigt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 549—51. [27/9.*].)

LÖB.

Wilhelm Biltz und **Arved v. Vegesack**, *Osmotische Beobachtungen an Kolloiden*. Einleitend geben Vff. eine zusammenfassende Darst. der bisherigen osmotischen Druckmessungen an Kolloiden und eine Beschreibung ihres *Osmometers*. Als Membran diente *Kolloidum*, hergestellt aus reiner Watte (Rezept im Anschluß an LUNGE [Ztschr. f. angew. Ch. 19. 2051; C. 1907. I. 947], BIGELOW [Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 1675; C. 1908. I. 1132], COTTON und MOUTON [Les Ultramicroscopes, Paris 1906, S. 117] s. im Original), mit einem Gerüst in Reagensglasform aus Platindrahtnetz (Maschengröße ca. 0,5 qmm, Höhe 8,5 cm, Weite 2,7 cm) an einem umgebogenen Rande aus massivem Pt, mit dessen Hilfe das Drahtnetz an eine Glashaube befestigt werden konnte, die mit seitlichem Steigrohr und einem zweiten Ansatzrohr [zum Füllen des App. und zur Führung eines elektromagnetischen Rührers (nach KAULENBERG, Journ. of Physical Chem. 10. 141; C. 1906. I. 1772) aus Pt mit einem in Glas eingeschmolzenen oder mit Lack überzogenen Eisenkern] versehen war. Die osmotische Zelle ruhte mit den Schraubenköpfen der Dichtung auf einem mit Lack überzogenen Messingdreifuß innerhalb eines 28 cm hohen, 9 cm weiten Jenaer Becherglases. Die Außenflüssigkeit war mit Paraffinöl (zum

Schutz gegen Staub und Verdunsten) überschichtet. Zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit waren bei den späteren Verss. noch zwei ringförmige Platinelektroden (äußerer Durchmesser 1,9 cm, innerer 0,9 cm) eingebaut, die durch 4 Hartgummistäbchen in konstanter Entfernung (0,7 cm) gehalten wurden.

Vf. untersuchten in ihrem App., dessen Temp. durch einen Thermostaten auf $25 \pm 0,05^\circ$ gehalten wurde, *Benzopurpurin*, *Nachtblau*, *Eisenhydroxyd*, *Wolframsäure*, *Zirkonhydroxyd*, die durch präparative Dialyse von Elektrolyt möglichst befreit waren. Der zuerst beobachtete osmotische Druck des noch elektrolythaltigen Kolloids setzt sich aus dem des freien Elektrolyts und dem der elektrolytbeladenen Kolloidteilchen zusammen. Im Laufe längerer Zeit dialysiert der freie Elektrolyt, und gleichzeitig degeneriert das Kolloid unter Abgabe des absorbierten Elektrolyten, bis schließlich ein osmotischer Druck von nahezu Null und eine im Osmometer und Außenwasser gleiche Leitfähigkeit erreicht wird. Der Gang der Steighöhen spricht für eine innerhalb der frischen Kolloidlagg. anzunehmende absorbierende Kraft. Eine Garantie, daß das Filtrat (nach DUCLAUX) die mit den Kolloidteilchen im Gleichgewicht befindliche intermicellare Fl. vorstellt, besteht nicht. Das Adsorptionsvermögen der Kolloidteilchen wechselt in hohem Maße; es wurden Kolloidlagg. erhalten, die keinerlei Adsorptionsvermögen erkennen ließen und keine merkliche Eigenleitfähigkeit zeigten.

Wss. *Benzopurpurinlagg.* wird durch forcierte Dialyse braunschwarz und (in 1 cm dicker Schicht) undurchsichtig, haftet dann weniger wie vorher am Glase, färbt Baumwolle nur noch schwach. H_2SO_4 fällt purpurbraunen Nd. statt der blauen Farbsäure. Verdünnte Lsgg. sind weniger intensiv als gleichkonz. frische Lsgg. Durch Aufkochen, sowie anscheinend auch durch die mechanische Einw. des Rührers wird der Farbstoff regeneriert, und zwar um so besser, je verdünnter die Lsg. ist. Diese Umwandlung scheint mit einer Veränderung des Kolloidzustandes verbunden zu sein (die Teilchen werden bei der Dialyse gröber). — Ähnlich verändert sich *Nachtblau* durch Dialysieren. Die wss., ursprünglich leuchtend sattblaue Lsg. wird schwarzblau und scheidet beim Kochen einen dunkelblau-roten Nd. ab, während der beim Eindampfen in einer Pt-Schale gewonnene Trockenrückstand sich in h. W. wieder mit der ursprünglichen Farbe löst. — *Wolframsäurekolloid* entspricht nicht der von SABANEJEFF (Ztschr. f. anorg. Ch. 14. 354; C. 97. II. 331) gegebenen Formel $Na_2O \cdot 4WO_3$; Vf. fanden nach 21-tägigem Dialysieren ein Verhältnis $Na_2O : WO_3 = 2 : 11,0$. (WALLACH-Festschrift 152—82. Oktober. Clausthal i. H. Chem. Lab. d. Bergakademie.) GROSCHUFF.

W. C. Mc C. Lewis, *Zur elektrischen Ladung der Silberkolloide*. (Vgl. Philos. Magazine [6] 17. 466; C. 1909. I. 1790.) Die Richtigkeit der Annahme BURTONS (Philos. Magazine [6] 11. 425; 12. 472; C. 1906. I. 1522; II. 1706), daß bei Zusatz von $Al_2(SO_4)_3$ zu Lsgg. kolloider Metalle im isoelektrischen Punkt das ganze in der Lsg. vorhandene Al sich an der Neutralisation der Ladung des Kolloids beteiligt, ist höchst zweifelhaft. Mittels der Formel von STOKES für die Bewegung eines Teilchens in einer zähen Fl. berechnet sich aus den Angaben von BURTON für *kolloides Silber* nur eine Ladung von $6,1 \times 10^{-7}$ elektrostatischen Einheiten (statt $2,8 \times 10^{-2}$). Zur völligen Entladung der Ionen würde es danach nur des 500000. Teiles der zur Lsg. gefügten Al^{+++} -Menge bedürfen. Weiter berechnet Vf. vom Standpunkt der Adsorption, daß die Konzentration des Al^{+++} in der Oberflächenschicht der Ag-Teilchen dann doppelt so groß wie die Al^{+++} -Konzentration der übrigen Lsg. sein müßte, also ähnlich wie Vf. früher für die Adsorption anorganischer Salze an einer Kohlenwasserstoffoberfläche fand. (Vgl. auch ROLLA, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. II. 650; C. 1909. I. 615) Die Ladung eines kolloiden Ag-Teilchens muß annähernd 200 mal so groß wie die eines Al-Ions sein.

Die Hypothese von BILLITZER, daß bei Zugabe eines Elektrolyten die Ionen desselben als Verdichtungskerne wirken, kann dann nicht richtig sein. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 4. 209—11. April. Heidelberg.) GROSCHUFF.

W. C. Mc C. Lewis, *Größe und elektrische Ladung der Ölteilchen in Öl-Wasseremulsionen*. (Vgl. vorst. Ref.) Für die Teilchengröße in Emulsionen scheint ein Grenzwert (kritische Teilchengröße) zu bestehen, der mit dem von DONNAN (Ztschr. f. physik. Ch. 46. 197; C. 1904. I. 491) für feinkörnige heterogene Systeme, die sich bezüglich der Oberflächenspannung im Gleichgewicht befinden, berechneten Wert übereinstimmt: V. HENRI und seine Mitarbeiter fanden für natürliche Emulsionen (z. B. Gummisaft [Latex]) eine Teilchengröße 10^{-5} bis 10^{-4} , Vf. für künstliche *Emulsionen von Mineralöl in Wasser* (reines Mineralöl [D. 0,9], mit W. 48 Stdn. geschüttelt oder 30 Stdn. am Rückflußkühler gekocht; oder alkoh. Lsg. des Öles in W. gegossen) 4×10^5 , von *Anilin in Wasser* (erhalten bei der Dest. im Dampfstrom) 10^{-5} ; Zusatz von Salzen zur Ölemulsion änderte die Teilchengröße nicht wesentlich. Potentialdifferenz zwischen Ölteilchen und Wasser (berechnet nach der Formel von BURTON) 0,05 Volt; elektrische Ladung des Ölteilchens (berechnet nach der Formel von STOKES) $4,4 \times 10^{-7}$. Teilchengröße und elektrische Ladung der Ölteilchen sind also von derselben Größenordnung wie für die kolloiden Metalle von BURTON. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 4. 211—12. April. Liverpool. MUSSPRATT Lab. of Physic. and Electro-Chem. Univ.) GROSCHUFF.

F. Plogmeier, *Über die Bildung fester Oberflächen auf kolloidalen Flüssigkeiten und das lichtelektrische Verhalten derselben*. Wie bei Metallen ist auch bei manchen Lsgg. die Beschaffenheit der Oberfläche von größtem Einfluß auf die lichtelektrische Empfindlichkeit. Bei Lsgg. von Farbstoffen hängt letztere von dem Alter der Oberfläche ab und wächst bis zu einem konstanten Grenzwert, weil sich fester Farbstoff ausscheidet. SCHÜTT hat (Ann. der Physik [4] 13. 712; C. 1904. I. 1121) auch bei der Best. der Zähigkeit von Oberflächen von Eisenacetat- und Albuminlsgg. ein Auftreten von festen Oberflächen beobachtet, deren B. er dem Einfluß der Luft zuschreibt. Der Vf. mißt den zeitlichen Gang der lichtelektrischen Empfindlichkeit von wss. Farbstofflsgg. (*Fuchsin, Methylviolett, Hofmannsviolett, Rhodamin, Eosin und Naphtholgelb*) und findet dasselbe rasche Ansteigen zu einem Grenzwert; die Geschwindigkeit des Anstieges ist von der Konzentration abhängig, der Endwert hingegen nicht. Da in Luft, Kohlensäure und Wasserstoff dieselben Resultate erhalten werden, liegt keine Oxydationserscheinung vor. Verdunstung beschleunigt die B. einer festen Haut; doch bildet sich eine solche auch in feuchter Luft. Alkoh. Lsgg. verhalten sich wie wss. Lsgg. mit frischer Oberfläche, weil erstere kristalloid, letztere kolloidal sind. Danach müßten Elektrolyte die Hautbildung u. die lichtelektrische Empfindlichkeit in wss. Lsgg. erhöhen, u. zwar umso stärker, je mehr zugesetzt wird, während Nichtelektrolyte ohne Einfluß sind. Das findet der Vf. in der Tat.

Anorganische Kolloide, die im festen Zustande den HALLWACHSschen Effekt zeigen, wie Arsen- u. Antimontrisulfid, u. die in kolloidalen wss. Lsgg. bald Hautstückchen bilden, zeigen das Anwachsen der lichtelektrischen Empfindlichkeit un- deutlich. Die lichtelektrische Empfindlichkeit geht also nicht immer mit der Schichtbildung parallel. Vielleicht bildet sich keine zusammenhängende Haut, und sind die festen Teilchen z. T. mit W. bedeckt. Bedeckt man einen festen, sehr lichtempfindlichen Stoff mit W., so sinkt die Empfindlichkeit sofort stark. Der Vf. untersucht PAALSche Metallpräparate. Die Schutzkolloide sind im festen Zustande unempfindlich, während die Metallpräparate im festen Zustande eine beträchtliche Empfindlichkeit aufweisen. Die Verhältnisse bei den wss. Lsgg. der Metallpräparate

sind genau wie bei den Anilinfarbstoffen, nur ist der Anstieg langsamer. Doch auch bei den anorganischen Stoffen läuft Hautbildung und Empfindlichkeit nicht immer parallel. Stets aber ist die B. der Haut an die *kolloidale* Natur der *Lösungen* gebunden. Das Stagnieren der festen kolloidalen Teilchen dürfte mit der Existenz des „toten Raumes“ (LIEBREICH) zusammenhängen. (Verh. d. Dtsch. Phys. Ges. 11. 382—96. 30/9. [10/9.] Münster i. W. Phys. Inst.) W. A. ROTH-Greifswald.

L. Houllévigüe, *Über die Dimensionen der abgeschleuderten Kathodenteilchen.* (Ann. Chim. et Phys. [8] 17. 297—313. — C. 1909. II. 95.) LÖB.

E. M. Wellisch, *Der Durchgang der Elektrizität durch Gasgemische.* (Vgl. Proc. Royal Soc. London Serie A 82. 165; C. 1909. I. 1920.) Wenn ein Gemisch von *Schwefeldioxyd* und *Sauerstoff* durch Röntgenstrahlen *ionisiert* wird, ist anzunehmen, daß die positiven Ionen des ersten Gases die des zweiten am Volumen u. M. übertreffen. Wenn also beide Arten positiver Ionen sich unter dem Einfluß desselben elektrischen Feldes bewegen, müßte man erwarten, daß sie sich mit verschiedener Geschwindigkeit bewegen. Dieselbe Überlegung gilt für die negativen Ionen. Der Vf. untersucht, ob diese Vermutung zutrifft. Benutzt wurde zu diesem Zweck die Methode von LANGEVIN in etwas abgeänderter Form. Die Drucke der Gase wurden so gewählt, daß jede der beiden Komponenten des Gemisches praktisch dieselbe Ionisation durch die X-Strahlen erfuh. Weder für die positiven, noch für die negativen Ionen der beiden Gase ergaben sich verschiedene Beweglichkeiten. Auch bei der Unters. eines Gemisches von *Äthyläther* u. Luft deutete nichts auf eine Differenz der Beweglichkeiten der Ionen beides Zeichens hin. Es werden die möglichen Erklärungen dieser Erscheinungen diskutiert.

Eine Reihe von Verss. bezieht sich auf den Einfluß kleiner Mengen von *Methyljodid*, *Äthylbromid*, *Äthylalkohol* und *Aceton* auf die Beweglichkeit der Ionen in Luft. Die Dämpfe von C_2H_5Br und CH_3J haben wenig Einfluß, während A- und Acetondämpfe eine merkbare Abnahme der Beweglichkeiten der positiven u. negativen Ionen hervorrufen. Aus weiteren Beobachtungen über die Beweglichkeit von CH_3J -Ionen durch Wasserstoff ergibt sich, daß eine Übertragung der Ladung vom CH_3J -Molekül zum H-Molekül stattfinden muß. Ähnliche Resultate ergeben Verss. mit *Tetrachlorkohlenstoff* und *Quecksilbermethyl* in Wasserstoff. Die Ionen aus den großen Molekülen von Dämpfen scheinen in Ggw. von H-Molekülen instabil zu sein, indem sie sofort ihre Ladung an diese abgeben. Der Vf. erörtert den Mechanismus einer solchen möglichen Übertragung positiver Ladungen. Es scheint notwendig zu sein, *positive Einheiten* der *Elektrizität* anzunehmen. (Proc. Royal Soc. London Serie A 82. 500—17. 31/7. [17/6.*]; Le Radium 6. 241—45. August. [20/7.*] Cambridge. EMMANUEL Coll.) BUGGE.

Tcheslas Bialobjeski, *Über die Ionisation des Paraffins bei verschiedenen Temperaturen.* (Vgl. S. 1406) Der Vf. hat die Leitfähigkeit von *Paraffin* aus Ozokerit unter dem *Einfluß* von *Ra-Strahlen* bei Temp. von 20—100° untersucht. Das Paraffin, das in festem u. in fl. Zustand bestrahlt wird, befindet sich in einer Porzellanschale zwischen den beiden Platten eines Kondensators. Das Ra-Präparat (1 mg Bromid) ist in einer geschlossenen Kapsel mit Glimmerfenster enthalten, so daß die Wrkg. der α -Strahlen ausgeschlossen wird. Der Abstand der Platten betrug 1 mm u. 1 cm. Mit zunehmender Temp. wächst sowohl die Eigenleitfähigkeit als auch die durch Ionisation hervorgerufene Leitfähigkeit, anfangs langsam, in der Nähe des Schmelzp. schnell, so daß innerhalb 10° beide Ströme 8-mal stärker werden. Dann wird die Steigerung wieder langsamer. Der Quotient aus Eigenleitfähigkeit und Leitfähigkeit bei Bestrahlung bleibt ziemlich konstant für alle Temp. Bei

der Änderung des permanenten Stroms können drei Phasen beobachtet werden. Bis zu 200 Volt: cm gehorcht der Strom dem OHMSchen Gesetz. Dann erfolgt die Steigerung langsamer, und zwischen 900 und 2700 Volt: cm ist kaum eine weitere Zunahme wahrnehmbar. Von da ab erfolgt die Steigerung der Leitfähigkeit rapide. Der durch die Strahlen hervorgerufene Ionisationsstrom, der im Vergleich zum gewöhnlichen Strom groß ist, zeigt die erwähnten Eigentümlichkeiten nicht. Er wächst anfangs proportional der EMK. und nähert sich dann langsam dem Sättigungsstrom. Während die durch die Strahlen im fl. Paraffin erzeugte Ionisation nach einigen Min. verschwindet, bleibt die Leitfähigkeit des festen Dielektrikums mehrere Stdn. bestehen.

Nach einer Methode, die analog der von BÖHM-WENDT u. v. SCHWEIDLER angewandten (vgl. S. 96) ist, wurde die *Beweglichkeit der Ionen im Paraffin* bestimmt. Die Summe der Beweglichkeiten der Ionen beides Zeichens, welche die Eigenleitfähigkeit bewirken, beträgt $5 \cdot 10^{-4} \frac{\text{cm} : \text{sec}}{\text{Volt} : \text{cm}}$ bei 100° u. $3 \cdot 5, 10^{-4}$ bei 80° . Das Verhältnis beider Beweglichkeiten ist annähernd gleich dem Verhältnis der Stromintensitäten. Daraus folgt, daß die Zahl der Ionen bei verschiedenen Temp. konstant bleibt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 279—81. [26/7.*]) BUGGE.

E. Lagrange, *Elektrisches Meßverfahren der radioaktiven Strahlungen*. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1909. 747—59. — C. 1909. II. 891.)
W. A. ROTH-Greifswald.

H. Herchfinkel, *Chemische Wirkungen der Radiumemanation und des ultravioletten Lichtes*. In Ggw. von Radiumemanation bilden sich in der Luft Nebel. Als Kondensationskerne wirken hierbei weder die Moleküle der Emanation, noch die gebildeten Ionen, sondern die Entstehung dieser Zentren hängt zusammen mit chemischen Rkk., die in Ggw. der Emanation stattfinden. Der Vf. hat die hierbei auftretenden Prodd. analysiert. Er findet, daß sich *Kohlenoxyd* aus der Kohlensäure der Luft bildet, daß Stickstoffverbb. entstehen, u. daß in Ggw. von S Spuren von schwefeliger S. u. Schwefelsäure auftreten. Ferner wurden Verss. über die B. von Nebeln ohne Einw. der Emanation angestellt. Es zeigte sich, daß bei der Entstehung von *Chlorwasserstoff* aus den Elementen Nebel sichtbar werden, sobald das Cl mit dem H in Berührung kommt. Schon in Berührung mit *Luft* erzeugt Chlor Nebel. Dasselbe gilt für Rkk. des Cl mit W., *Schwefelsäure* und *Campher*.

Ferner wurde die Zers. der *Kohlensäure* durch *ultraviolettes Licht* (einer Hg-Quarzlampe) studiert. In einem Glasballon mit ca. 80 ccm Kohlensäure hatten sich nach 80 Stdn. Belichtung etwa 260 cmm Kohlenoxyd gebildet; ein nicht bestrahlter Ballon enthielt keine Spur von CO. Das den ultravioletten Strahlen ausgesetzte Hg hatte sich mit einer gelben Schicht von HgO oberflächlich überzogen. Es findet also eine Zers. der CO₂ in CO u. O statt.

Ein anderer Vers. hatte die Zers. der *Kohlensäure* durch *Ra-Emanation* zum Gegenstand. In engen Röhren wurden gleichzeitig CO₂ und Emanation kondensiert und unter Druck eine Zeitlang zusammen gelassen. Nach der Zers. der Emanation wurden die resultierenden Gase analysiert. Es ergab sich, daß außer O Kohlenoxyd in dem Gemisch anwesend war, allerdings nur zu etwa $\frac{1}{100}$ des Betrags der CO₂. (Le Radium 6. 228—30. August. [29/7.*] Paris. Fac. des sciences. Lab. CURIE.)
BUGGE.

August Hagenbach, *Spektroskopische Untersuchungen des Bogens unter vermindertem Druck*. Die Verschiebungen der Linien nach Violett durch Verminderung des Druckes liegen hart an der Grenze des Meßbaren. Der Vf. studiert die von verschiedenen Teilen des Bogens emittierten Spektren. Im Bogen sind nicht nur

die Spektren der Elektroden, sondern auch die der umgebenden Atmosphäre zu erhalten, und zwar stärker als im GEISSLERSchen Rohr (*Gasspektren* im Gleichstrom bei relativ niederen Spannungen). Die verschiedenen Teile des Bogens emittieren ganz verschieden. Der Vf. verwendet hauptsächlich *Kupferelektroden in Luft, Kohlensäure, Leuchtgas und Wasserdampf*. Die Apparatur, die in bezug auf Isolation u. chemische Widerstandsfähigkeit hohen Ansprüchen genügen muß, wird ausführlich beschrieben. Die Drucke, zwischen denen die Verss. ausgeführt werden, sind 1 mm—1 Atmosphäre. Der Temperaturunterschied zwischen beiden Elektroden steigt mit abnehmendem *Druck*. Bei abnehmendem Druck differenziert sich der Bogen immer mehr: am negativen Pol ein helleuchtendes Büschel, das ein fast reines Ca-Spektrum zeigt, am positiven ein leuchtender Überzug (umso dichter, je tiefer der Druck), der in Luft das Stickstoffspektrum gibt, dazwischen eine schwach leuchtende Hülle mit gemischtem Spektrum. Mit zunehmender Stromstärke u. zunehmendem Drucke wächst das Metallbüschel. Cyan- und Wasserdampfbanden werden stets beobachtet; im äußersten Ultraviolett ist der Grund mit Stickstoffbanden (dritte Gruppe) bedeckt. Sobald der Bogen stabil wird, treten am positiven Pol die erste u. zweite Gruppe der positiven Stickstoffbanden auf, so daß von 10 cm Druck an abwärts sämtliche sichtbare Banden des positiven Stickstoffs deutlich vorhanden sind. Gegen das Spektrum einer Stickstoffvakuumpöhre zeigen sich einige kleine Unterschiede. Die dritte DESLANDRESSche Stickstoffgruppe ist anderen Ursprungs wie die anderen zwei, da sie unter allen Umständen in gleicher Intensität auftritt.

In Kohlensäure brennt der Cu-Bogen fast so gut wie in Luft. Die Verhältnisse ähneln denen in Luft sehr, nur lassen sich nicht so lange Bogen herstellen. Am positiven Pol treten vor allem die Banden des Kohlenoxyds auf; doch sind sie von den in GEISSLERSchen Röhren zu beobachtenden etwas verschieden. Auch in CO₂ ist Cyan u. Wasserdampf an beiden Polen bei allen Drucken sichtbar. Wasserstoff ist durch 3 starke Linien vertreten. Der Hauptunterschied der Emission an den beiden Polen bei vermindertem Druck ist am positiven Pol das Kohlenoxydspektrum und am negativen das SWANSche Spektrum; bei passendem Druck treten beide ganz getrennt auf.

In Leuchtgas u. namentlich in Wasserdampf brennt der Bogen schlecht. In Leuchtgas ist er nur stabil, wenn die Elektroden kalt sind, im Gegensatz zu Luft und Kohlensäure. Die positive Elektrode bedeckt sich mit Kohlenstoff.

In allen Spektren findet also ein Gleichgewicht zwischen der Leitung der Elektrodensubstanz u. der der Atmosphäre statt. Mit abnehmendem Drucke überwiegt die Glimmentladung. Um Gasspektren von großer Intensität zu erhalten, empfehlen sich die Bogen bei vermindertem Drucke, weil man mit weit stärkeren Strömen arbeiten kann, als bei der Benutzung von GEISSLERSchen Röhren. (Der Vf. hat neue Banden beobachtet; ihre Zahl wird sich bei weiteren Verss. noch vermehren.) (Physikal. Ztschr. 10. 649—57. 1/10. [19/8.] Basel. Physik. Inst.)

W. A. ROTH-Greifswald.

B. Rossi, *Der Einfluß von Druck auf die Bandenspektren der Fluoride der Erdalkalimetalle*. Die untersuchten Fluoride wurden in den positiven Kohlenstift der Bogenlampe gelegt. Für die Messungen wurde ein ROWLAND-Konkavgitter verwendet. Die Beobachtungen erstrecken sich auf die Spektren erster u. zweiter Ordnung. Die drei Banden, $\lambda \lambda$ 6036,96, 6050,81, 6064,49 des *Calciumfluoridspektrums* werden durch Druck nach Rot zu verschoben. Die mittlere Verschiebung beträgt für 3 Banden pro Atmosphäre 0,0105, 0,0078, 0,0103 Å.E. Die entsprechenden Werte für die Verschiebung der *Strontiumfluorid*-Banden, $\lambda \lambda$ 6511,84, 6527,39, 6632,43, 6655,40, betragen 0,0112, 0,0079, 0,0077, 0,0068 Å.E. Für die Banden $\lambda \lambda$ 4950,85, 4992,23, 5000,71 des Spektrums von *Bariumfluorid* erhält man als mitt-

lere Verschiebungen pro Atmosphäre 0,009, 0,015, 0,010 A. E. Diese Werte werden verglichen mit den Angaben DUFOURS über die magnetische Zerlegung derselben Banden. Es zeigt sich zwar, daß die Banden, welche den ZEEMAN-Effekt zeigen, auch durch Druck verschoben werden; aber zwischen der Intensität beider Erscheinungen scheinen irgendwelche einfache Beziehungen nicht zu bestehen. Z. B. ist beim CaF_2 die Verschiebung durch Druck proportional der magnetischen Zerlegung, beim BaF_2 dagegen ist die Druckverschiebung um so kleiner, je größer der ZEEMAN-Effekt ist. — Die Verschiebungen durch Druck, die man bei Bandenspektren beobachtet, sind von derselben Größenordnung wie die für Linienspektren erhaltenen. Die lineare Beziehung zwischen Verschiebung und Druck, die für die letzteren gilt, scheint annähernd auch für Bandenspektren richtig zu sein. (Proc. Royal Soc. London Serie A 82. 518—23. 23/7. [17/6.*] Manchester. Univ. Physical. Lab.)

BUGGE.

Otto Poppenberg, *Berechnung der Explosionstemperatur*. Vf. zeigt, daß die Berechnung der Explosionstemp. aus dem experimentell bestimmten Druck der Pulver- oder Sprengstoffgase mit Hilfe der Gleichung von CLAUDIUS-ABEL oder mittels der kinetischen Gastheorie zu gleichen Schlüssen führt; er gibt die Ableitungen der Formeln u. die sich aus ihnen ergebenden Daten für mehrere Sprengstoffe. (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 4. 367—70. 1/10.) LÖB.

Anorganische Chemie.

Sir William Ramsay und Francis L. Usher, *Über die Einwirkung der Radiumemanation auf die Elemente der Kohlenstoffgruppe*. (Vgl. RAMSAY, S. 326.) Die Ergebnisse der Verss., über die schon früher referiert worden ist, werden tabellarisch zusammengestellt. Rechnet man die Werte der bei der Zers. der studierten Elemente gefundenen CO - und CO_2 -Volumina auf Kohlenstoff um, so erhält man folgende Resultate:

Lsg. von	H_2SiF_6	$\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$	$\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$	$\text{Th}(\text{NO}_3)_4$	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$
Kohlenstoff . . .	0,518	0,982	1,071; 0,873	2,93; 0,968	0,102 mg

In dieser Tabelle sind die Kohlenstoffwerte diejenigen Mengen C, die von 1 cmm Emanation herrühren. Es liefern also alle Elemente der Kohlenstoffgruppe (*Silicium, Titan, Zirkon, Thor* u. *Blei*) unter der Einw. der *Emanation Kohlenstoffverbb.* (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 2930—31. 25/9. [21/7.] London. Univ. Coll.)

BUGGE.

Sir William Ramsay, *Entstehung von Kohlendioxyd aus Lösungen von Verbindungen von Silicium, Zirkon, Wismut und Thor*. (Vgl. vorst. Ref.) Auszug aus dem Vortrag über „Elemente und Elektronen“, vgl. S. 326. (Amer. Chem. Journ. 42. 150—58. August.)

BUGGE.

John Norman Pring und William Fielding, *Darstellung einiger schwer schmelzbarer Metalle aus ihren Chloriden bei hohen Temperaturen*. Zur Unters. der Einw. von Kohle auf einige Metallchloride wurde ein Kohlestab in einem Glasgefäß elektrisch erhitzt und das Gefäß mit den Dämpfen der betreffenden Chloride allein oder in Mischung mit H angefüllt. Die Zers. des *Bortrichlorids*, mit H gemischt, beginnt bei 1500° unter Abscheidung von freiem Bor; bei 1450° beginnt die B. von *Borcarbid*, das sich als glatter Überzug auf dem Stab absetzt; mit steigender Temp. nimmt die Geschwindigkeit der B. zu, so daß bei 2150° das Carbid in kristallinen Massen aus dem Stab herauswächst; bei 2200° setzt sich Borcarbid

neben freiem Bor an den gekühlten Trägern des Stabes rußähnlich ab. Diese Verteilung des Borcarbids kann nicht durch eine einfache Verflüchtigung erklärt werden, da Borcarbid bei 2800° noch völlig beständig ist. Gleichzeitig wurde beobachtet, daß Bor oberhalb 2000° Kohle katalytisch in Graphit umzuwandeln scheint. *Siliciumtetrachlorid* wird nur in Ggw. von H zers.; man erhält bei 1700° eine dünne Schicht *Siliciumcarbid*, auf der sich harte Krystalle von *Silicium* absetzen; bei 1925° entsteht nur Carbid; in Ggw. von Benzoldampf bildet sich C-haltiges Carbid. *Wolframhexachlorid* und *Molybdänteira-* u. *-pentachlorid* wurden zur Verflüchtigung in einem Graphitschiffchen in die Nähe des Kohlestabes gebracht; bei diesen Verss. wurde das Glasgefäß evakuiert. *Wolfram* entsteht aus dem Chlorid bei 1000–1500°, *Molybdän* unterhalb 1300°; oberhalb dieser Temp. entstehen *Wolframcarbid*, bezw. *Molybdän-carbid*. *Chromoxychlorid* gibt keine wahrnehmbare Abscheidung von Metall; in Ggw. von H wird es in Chromchlorid verwandelt. Während dieser Rk. wird der Kohlestab stark angegriffen, doch ließ sich kein deutlicher Überzug an Metall oder Carbid erhalten. — Die in den verschiedenen Verss. erhaltenen, mit Metall überzogenen Kohlestäbe wurden photometrisch untersucht. (Journ. Chem. Soc. London 95. 1497–1506. Sept. Manchester. Univ. Elektrochem. Lab.)

FRANZ.

F. Wenzel, *Zur Spaltung des Ytterbiums*. Vf. bestreitet die URBAIN von der Internationalen Atomgewichtskommission (Ztschr. f. anorg. Ch. 61. 150; C. 1909. I. 489) zuerkannte Priorität bezüglich der Spaltung des alten Ytterbiums in Lutetium und Neoytterbium zugunsten AUER VON WELSBACHS, indem er auf verschiedene Veröffentlichungen des letzteren hinweist, die früher erschienen sind als diejenigen URBAINS. Insbesondere hat AUER VON WELSBACH schon am 30. März 1905 der Wiener Akademie einen Bericht (Anz. Akad. Wiss. Wien 1905. 122) vorgelegt und bei seinen Untersuchungen schon früher weitergehende Ergebnisse erzielt als URBAIN. (Ztschr. f. anorg. Ch. 64. 119–20. 22/9. [26/6.] Wien. I. Chem. Univ.-Lab.)

HAHN.

R. Weinland und P. Dinkelacker, *Über Salze einer Hexaacetato(formiato)-trichrombase. II.* (I. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3236; C. 1908. II. 1235.) Die früher beschriebene grüne, dreisäurige Hexaacetato-trichrombase hat sich als identisch erwiesen mit der Base WERNERS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3447; C. 1908. II. 1670). Zwar hatte WERNER nur primäre Salze beobachtet, doch geht die Mehrsäurigkeit der Base aus der Zus. vieler Salze hervor; z. B. sind Dichromacetat, Chromacetat und Chloridchromat tertiäre, Chloridacetat, Nitratacetate u. Diacetat sekundäre Salze. Außer diesen wurden noch eine Anzahl anderer Salze dargestellt, deren Existenz ihre Mehrsäurigkeit u. ihre Fähigkeit zur B. verschiedenster Salze dartut. Bezüglich der B. der Base ließ sich feststellen, daß sie auch beim Kochen von grünem oder violetter Chromchloridhydrat und von violetter Chromnitrat mit Eg. entsteht. — Über die zum Kation der Salze zu rechnenden Wassermoleküle war früher angegeben worden, daß dies bei den *Chromatacetat*en 1 Mol. sei, da dieses beim Trocknen der Salze über H_2SO_4 im Vakuum zurückbleibe; eine erneute Unters. hat ergeben, daß sich dabei Essigsäure verflüchtigt. Das getrocknete Salz enthält weniger Essigsäure, und zwar etwa gerade soviel, als 1 Mol. W. entspricht; es müssen also beide Wassermoleküle zum Kation gerechnet werden. Auch bei dem 4 Mol. W. enthaltenden tertiären Chloridchromat bleiben ziemlich genau 2 Mol. zurück.

Unter der einstweiligen Annahme, daß die sekundären und primären Salze Hydroxosalze sind, wurden die Salze so formuliert, daß man bei den tertiären 2 Mol. W. in das Kation schrieb, bei den sekundären 1 Mol. W. u. eine OH-Gruppe

und bei den primären beide OH-Gruppen. — Die freie Base wurde durch Einw. von Ag_2O auf die konz. Lsg. des Chlorids dargestellt. Zunächst reagiert die vom AgCl abfiltrierte Fl. alkal., wird aber nach einigen Stdn. sauer, riecht dann schwach nach Essigsäure und wird schließlich teilweise violett; über H_2SO_4 trocknet sie ein, ohne zu krystallisieren. Diese Umwandlung der grünen Base in eine violette beobachtet man auch, wenn man die wss. Lsg. eines der Acetate auf dem Wasserbade verdampft, in viel W. löst und Eindampfen und Lösen mehrmals wiederholt. Bei jedesmaligem Eindampfen verflüchtigt sich Essigsäure. Die schließlich erhaltene violette Lsg. enthält das Chrom noch in einem Zustande, daß es durch NH_3 nicht sogleich gefällt wird. — Von der grünen *Hexaformiatodioltrichrombase* (WERNER, l. c.) existieren gleichfalls sekundäre und tertiäre Salze. Es ließ sich ein tertiäres Formiat auf dieselbe Weise wie das tertiäre Acetat herstellen; dieses ist bis auf das W. koordinationspolymer mit dem Triformiat der Hexaquobase WERNERS.

Salze der Acetatbase. *Dichromatacetat* (I.), Darst. wie früher. Reine Chromsäure wirkt auf reinen Eg. auch beim Kochen nicht ein; bei der ersten Darst. der Salze war gewöhnlicher Eg. benutzt worden. Für die Bestimmung der Essigsäure und des Chroms geben Vf. eine besondere, rasch zum Ziel führende Vorschrift. Man behandelt mit $\frac{1}{5}$ -n. NaOH und 2%ig. H_2O_2 -Lsg. und titriert mit HCl zurück; die Best. des Gesamtchroms geschieht durch Zusatz von KJ + verd. HCl und Titration mit Thioisulfat. Bei der Methode betragen die Schwankungen bis 2% Essigsäure; da aber die Salze 40—70% davon enthalten, so ist die Genauigkeit zur Entscheidung der Frage nach dem Essigsäuregehalt der Salze ausreichend. — *Sesquichromacetat* (II.); man trägt Dichromatacetat in W. so lange portionsweise ein, wie Lsg. erfolgt; bald krystallisiert dann das dunkelolivengrüne Salz. — Liefert beim Umkrystallisieren aus W. das *Chromatacetat* (III.); zur Darst. aus Dichromatacetat läßt man dessen wss. Lsg. über H_2SO_4 krystallisieren; man erhält es auch aus 1 Mol. Dichromatacetat und 1 Mol. Bleiacetat in konz. wss. Lsg.

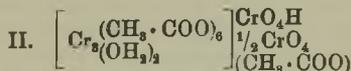
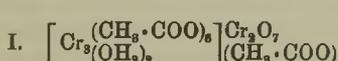
Semichromatacetat (IV.), man fügt zu einer konz., wss. Lsg. des Dichromatacetats Bleiacetat, filtriert und läßt über H_2SO_4 verdunsten; dunkelschwarzgrüne, fast stets aggregierte Säulen aus W., sll. in W.; die wss. Lsg. reagiert ganz schwach sauer. — *Chloridchromat* (V.) (l. c.); man erhitzt Chromihydroxyd mit Eg. + HCl, löst das entstandene Chlorid in wenig W., fügt die berechnete Menge Chromsäure u. dann konz. HCl hinzu; das Salz ist aus W. unzers. umkrystallisierbar; verliert über H_2SO_4 im Vakuum 2 Mol. W. — *Bromidchromat* (VI.), durch Versetzen der konz. Lsg. des Chromacetats mit etwas mehr als der berechneten Menge HBr von 40% (bei Verwendung von 82%ig. HBr erhält man das Perbromid XV.); ungleich vier- oder sechseitige, dunkelgrüne Blättchen; nicht sehr beständig; riecht etwas nach Brom. — *Chromat* (VII.) durch Umsetzen von primärem Chlorid in konz. Lsg. mit Silberchromat und Lösen von Chromsäure im Filtrat; dunkelschwarzgrüne, gut ausgebildete, teils recht-, teils spitzwinklige, dicke Tafeln. — *Chloroplatinat* (VIII.) (l. c.), wird auch aus stark essigsaurer Lsg. erhalten; verliert im Vakuum über H_2SO_4 nur ganz langsam W. (nach 6 Monaten gewichtskonstant).

Acetate. Versetzt man die h., wss. Lsg. des Dichromatacetats mit Bleiacetat, filtriert, fällt das Pb mit H_2S , filtriert und verdampft, so hinterbleibt ein grünes Pulver, das ziemlich genau die Zus. eines Diacetats hat. — Wenn man dieses Salz in wenig W. löst, und die Lsg. an der Luft verdunsten läßt, so erhält man das *Monoacetat* (IX.); vier- und sechseitige Täfelchen mit 6 Mol. H_2O ; lange Prismen mit 4 Mol. H_2O aus W. + Aceton. — Das l. c. beschriebene Diacetat dürfte ein Gemenge von Mono- und Diacetat sein. — *Diacetat* (X.), durch Stehenlassen der Lsg. des obigen, unreinen Diacetats in 90%ig. Essigsäure an der Luft; sehr kleine, grüne, schlecht begrenzte Blättchen (einzelne zeigen rhombischen Umriß); die wss.

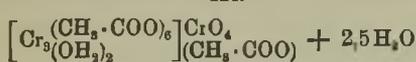
Lsg. reagiert schwach sauer. — *Triacetat* (XI), man löst das unreine Diacetat in wasserfreiem Eg. u. gießt die Lsg. in wasserfreien Ä.; grünliches Pulver. — *Chloridacetat* (XII), man löst das Diacetat in 50%ig. Essigsäure u. gibt konz. HCl hinzu; statt des Diacetats kann man auch das primäre Chlorid (über Dichromacetat oder aus Chromhydroxyd und Eg. + HCl) verwenden; ferner erhält man das Salz aus einer Lsg. des entwässerten Chlorids in Eg.; vier- u. sechsseitige, grüne Blättchen. Aus der wss. Lsg. läßt sich das Salz nicht unverändert zurückgewinnen, sondern man erhält eine *Verb. (?) von 3 Mol. primärem Chlorid mit 1 Mol. Diacetat*; grüne, kurze, prismatische Krystalle mit 29H₂O. Der Verb. liegt dieselbe Base zugrunde wie den anderen Salzen, denn sie liefert dasselbe charakteristische Platinsalz.

Aus einer Lsg. des unreinen Diacetats in verd. HCl erhält man beim Eindunsten über H₂SO₄ das *Chlorid* (XIII.); ebenso scheidet es sich aus einer wss., mit HCl versetzten Lsg. des Chloridacetats aus; ferner bildet es sich beim Kochen von grünem oder violetterm Chromchloridhydrat mit viel Eg. in offenem Gefäß, wenn man die Lsg., sobald durch NH₃ kein Chromhydroxyd mehr gefällt wird, fast bis zur Trockne verdampft und dann mit wenig W. aufnimmt. Das Salz zeigt große Krystallisationskraft; dunkelgrüne, große, dicke, vier- und sechsseitige Prismen; aus W. unzers. umkrystallisierbar. Dieselbe Krystallform und denselben Wassergehalt hat auch das nach WERNER dargestellte Chlorid; beide Salze sind also identisch. — *Bromid* (XIV.), aus dem Diacetat in W. u. HBr; teils rechteckige, dünne, blaßgrüne Blättchen, teils feine Nadeln aus W. WERNER fand nur 6 Mol. H₂O. — *Bromidacetat* (XV.), man löst das Diacetat in wenig Eg. und versetzt mit HBr von 40% im Überschuß; sechsseitige Säulen. — *Perbromid* (XV.), aus Dichromacetat in W. + HBr von 82%; lange, schmale, gerade abgeschnittene Prismen; glänzend grün mit einem Stich ins Gelbgrüne.

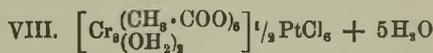
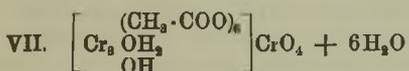
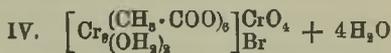
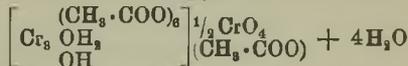
Löst man das Diacetat in wenig W. und versetzt mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure von 70%, so entsteht das *Jodid* (XVII.), flache Prismen; hat nach



III.



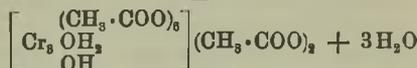
IV.



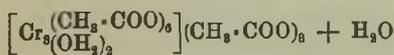
IX.



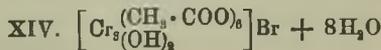
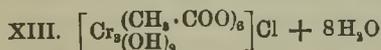
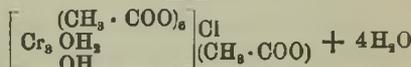
X.

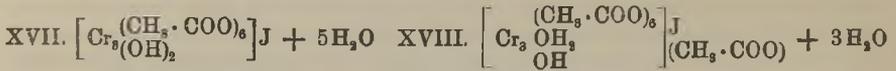
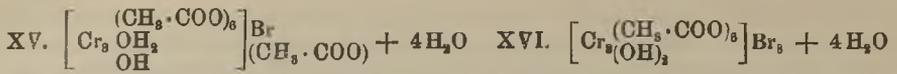


XI.

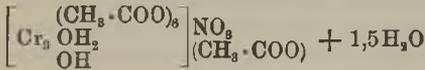


XII.

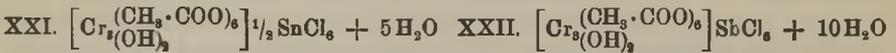
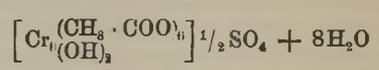




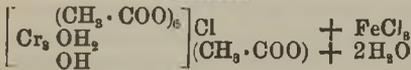
XIX.



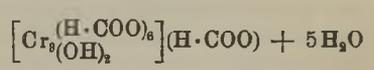
XX.



XXIII.



XXIV.



WERNER 6 Mol. W. — *Jodidacetat* (XVIII.), man löst Diacetat in verd. Eg. u. gibt HJ von 70% hinzu; mehr oder weniger längliche, sechsseitige Täfelchen. — *Nitratacetat* (XIX.), durch Zugabe von HNO₃ zur Lsg. des Diacetats in ca. 50% ig. Essigsäure; durch Umsetzung des Dichromatacetats mit Bleinitrat; beim Erhitzen von violetter Chrominitrat mit Eg.; grüne, längliche, sechsseitige Täfelchen. — *Sulfat* (XX.), durch Lösen des Diacetats in verd. H₂SO₄; teils kleine, dünne Blättchen, teils große, derbe Säulen. — *Chlorostannat* (XXI.), aus Diacetat in konz. HCl + SnCl₄; besitzt gleiche Zus. u. Krystallform wie das Chlorplatinat. — *Hexachloroantimoniat* (XXII.), aus dem Chlorid in verd. HCl durch Hexachlorantimonsäure oder Antimonpentachlorid in HCl; sehr feine, zu Büscheln vereinigte, grüne Nadeln, wl. In stark essigsaurer Lsg. scheiden sich sehr essigsäurereiche Salze aus. — *Eisenchlorid-doppelsalz* (XXIII.), aus Chloridacetat in 40% ig. Essigsäure + Eisenchloridhydrat in konz. HCl; grüne, prismatische, bezw. wetzsteinförmige Krystalle.

Salze der Hexaformiatotrichrombase. Ausgangsmaterial war das *primäre Formiat* (XXIV.); durch Erwärmen von Chromhydroxyd mit Ameisensäure (HÄUSSERMANN); durch Erhitzen von Chromsäure mit wss. Ameisensäure. Wasserfreie *Ameisensäure* wirkt auf Chromsäure nicht oder kaum ein. — *Triformiat* (XXV.), durch Eingießen der Lsg. des wasserfreien, primären Formiats in konz. Ameisensäure in absol. Ä.; grünes Pulver; gibt an feuchter Luft Ameisensäure ab. Die Ameisensäure wird nach demselben Verf. wie Essigsäure bestimmt. — *Chloridchromat* (XXVI.), aus Formiat u. Chromsäure in w., verd. HCl; sehr lange, dünne, mitunter vierseitige, grüne Nadeln. — *Chromat* (XXVII.), durch Lösen des primären Formiats in einer konz. Lsg. von Chromsäure; dunkelolivgrüne Prismen mit Domen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 2997—3018. 25/9. [3/8] Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.)

JOST.

Wolf Johannes Müller und Joh. Koenigsberger, *Zur Passivität des Eisens*. KRASSA hat (S. 584) die Verss. der Vf. als nicht beweiskräftig hingestellt, unter anderem durch den Hinweis, daß die gegen die Oxydtheorie angeführten Gründe einem fremden, d. h. dem optischen Tatsachengebiet entnommen seien. Dagegen führen die Vf. an, daß auch die Oxydtheorie nur dem optischen Gebiet entnommen

ist und auf der Sichtbarkeit des schützenden Oxyds beruht. Auch die Kritik, die KRASSA an den Verss. der Vf. geübt hat, wird in eingehender Erörterung als nicht stichhaltig zurückgewiesen. Vielmehr bleibt das Resultat bestehen, daß bei Eintritt der Passivität keine Verminderung des Reflektionsvermögens zu bemerken ist. (Ztschr. f. Elektrochem. 15. 742—46. 1/10. [11/8.] SACKUR.

W. Stortenbeker, Über Lücken in der Mischungsreihe bei isomorphen Substanzen. II. Zinkfluorsilicat und Zinkfluorstannat. (Vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 43. 629; C. 1903. I. 1389.) Die Fälle, welche GOSSNER (Ztschr. f. Krystallogr. 42. 474; 43. 130; 44. 417; C. 1907. I. 2; II. 118; 1908. I. 1756; Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2373; C. 1907. II. 503) als Beispiele beschränkter Mischbarkeit bei aus wss. Lsg. krystallisierenden isomorphen Substanzen bezeichnete, schließen in einigen Fällen das Vorhandensein von Isodimorphismus nicht aus. Andererseits verlangt die von GOSSNER angewandte RETGERSsche Methode gut entwickelte Krystalle, während die mittleren Krystalle der isomorphen Mischungsreihe sich durch Kleinheit auszeichnen pflegen. Vf. analysierte von einem dieser Beispiele, $ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$ und $ZnSnF_6 \cdot 6H_2O$, die aus der gemischten Lsg. bei 12° hervorgehenden Krystallisationen (bei der Analyse wurde die Tatsache benutzt, daß $ZnSiF_6$ beim Glühen unter Verlust von SiF_4 in ZnO , $ZnSnF_6$ in ein Gemisch von SnO_2 und ZnO übergeht). Eine Lücke war in den D.D. nicht nachweisbar; die Kurve der Abhängigkeit der Zus. der Mischkrystalle von der Zus. der Lsg. hat S-Form, indem im mittleren Teile eine sehr starke Änderung in der Zus. der Krystalle eintritt. Die Krystalle zeigen eine Neigung zur Entmischung, welche bei langsamem Wachsen der Krystalle hervortritt. (Ztschr. f. physik. Ch. 67. 618—26. 24/9. [26/5.] Haag.) GROSCHUFF.

Fr. Heusler, Magnetisierbare Manganlegierungen. (Vgl. HEUSLER u. RICHARZ, Ztschr. f. anorg. Ch. 61. 265; C. 1909. I. 907.) Vf. gibt eine Geschichte der Entdeckung seiner magnetischen Mn-Legierungen u. hebt das in chemischer Hinsicht erreichte Resultat hervor. Daran schließen sich polemische Bemerkungen gegen WEDEKIND (S. 110 u. Ztschr. f. Elektrochem. 11. 850; C. 1906. I. 124) an, bei welchen Vf. die Schlußfolgerung WEDEKINDs, daß der Magnetismus in den Mn-Legierungen eine molekulare Eigenschaft sei, als sein geistiges Eigentum reklamiert. (WALLACH-Festschrift 467—77. Oktober.) GROSCHUFF.

W. Oechsner de Coninck, Einwirkung löslicher Körper auf unlösliche. (Vgl. S. 1125.) Bei mehrwöchentlicher Einw. von Calciumcarbonat auf eine wss. Natriumchlorid-Lsg. findet merkliche Umsetzung statt; in gleicher Weise reagieren mit einander $Ca_3(PO_4)_2$ u. $NaCl$, $CaCO_3$ u. $LiCl$, $Ca_3(PO_4)_2$ u. Uranylsulfat, $CaCO_3$ u. Uranylsulfat, $MgH_2(CO_3)_2$ u. $NaCl$, $MgH_2(CO_3)_2$ u. Uranylsulfat. Mit einer konz. Lsg. von Natriumnitrat reagieren mehr oder weniger rasch die Carbonate des Ag, Ca, Mg, Ba, Sr, Co; basisches Bleicarbonat setzt sich dagegen mit $NaNO_3$ nicht um. Bleiweiß reagiert weder mit $NaNO_3$, noch mit KNO_3 . Bleibromat wird von einer sd. $NaNO_3$ -Lsg. in sehr geringem Maße angegriffen. Amorphes Bleijodid löst sich in einer sd. Lsg. von $NaNO_3$ oder KNO_3 in beträchtlicher Menge u. krystallisiert daraus beim Erkalten in goldgelben Blättchen. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1909. 295—97. 15/4. [6/2.*]. 333—35. 15/5. [6/3.*]. 508—9. 15/6. [3/4.*] Montpellier.) HENLE.

W. Oechsner de Coninck, Einwirkung von Uranylsulfat auf Calciumcarbonat. Der Vf. führte diese Verss. aus, um Kalk l. zu machen, d. h. um $CaCO_3$ in l. Calciumsulfat umzuwandeln. — Ein Gemisch von 1 Tl. Calciumphosphat $Ca_3P_2O_8$ und 1,5 Tln. $(UO_2)SO_4$, 8 Min. auf beginnende Rotglut erhitzt, dann abkühlen ge-

lassen, gibt ein wenig grünes Uranoxyd u. im Filtrat Ca-Fällung mit Ammoniumoxalat. — 1 Tl. *Calciumcarbonat* (pulverisierte Kreide) und 1 Tl. $(\text{UO}_2)_2\text{SO}_4$, auf gleiche Weise behandelt, zeigt im Filtrat Calciumsulfat an durch Fällung mit Ammoniumoxalat oder mit einem Überschuß von absol. A. — Verreibt man in einem Mörser während 3 Min. nach SPRING ein Gemisch aus 2 Tln. pulverisierter Kreide und 1 Tl. $(\text{UO}_2)_2\text{SO}_4$ und das Prod. danach mit W., so zeigt das Filtrat einen bemerkenswerten Gehalt an CaSO_4 . Bedeckt man in einem Kolben ein inniges Gemisch gleicher Teile Kreidepulver und Uranylulfat mit der nötigen Menge W. und läßt 19 Stdn. stehen, so geht in das Filtrat ebenfalls eine erhebliche Menge CaSO_4 . Legt man auf einen Teller Kreidepulver, darauf Krystallkörner von Uranylulfat und bedeckt mit einem Uhrglas, das durch Gewichte beschwert ist, so findet man nach 24 Stdn. im Filtrat ebenfalls CaSO_4 . Die Menge desselben richtet sich nach dem Druck, die Menge des gelösten Kalkes beträgt z. B. bei 500 g Gewicht 25%, bei 200 g 21%, bei 300 g etwa 24%. Ferner erhöht sie sich mit der Temp., z. B. auf 29,3%. Auch in Ggw. von MgO u. ZnCO_3 wird durch Uranylulfat eine mehr oder minder beträchtliche Menge CaSO_4 gebildet. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1909. 838—43. Inst. de chimie générale Montpellier.) BLOCH.

Louis Wertenstein, *Einwirkung der Schwere auf die induzierte Aktivität des Radiums*. Der Vf. sucht zu ermitteln, in welcher Weise die *Schwerkraft* den *aktiven Beschlag*, der sich fallend abscheidet, beeinflusst. Er führt dies so aus, daß er die Differenz der Aktivitäten, die auf beiden Seiten zweier horizontaler Platten sich abscheiden, als Funktion der Zeit bestimmt, die verflossen ist seit dem Augenblick, in welchem die Emanation aufgehört hat zu wirken. Die so erhaltenen Entaktivierungskurven können verglichen werden mit denen einer Mischung von RaB und RaC. Dabei stellt sich heraus, daß die unter dem Einfluß der Schwere abgeschiedene induzierte Aktivität kein RaA enthält. Dies läßt sich erklären durch die Annahme, daß die Zeit, welche die auf der unteren Platte als aktiver Beschlag auftretenden Teilchen zu ihrem Fall brauchen, ausreicht, um das RaA zum Verschwinden zu bringen.

Ferner wurde untersucht, welchen Einfluß die Wrkg. der Schwere auf die Form der Kurven hat, welche die Aktivierung von horizontalen Scheiben als Funktion ihres Abstandes darstellen. Zu diesem Zwecke wurde in einer Glocke eine Reihe von Platten in verschiedenen Abständen angebracht u. Emanation enthaltende, durch Glaswolle filtrierte Luft eingeführt. Nach 24-stdg. Aktivierung wurden die Platten herausgenommen und nacheinander ihre Aktivitäten bestimmt. Es wurden jedesmal 2 Kurven konstruiert: eine für die Aktivität der nach unten gerichteten Flächen, eine andere für die oberen Flächen. Im ersteren Fall kommt der Fall des aktiven Beschlages nicht in Betracht. Die Aktivität der Flächen zeigt dann stets ein Maximum für Abstände von 1—1,5 cm, und nimmt ab, auch wenn der Abstand weiter wächst. Für die nach oben gerichteten Flächen ist bei kleinem Abstand die Aktivität diesem Abstand proportional; sie ist gleich der entsprechenden Aktivität der nach unten gerichteten Fläche. Wenn der Abstand größer ist, beobachtet man, je nach dem Feuchtigkeitsgehalt der Luft in der Glocke, drei verschiedene Fälle. Ist die Luft gesättigt oder enthält sie Wasserdampf, der im Gleichgewicht mit einem Gewicht von gleichen Gewichtsteilen W. u. H_2SO_4 steht, so steigt die Aktivität sehr schnell mit zunehmendem Abstand, ohne daß, für Abstände unter 5 cm, ein Maximum zu beobachten ist. Bei einer Dampfspannung, die einer Mischung gleicher Voll. W. und H_2SO_4 entspricht, strebt die Kurve einem Maximum zu. Wird die zur Variierung des Feuchtigkeitsgehaltes dienende Schwefelsäure auf 60% (Vol.) konzentriert, so beobachtet man bei einem Abstand von ca. 3 cm einen Grenzwert für die Aktivität.

Wenn der Abstand zwischen den Platten einen Wert erreicht, der groß genug ist, daß eine Partikel, welche die ganze Höhe zwischen den Platten durchfällt, während des Falles ihre Aktivität verliert, so nimmt die Aktivierung der nach oben gerichteten Fläche nicht mehr bei wachsendem Abstand zu. Dieser Grenzabstand hängt von der Größe der Partikel ab, und diese wahrscheinlich vom Feuchtigkeitsgehalt der Luft. Kennt man die Grenzwerte des Abstandes, so kann man die Fallgeschwindigkeit der Teilchen u. daraus, nach STOKES, ihren Durchmesser berechnen. Unter Zugrundelegung der Werte 1,5 u. 3 cm ergibt sich für d 105 $\mu\mu$; nimmt man 1,5 und 12 cm an, so erhält man für d den Wert 280 $\mu\mu$. Die Größe der Teilchen erreicht also unter Umständen ultramikroskopische Dimensionen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 268—71. [26/7.*]) BUGGE.

B. Szilard, *Über eine Methode zur Bestimmung der Reichweite der α -Strahlen und über eine Eigentümlichkeit dieser Reichweite*. Gewöhnlich bestimmt man die Reichweite der α -Strahlen, indem man durch Verschieben des aktiven Präparates die Maximalentfernung feststellt, in der die Phosphoreszenzwrkg. noch sichtbar ist. Infolge der ungenügenden Empfindlichkeit des Auges ist aber diese Methode bei schwach aktiven Präparaten kaum anwendbar. Der Vf. hat eine empfindliche Methode ausgearbeitet, die gestattet, auch bei schwacher Strahlung den Bereich der Strahlen zu ermitteln. Man verfährt so, daß man unter einem bestimmten Winkel einen ZnS-Schirm gegenüber einer horizontalen Schicht aktiver Materie aufstellt. Dann hört die Szintillation in einem Punkt des Schirmes auf, der von der aktiven Schicht einen etwas größeren Abstand besitzt, als die Reichweite der Strahlen beträgt. Direkt über dem ZnS-Schirm, der auf dünnem und durchsichtigem Glas präpariert ist, ist eine photographische Platte angebracht, die von den Szintillationen belichtet wird. Man erhält also auf der Platte nach dem Entwickeln einen begrenzten Fleck, dessen äußerstes Ende in seiner Lage bedingt ist durch die Länge des Bereiches und durch den Neigungswinkel des Schirmes. Man findet die Reichweite, wenn man die Länge des Szintillationsbildes (in mm) multipliziert mit dem Sinus des Winkels zwischen Schirm und aktiver Schicht. Die Expositionsdauer betrug 3—4 Tage, der Neigungswinkel des Schirmes variierte von 30—45°. Der so erhaltene Wert für die Reichweite von α -Strahlen aus Polonium war um 2 mm kleiner als der durch die Ionisationsmethode erhaltene. Derselbe Wert wurde erhalten bei der Anwendung von RaD, E und F, d. h. bei Ggw. von β -Strahlen. Daraus folgt, daß die von β -Strahlen verursachte Phosphoreszenz von ZnS gegenüber der Wrkg. der α -Strahlen vernachlässigt werden kann. — Wenn die Platte nicht durch die Phosphoreszenz von ZnS, sondern direkt mit α -Strahlen beeinflusst wurde, konnte nur ein schwacher Eindruck auf der Platte beobachtet werden. Außerdem erhielt man in diesem Fall kein scharf begrenztes Bild. (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 271—73. [26/7.*]) BUGGE.

Siegfried Hilpert und Paul Weiller, *Über Bleisilicate*. (Vgl. HILPERT, Metallurgie 1908. 535.) Das für die Verss. verwendete Bleioxyd enthielt nur geringe Mengen Kohlensäure. Reine Kieselsäure wurde dargestellt aus Sand aus Herzogenrath, der zunächst durch langes Schlämmen mit W. gereinigt, dann gegläht, in k. W. abgeschreckt und pulverisiert wurde. Hierauf digerierte man bis zum Verschwinden der Fe-Bk. mit h., konz. HCl; nach nochmaligem Ausglühen hatte das Prod. 99,9% SiO_2 . — Das Schmelzen bis zu 1000° wurde ausgeführt in einem kleinen Tiegelofen von HERAEUS; über 1000° benutzte man einen horizontalen Platinwiderstandsofen; die Temp. wurde mit einem Platin-Platin-Rhodium-Element gemessen. Für jeden Vers. verwendete man 60 g Substanz, die in einem Platintiegel eingeschmolzen wurden. — Die Resultate der thermischen Analyse sind

im Original in einem Diagramm wiedergegeben. — Als F. des *Bleioxyds* ergab sich 776°. Bei raschem Abkühlen wurde das Bleioxyd oft in großen, grünlichgelben, vollkommen durchsichtigen Blättern erhalten. Nach dem Abkühlen erleidet das geschmolzene Bleioxyd eine mit starker Volumenvermehrung verbundene Umwandlung (SCHENK, RASSBACH), eine Erscheinung, die schon bei geringem SiO_2 -Zusatz verschwindet.

Durch Zusatz von SiO_2 wird der F. des PbO stark erniedrigt, primär kristallisiert PbO , sekundär ein Eutektikum bei 675–685°, dessen Haltezeiten zunehmen, bis die SiO_2 8 Gew.-% = 24 Mol.-% erreicht hat, und die primäre Ausscheidung verschwindet. Auf den Planschliffen läßt sich neben dem gelbgrünen, sehr feinkörnigen Eutektikum das blaugrüne PbO erkennen. — Sobald aber primär Bleisilicat kristallisieren soll, wird das Verhalten der Schmelzen vollkommen anders. Die primäre Ausscheidung verschwindet, das Metasilicat bleibt glasig u. wird mit sinkender Temp. sehr zähflüssig, dadurch verlangsamt sich die Krystallisation des Eutektikums; es findet Unterkühlung statt, und die geringe Wärmetw. vermag nicht mehr die Temp. bis zu der der eutektischen Krystallisation zu steigern. Es erfolgt also ein Sinken der Haltepunkte und zugleich eine Abnahme ihrer Dauer, bis schließlich alles glasig erstarrt. Man muß, um ein richtiges Bild des Schmelzdiagramms zu erhalten, die Abkühlung nach Möglichkeit verlangsamen. Zwar gibt dann die thermische Beobachtung keine Andeutungen mehr über den Krystallisationsvorgang; man kann aber mit dem Auge beobachten, in welchem Zustande sich die Schmelze befindet. Statt der Abkühlung betrachtet man besser das Verhalten der krystallisierten Substanz beim Erhitzen (STOCK).

Bei n. Abkühlung ist schon bei der Schmelze mit 10% SiO_2 eine bedeutende Unterkühlung zu verzeichnen. Hält man jedoch die Temp. einige Zeit konstant, so erstarrt allmählich die ganze M. krystallinisch; nach dem Abkühlen kann man zwei Schichten unterscheiden; die obere ist *Metasilicat*, die untere das Pb -reiche Eutektikum. Das gleiche Verhalten zeigen Schmelzen von der Zus. des *Orthosilicats*, wo bei langsamer Abkühlung ebenfalls die Schichten von Metasilicat u. Eutektikum auftreten; eine Verb. der Zus. $2\text{PbO}\cdot\text{SiO}_2$ existiert demnach nicht. Erhitzt man das Krystallkonglomerat, so schm. bei 670–690° das Eutektikum, und später verflüssigt sich allmählich das Metasilicat. — Durch mehr SiO_2 werden die Schmelzen immer zähflüssiger, und die Menge des Eutektikums nimmt ab; bei 50 Mol.-% SiO_2 verschwindet es ganz, und die Schmelztemp. hat ihr Maximum (770°). Um das Metasilicat vollständig krystallisiert zu erhalten, muß man lange auf 700–740° erhitzen. — Bei Best. der FF. ist darauf zu achten, daß die Substanz nicht überhitzt wird; es scheint möglich zu sein, die Krystalle über ihren eigentlichen F. zu erhitzen. — Im Dünnschliff zeigt sich das Eutektikum als eine Aneinanderlagerung von feinen, strahligen Krystallen, die sicher aus 2 Komponenten bestehen. Das Metasilicat krystallisiert (NACKEN) einheitlich im rhombischen oder monoklinen System.

Durch weiteren Zusatz von SiO_2 (52 Mol.-%) wird die Krystallisationsfähigkeit des Metasilicats noch mehr herabgesetzt. Die Glaszone erstreckt sich bis zu der Zus. $2\text{PbO}\cdot 3\text{SiO}_2$; Dünnsflüssigkeit wird erst über 1000° erzielt; bei $\text{PbO}\cdot 2\text{SiO}_2$ muß man bis 1300–1400° gehen. — Beim Abkühlen zeigen die hochschmelzenden Silicate eine eigentümliche Form der Entglasung; sie werden milchig trübe, emailleähnlich. In einer Schmelze der Zus. $2\text{PbO}\cdot 3\text{SiO}_2$ konnten deutliche Krystalle beobachtet werden, die keinesfalls (NACKEN) Tridymit sind. Es besteht die Wahrscheinlichkeit, daß noch ein saures Silicat existiert. — Die spezifischen Volumina der Pb -Silicate liegen höher, als sie sich aus der Mischungsregel berechnen. Die D. des krystallisierten Metasilicats (6,36) ist höher als die des amorphen (5,93). Bei sehr bleireichen Gläsern liegen die Brechungsexponenten sehr hoch, z. B. findet man

bei der Zus. des Orthosilicats für Na-Licht 2,07. — Die Absorptionsspektren zeigen vollständige Auslöschung im Violett und Ultraviolett. Von Dunkelgelb (Orthosilicat) hellt sich die Farbe mit zunehmendem SiO_2 -Gehalt auf; das Metasilicat ist hellgelb, krystallisiert fast weiß. In der Hitze werden die Silicate dunkelgelb. Alle basischen Schmelzen sind ll in Mineralsäuren und Essigsäure unter Abscheidung von SiO_2 ; zunehmender SiO_2 -Gehalt bedingt größere Beständigkeit; $\text{PbO} \cdot 2\text{SiO}_2$ muß mit HF aufgeschlossen werden. — Wasserstoff beginnt das PbO merkbar bei 240° zu reduzieren, desgl. die Schmelzen bis zum Metasilicat; bei diesem wie bei den saueren Silicaten erfolgt erst oberhalb 300° Rk. Die Zers., welche sich durch Graufärbung zu erkennen gibt, verläuft kontinuierlich bis zum Blei. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 2969—77. 25/9. [30/7.] Charlottenburg. Metallhüttenmänn. Lab. d. Techn. Hochschule.) JOST.

Rudolf Lohnstein, *Beobachtungen über elektrolytische Entstehung von Silber spiegeln*. Legt man an zwei in dest. W. befindliche Ag-Elektroden einige Volt an, so entsteht ein schwacher Strom, der zur B. einer AgOH-Lsg. führt, wobei schließlich an der Oberfläche der Fl. ein glänzendes Ag-Häutchen und mitunter an der Wand in der Nähe der Elektroden ganz kleine Ag-Spiegel gebildet werden. Setzt man dem W. Zucker, Glycerin oder ein wenig Gelatine oder Seignettesalz zu, so tritt eine stärkere Spiegelbildung ein. Bei der Elektrolyse von 2—3 $\frac{0}{10}$ ig. Zuckerlsgg. entstehen die gleichmäßigsten Silberspiegel. Es entsteht dabei eine kolloidale Silberlag. Ganz geringe Mengen ($\frac{1}{100}$ — $\frac{1}{800}$ %) Ammoniak, Kalilauge oder Seignettesalz befördern die Spiegelbildung. Die in der Nähe der Kathode entstehenden Ag-Spiegel sind dicker, die anodischen meist sehr dünn u. durchsichtig. Als Kathode kann auch Pt oder Cu verwendet werden. (Physikal. Ztschr. 10. 672—73. 1/10. [20/7.])

W. A. ROTH-Greifswald.

Guinchant, *Thermische Eigenschaften des Silbernitrats*. Vf. hat früher (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 320; C. 1907. II. 883) die Schmelzwärme von AgNO_3 zu 17,6 Cal. bei 209° bestimmt, woraus für die kryoskopische Konstante folgt: $K = 264$ (vgl. S. 1313.) Für eine Anzahl von in geschmolzenem AgNO_3 löslichen Salzen findet folgende Werte für K und K_0 :

Gelöste Substanz	K , bezw. K_0	Gelöste Substanz	K , bezw. K_0
LiNO_3	$K_0 = 262$	AgJ	$K = 305$
KNO_3	$K_0 = 260$	AgF	$K_0 = 249$
TlNO_3	$K = 260$	AgJO_3	$K_0 = 290$
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	$K_0 = 283$	Ag_2SO_4	$K_0 = 289$
AgCl	$K = 273$		

Die molekulare Gefrierpunktserniedrigung ist also im allgemeinen normal. Weiter untersucht Vf. die deutliche Ausdehnung beim Übergang des rhomboedrischen AgNO_3 in das rhombische AgNO_3 bei 159° . Er findet an geschmolzenem AgNO_3 den Ausdehnungskoeffizienten von 20— 150° zu 77×10^{-6} . Die Kontraktion bei Temperaturerhöhung beträgt bei 159° 0,17%; die Ausdehnung bei Abkühlung 0,22 bis 0,25%. (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 569—71. [4/10.*]) LÖB.

René Dubrisay, *Über die hydrolytische Dissociation des Wismutjodids*. (Forts. von S. 682.) Wismutjodid bildet bei 50° mit W. in 12 Stdn., bei 15° in 3 Tagen einen Gleichgewichtszustand. Der hierbei entstehende Nd. ist ziegelrot, wenn die korrespondierende fl. Phase weniger als 0,002 Gramm-Atome Bi pro l enthält, er ist schwarz, wenn die Konzentration eine höhere ist. Aus den Verss. des Vfs. geht hervor, daß die Erhöhung der Temp. die Dissociation des Wismutjodids vergrößert, und daß es zwei Oxyjodide gibt, ein rotes von der Zus. BiOJ und ein

schwarzes, gegen W. und A. unbeständiges, welches dem Verhältnis $\text{Bi}_2\text{O}_3 : 5\text{HJ}$ entspricht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 451—53. [30/8.*].) DÜSTERBEHN.

Hans Goerges und Arthur Stähler, Über den Verlauf der Reduktion von Titan-tetrachlorid durch Wasserstoff. III. Mitteilung zur Kenntnis des Titans. (II. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 2620; C. 1905. II. 608.) Titan-tetrachlorid, TiCl_4 , aus Titan-carbid oder Ti und Cl; sehr hygroskopische, bei 136°sd. , farblose Fl. Liefert mit H_2 TiCl_3 . — Die Darst. von TiCl_4 erfolgt am besten über das wasserfreie Trichlorid; letzteres erhält man nach EBELMEN (LIEBIGS Ann. 64. 269) in sehr geringer Ausbeute. Vf. versuchten, durch exaktes Studium der Rk. zu einer besseren Darst. zu gelangen. — Vf. beschreiben eingehend an Hand einer Figur die Darst. des reinen TiCl_4 , das unter Luftabschluß in dem mit trockenem H_2 gefüllten App. destilliert wurde. Die verwendete Apparatur dürfte sich allgemein zur Reindarst. stark hygroskopischer Flüssigkeiten eignen. — Eine Vorrichtung, die zum Abwägen des TiCl_4 , wie überhaupt luftempfindlicher Flüssigkeiten, dient, ist gleichfalls abgebildet. — Anfangs stellte man das Titan-trichlorid nach EBELMEN dar. Bei den zahlreichen Analysen wurde das Ti durch Fällung mit NH_3 , Filtrieren der h. Lsg. und Glühen des Nd. als TiO_2 bestimmt; im Filtrat fällte man das Cl als AgCl . — Um den Anteil an TiCl_4 , der bei den Gleichgewichtsverss. unzers. entwich, quantitativ zu bestimmen, wurde das austretende Gemisch von H_2 , TiCl_4 und HCl in 1 $\frac{0}{10}$ ig. NaOH geleitet, in der TiCl_4 in $\text{Ti}(\text{OH})_4$ und HCl zers. wurde. Die Natronlauge absorbierte sowohl diese, wie die ursprünglich vorhandene Salzsäure. Eine quantitative Analyse führte zur Kenntnis der Mengen TiCl_4 und HCl im Gasgemisch; aus dem für HCl gefundenen Wert konnte die gebildete Menge TiCl_4 berechnet werden, da ebensoviel Mole HCl wie TiCl_4 gebildet werden.

Das Glas-, bezw. Porzellanrohr, in dem die Reduktion vorgenommen wurde, befand sich in einem Verbrennungsofen, dessen Temp. etwa $800\text{--}900^\circ$ betrug. Es wurde ein Gasgemisch eingeleitet, welches auf 100 Mole H_2 , etwa 1 Mol TiCl_4 enthielt; die gefundenen Werte (Umsatz) sind tabellarisch zusammengestellt. Während das Gasgemisch beim Eintritt in das glühende Rohr keine sichtbare Veränderung erleidet, scheidet sich am kalten Ende des Rohres TiCl_3 in violetten Krystallen ab. — Um die Reduktion des TiCl_4 exakter verfolgen zu können, bewirkte man sie in einem elektrisch geheizten Porzellanrohr. Bei hoher Temp. greift das Gasgemisch alle in Betracht kommenden Stoffe mehr oder weniger an (auch Platin u. Quarz); jedoch bedeckt sich ein Porzellanrohr allmählich mit einer nichtflüchtigen Ti-Verb., die das Rohr vor weiterem Angriff schützt. Der zur Best. des Gleichgewichtes dienende App. wird gleichfalls mit Hilfe einer Figur erläutert. Die austretenden Gase streichen durch ein mit W. beschicktes Zehnkugelrohr, wo TiCl_4 und HCl quantitativ absorbiert werden. — In der so gewonnenen wss. Lsg. erzeugt NH_3 keinen Nd.; erst durch Zusatz von Ammoniumnitrat oder -sulfat fällt Titanhydroxyd quantitativ aus; die Titansäure muß sich also in der wss. Lsg. in kolloidaler Form befinden. H_2SO_4 erzeugt in der wss. Lsg. einen feinpulverigen Nd. Leitet man mehr TiCl_4 in W., so wird die anfangs klare Lsg. milchig-trübe und zeigt Fluorescenz; die Fl., aus der sich auch bei längerem Stehen nichts absetzt, erscheint in der Durchsicht gelbrot.

Die jeweilige Temp. wurde durch ein Thermolement außerhalb des Porzellanrohres gemessen; das erhitzte Gasgemisch wurde an einem platinirten Kupferkühler abgeschreckt. Sämtliche Ergebnisse sind in einer Tabelle zusammengestellt. Man ersieht daraus, daß ein vorhandenes Gleichgewicht sich mit der Temp. beträchtlich verschiebt. Hat sich demnach bei einer bestimmten Temp. das Gleichgewicht eingestellt, und läßt man das Gas langsam abkühlen, so stellt sich das Gleichgewicht der tieferen Temp. ein, der Umsatz wird also geringer, als bei plötz-

licher Abkühlung, bei welcher das Gas im Gleichgewichtszustand der hohen Temp. einfriert. Als unter sonst gleichen Bedingungen einmal durch den Kupferkühler rasch abgekühlt wurde, war der Umsatz größer, als wenn man den Kühler fortließ, und das Gas sich langsamer abkühlte. Bei 945° wurden ohne Kühler 31%, mit Kühler 50% Umsatz erhalten. — Es scheint ein meßbares Gleichgewicht eingetreten zu sein; wahrscheinlich ist es auch bei den niedrigsten angewandten Temp. erreicht. Die Reaktionsgeschwindigkeit muß ziemlich groß sein, namentlich bei den höheren Temp.

Um die Wrkg. einer Konzentrationsänderung auf die Größe des Umsatzes festzustellen, kühlte man den Kolben, in welchem sich der H_2 mit $TiCl_4$ sättigte, von Zimmertemp. auf 0° ab, wodurch die $TiCl_4$ -Konzentration auf etwa $\frac{1}{3}$ herabgesetzt wurde. Wie die tabellarisch geordneten Werte zeigen, ist bei geringerer Konzentration der Umsatz größer, und zwar um eine der Konzentration entsprechende Größe. — Mischt man den Gasen HCl bei, so wird der Umsatz stark verkleinert. — Das am Kühler abgeschiedene Prod. erwies sich stets als $TiCl_3$; selbst bei 1200° war die Reduktion bei Anwendung der Abschreckmethode nur bis zum dreiwertigen Ti gegangen. — Auf Grund vorstehender Beobachtungen haben Vf. einen App. zur Darst. größerer Mengen von $TiCl_3$ konstruiert, der im Original gleichfalls abgebildet ist. Das Gleichgewicht wird in einem von ausgedehnten k. Flächen umgebenen Raum erzeugt (außen gekühltes Quarzrohr mit innerer Platinheizspirale). — In diesem App. dargestelltes $TiCl_3$ bildet ein feines, rotviolettes Pulver, das sich an feuchter Luft sehr schnell zers.; man bewahrt es praktisch in trockenem CO_2 auf. Mit fl. NH_3 gibt $TiCl_3$ im zugeschmolzenen Bohr eine gelbliche Emulsion; ein Teil scheint mit grünlicher Farbe in Lsg. zu gehen. Nach Verdunsten des NH_3 hinterbleibt ein gelbgraues Prod., das im offenen, mit Natronkalkrohr versehenen Röhrchen noch nach 4 Tagen nach NH_3 riecht. — Wasserfreies Titantrichlorid zerfällt schon bei gewöhnlicher Temp.: $2TiCl_3 \rightleftharpoons TiCl_2 + TiCl_4$. Nach FRIEDEL, GUÉRIN (Jahresb. d. Chemie 1875. 207) erhielt man $TiCl_2$ als schwarzes Prod., das sich in rauchender HCl grünlich löste; die Lsg. wurde durch $TiCl_4$ sofort violett, enthielt also zweiwertiges Ti . Die Eigenschaften des *Titan dichlorids* scheinen von dessen Bildungstemp. abzuhängen. — Die durch Lösen von Ti in HCl erhaltene Lsg. zweiwertigen Titans zeigt folgende Rkk.: Beim Kochen an der Luft erfolgt allmählich Violettfärbung. Vorsichtige Zugabe von HNO_3 bewirkt zunächst Violett-färbung, dann Entfärbung. Mit $TiCl_4$ wird die Lsg. sofort violett. Durch NH_3 , $(NH_4)_2CO_3$ oder $(NH_4)_2S$ entsteht ein schwarzbrauner Nd., der bald stürmisch H_2 entwickelt. Die mit Kaliumrhodanid sich bildende grüne Lsg. färbt reinen Ä. beim Schütteln nur wenig (im Gegensatz zu VON DER PFORDTEN, LIEBIGS Ann. 237. 227). Natriumacetat erzeugt wl., grünes Titanacetat, das auf Ton allmählich schwach rötlich wird. Beim Kochen mit $HgCl_2$ scheidet sich Kalomel ab. Durch Eindampfen im Vakuum erhält man Krystalle, wahrscheinlich $TiCl_3 \cdot xH_2O$. — Als ein bei heller Rotglut durch Reduktion erhaltenes schwarzes Pulver mit HCl behandelt wurde, löste sich ein beträchtlicher Teil unter Gasentw. Vf. vermuten, daß sich bei hinreichend hohen Temp. die Reduktion des $TiCl_3$ bis zum metallischen Titan durchführen läßt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3200—18. 25/9. [22/7.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.)

JOST.

J. H. Andrew und C. A. Edwards, *Schmelzkurven ternärer Systeme: Aluminium-Kupfer-Zinn*. Vf. schmolzen Cu , Sn , Al unter Holzkohle in „Salamander“-Tiegeln zusammen (indem sie bei Cu -reichen Legierungen zuerst das Cu , bei den übrigen eine bestimmte, vorher dargestellte und analysierte, binäre Legierung schmolzen u. dann die fehlenden Komponenten zufügten) und bestimmten die FF. mit Pt - $PtIr$ -Thermoelement zur Aufnahme des Schmelzdiagramms. Die an mehr

als 400 Legierungen ausgeführten Bestst. sind im Original in Form von Diagrammen niedergelegt, auf welche bezüglich der Einzelheiten verwiesen werden muß. Bezüglich der binären Systeme schließen die Vff. sich HEYCOCK und NEVILLE (Proc. Royal Soc. London 71. 409; C. 1903. I. 1251), CARPENTER u. EDWARDS (Inst. of Mech. Engin. 1907), SHEPHERD (Journ. of Physical Chem. 8. 233; C. 1904. II. 181) an. Ternäre Verb. wurden nicht beobachtet. Bei mehr als ca. 12% Al treten nur die Phasen des binären Systems Cu-Al, sowie Sn, welches zuletzt krystallisiert, auf. Infolgedessen sind die Schmelzkurven für konstante Zinngehalte einander sehr ähnlich. Vom binären System Cu-Al treten auf: α -Krystalle (Mischkrystalle des Cu mit Al; lösen ein wenig Sn auf), β -Krystalle (Verb. Cu_2Al aus Schmelzen von 7,35—16% Al; wird durch Sn nicht zers., nimmt Sn in fester Lsg. auf), γ - u. γ' -Krystalle (bilden mit Sn keine festen Lsgg.; die Cu-reicheren Legierungen zeigten bei ca. 900° einen schwachen Haltepunkt, bei welchem sich wahrscheinlich die dann noch vorhandene Schmelze in Al-Cu-Mischung und Sn entmischt), δ -Krystalle (Verb. CuAl_2 aus Schmelzen von ca. 48—67% Al, diese Schmelzen lösen Sn nicht auf; Sn ist daher ohne Einfluß auf den F. dieser Legierungen), ε -Krystalle (Mischkrystalle des Al mit Cu; nehmen ein wenig Sn auf). Die Al-Sn-Mischkrystalle nehmen Cu in begrenzter Menge auf. Von den Phasen des Systems Cu-Sn nehmen α - und β -Krystalle etwas Al in fester Lsg. auf; die δ -Krystalle bilden mit Cu_2Al Mischkrystalle; γ - und ε -Krystalle wurden im ternären System nicht beobachtet, da ein Zusatz geringer Mengen Al den F. der Legierung bedeutend erhöht (durch 0,5% Al steigt der F. einer Legierung von 20% Cu und 80% Sn von 530° auf 730°). (Proc. Royal Soc. London Serie A. 82. 568—79. 18/9. [3/5.] Manchester. VIKTORIA-UNIV.) GROSCHUFF.

Organische Chemie.

E. Paternò, *Die neuen Aufgaben der organisch-chemischen Synthese*. Kurze Besprechung einiger Rkk., die hervorgebracht werden durch die Wrkg. des Lichts, durch Mikroorganismen, Enzyme und Katalysatoren. (Revue générale de Chimie pure et appl. 12. 299—302. 3/10.) HENLE.

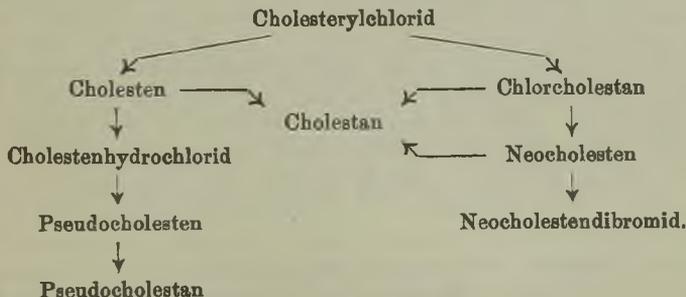
C. Harries und **Rudolf Koetschau**, *Über das Äthylenozonid*. Wie HARRIES und HÄFFNER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3098; C. 1908. II. 1411) gezeigt haben, lassen sich die Ozonide des Amylens, Hexylens und Propylens bei der Einw. von Ozon auf diese Olefine unter Benutzung von fl. Äthylchlorid als Lösungsmittel darstellen. Die bei dem Propylenozonid angewandte Methode hat, etwas modifiziert, auch bei der Darst. des Äthylenozonids zum Ziel geführt. Beim Propylenozonid konnte bisher nur eine bei 28° unter 10 mm Druck sd. Fl. von der Zus. $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$ erhalten werden. Da die Ursache für die B. dieses anomalen Ozonids in der zu hohen Konzentration des verwendeten Ozon-Sauerstoffstroms zu beruhen schien, so wurde für die Ozonierung des Äthylens ein nur ca. 7% Ozon haltendes Gemisch benutzt. — Sorgfältig getrocknetes Äthylen und CH_2Cl werden in einem durch fl. Luft gekühlten Gefäß kondensiert und das Gemisch, nachdem die fl. Luft in dem Dewargefäß durch eine Mischung von CO_2 und Ä ersetzt ist, mit 7%ig. trockenem Ozon behandelt, bis die Lsg. durch freies Ozon schwach blau gefärbt wird. Bezüglich der Apparatur und der Einzelheiten des Verf. muß auf das Original verwiesen werden. Durch längeres Ozonisieren wird das zunächst gebildete n. Ozonid zu Perozoniden mit höherem Sauerstoffgehalt oxydiert. — Das aus der Lsg. durch freiwilliges Verdampfen des CH_2Cl gewonnene n. Äthylenozonid, $\begin{matrix} \text{CH}_1 \\ | \\ \text{CH}_2 \end{matrix} > \text{O}_2$, ist ein

farbloses Öl von der Konsistenz etwa des Chlf.; Kp_{16} 18°; $D_{17}^{17.5}$ 1,265; $n_D^{17.5} = 1,4099$. Es besitzt einen äußerst intensiven, betäubenden, etwas stechenden Geruch, ist sehr flüchtig, explodiert heftig beim Erhitzen oder beim Reiben und löst sich langsam in W. unter Zers. In der erhaltenen Lag. ist H_2O_2 nachzuweisen. Beim Übergießen mit NaOH zers. es sich explosionsartig unter B. von Formaldehyddämpfen. — Die Zers. des Ozonids mit W. kann in zweierlei Weise erfolgen; es bildet 1 Mol. Ozonid entweder 2 Mol. Formaldehyd und 1 Atom aktiven O oder 1 Mol. Formaldehyd und 1 Mol. Ameisensäure. Wie der Vers. zeigt, verlaufen beide Zersetzungsprozesse nebeneinander, da im Vergleich mit der Theorie zu wenig aktiver O u. zu wenig Formaldehyd u. relativ viel Ameisensäure erhalten wurden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3305—11. 25/9. [15/8.] Kiel. Chem. Inst. d. Univ.)

SCHMIDT.

Marcel Guerbet, *Kondensation des Isopropylalkohols mit seinem Natriumderivat, Synthese des Methylisobutylcarbinols und Dimethyl-2,4-heptanol-6.* (Journ. Pharm. et Chim. [6] 30. 153—61. 16/8. — C. 1909. II. 684.) DÜSTERBEHN.

J. Mauthner, *Neue Beiträge zur Kenntnis des Cholesterins.* 4. Mitteilung. (Vgl. Monatshefte f. Chemie 28. 1113; C. 1907. II. 1547.) Zur Prüfung der Frage, ob sich beim Übergang von Cholesten in Pseudocholesten die Doppelbindung bloß um eine Stelle verschoben hat, oder ob eine andere Art der Isomerie vorliegt, hat Vf. an beide Isomere nach WILLSTÄTTER und MAYER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2199; C. 1908. II. 390) H angelagert. Dabei entstanden der Hauptmenge nach 2 verschiedene gesättigte KW-stoffe, Cholestan u. Pseudocholestan; der Unterschied zwischen Cholesten und Pseudocholesten muß also anders begründet sein als durch Weiterrücken der Doppelbindung von der letzten zur vorletzten Stelle einer offenen Kette. — Da bei der Darst. des Cholestens aus Cholesterychlorid mit Na in sd. Amylalkohol event. gleichzeitig mit einer HCl-Abspaltung und B. einer neuen Doppelbindung auch Umlagerung eingetreten sein konnte, hat Vf. den Weg zur Gewinnung des Cholestans derart geändert, daß er an Cholesterychlorid H anlagerte und das so gewonnene Chlorcholestan mit Na in Amylalkohol behandelte; dabei resultierte dasselbe Cholestan wie aus dem Cholesten direkt. Der Annahme, daß hier ein Antritt von HCl, etwa unter B. einer Diagonalbindung oder eines neuen Ringes eingetreten sei, widerspricht die Beständigkeit des Chlorcholestans gegen Na-Amylat in sd. Amylalkohol. Bei einem Vers. wurde nach 1-stdg. Kochen das Chlorcholestan fast ganz wiedergewonnen, während die Reduktion mit Na sich in derselben Zeit leicht vollzieht. Eine Andeutung dafür, daß im Cholestan die Bindungsverhältnisse andere seien als im Cholesterin, hat sich somit nicht ergeben; es sind zur Aufklärung des Widerspruchs zwischen der Annahme einer endständigen CH_2 -Gruppe und der Existenz der isomeren, gesättigten KW-stoffe Cholestan und Pseudocholestan noch weitere Unterss. erforderlich.



Aus dem Chlorcholestan wurde ein neues Isomeres des Cholestens, das *Neocholestan*, dargestellt, das sich von dem Cholesten nur durch die Lage der Doppelbindung unterscheidet; es liefert bei der H-Anlagerung gleichfalls Cholestan. — Zwischen den neuen Verbb. bestehen also die Beziehungen in obigem Schema.

Zur Darst von *Cholestan*, $C_{27}H_{48}$, leitet man durch eine Lsg. von 5 g Cholesten in 100 cem Ä. nach Zusatz von 2 g Platinmohr 50—70 Stdn. langsam reinen H. Blätter (aus Ä. mit absol. A.), F. 80°; zwl. in w., absol. A., ll. in Bzl., Ä., Chlf.; fällt aus Aceton in Blättern, aus h. Eg. in zu Blättchen erstarrenden Tröpfchen. $[\alpha]_D = +24,67^\circ$, bezw. 24,26 oder 24,42° ($c = 3,01$, $t = 20^\circ$, $\alpha = +1,485^\circ$; Chlf.-Lsg. im 2 dm-Rohr). Verändert sich mit konz. H_2SO_4 , konz. HNO_3 , Chlf. + Essigsäureanhydrid + H_2SO_4 , Trichloressigsäure, Chlorzink + Acetylchlorid in Eg. oder Chlorzink + Benzoylchlorid nicht. — *Pseudocholestan*, $C_{27}H_{48}$, entsteht bei 70-stdg. Durchleiten von 3 g Pseudocholesten in Ä. mit 1,2 g Platinmohr; Nadeln (aus w. Ä. + A., 1 : 2), F. 69—70°. $[\alpha]_D = +25,34^\circ$, bezw. 25,56° ($c = 3,038$, $t = 20^\circ$, $\alpha = +1,54^\circ$; Chlf.-Lsg. in 2 dm-Rohr). Gibt mit den bei dem Isomeren angegebenen Reagenzien ebenfalls keine Rkk. Ein Gemenge der beiden hat F. 50—51°. — *Chlorcholestan*, $C_{27}H_{45}Cl$, aus 5 g Cholesterylchlorid mit 2 g Platinmohr im Ä. bei 50—70-stdg. Behandeln mit H; flache Prismen (aus A. + Bzl., 1 : 9), F. 115—116°; ll. in Ä., Bzl., Chlf., swl. in A. $[\alpha]_D$ in Chlf. = +29,49° ($c = 3,138$, $t = 20^\circ$, $\alpha = +1,83^\circ$, $l = 2$), in Bzl. = +24,22° ($c = 3,0347$, $t = 22^\circ$, $\alpha = 1,47^\circ$, $l = 2$). Verhält sich den beim Cholestan angeführten Reagenzien gegenüber ebenfalls negativ. Das Cl ist sehr wenig reaktionsfähig und anscheinend in noch festerer Bindung vorhanden als im Cholesterylchlorid. Zur Umsetzung mit Zinkstaub u. Zinkacetat in Eg. genügt 14-stdg. Kochen nicht, ebenso wirkt Na-Methylat in sd. A. nicht oder nnr sehr langsam ein. Mit Na in sd. Amylalkohol entsteht glatt Cholestan.

Durch 1—2-stdg., gelindes Kochen von 5 g Chlorcholestan mit 40 cem Chinolin erhält man *Neocholestan*, $C_{27}H_{44}$; lange, farblose Nadeln (aus absol. A.), F. 69°. Zeigt starke Cholestolrk. Mit Chlf. und H_2SO_4 nimmt die untere Schicht grüne Fluorescenz an, das Chlf. bleibt farblos; bei Zusatz von Essigsäureanhydrid erfolgt auch hier Violettfärbung. Die Rkk. mit Trichloressigsäure und Acetylchlorid + $ZnCl_2$ sind undeutlich; beim Erwärmen mit Benzoylchlorid + $ZnCl_2$ erfolgt Violettfärbung. $[\alpha]_D = +64,07^\circ$ ($c = 3,02$, $t = 20^\circ$, $\alpha = +3,87^\circ$). Durch Hydrierung entsteht glatt Cholestan (2 g Neocholesten mit 0,8 g Platinmohr in Ä. durch 52 Stdn. mit H). — Aus Neocholesten in Ä. erhält man mit Br in Eg. *Neocholestendibromid*, $C_{27}H_{44}Br_2$; Blättchen u. rhombische Täfelchen (aus h. absol. A.), F. 125°. $[\alpha]_D = +75,27^\circ$ ($c = 3,102$, $t = 23^\circ$, $\alpha = +4,67^\circ$). (Monatshefte f. Chemie 30. 635—47. 10/9. [11/6.*])

HÖHN.

Wilhelm Steinkopf und Georg Kirchoff, *Zur Nitromethandarstellung*. (II. Mitteilung.) Die Vf. besprechen zunächst Verss., welche durch Abänderung des von STEINKOPF (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 4457; C. 1909. I. 351) mitgeteilten Darstellungsverf. für das Nitromethan eine Erhöhung der Ausbeute bezweckten, aber den gewünschten Erfolg nicht hatten. — Ferner wird die Darst. des Nitromethans aus chloressigsaurem Na und $NaNO_3$ an Stelle der bisher benutzten K-Salze beschrieben. Das Verf. besitzt den Vorzug, daß sich fast gar keine Blausäure bildet, und die Rk. nicht mit der Plötzlichkeit wie bei den K-Salzen einsetzt, sondern gleichmäßig und ruhig verläuft, so daß bequem größere Mengen auf einmal verarbeitet werden können. — Die Einzelheiten des Verf. sind im Original einzusehen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3438—40. 25/9. [13/8.] Karlsruhe. Chem. Inst. d. Techn. Hochschule.)

SCHMIDT.

Maurice François, *Die Perjodide der organischen Basen*. Vf. gibt an Hand der kürzlich erschienenen Dissertation von A. LINARIX einen kurzen Überblick

über die Geschichte, Klassifizierung, Darst., Analyse und Anwendung der Perjodide.
(Journ. Pharm. et Chim. [6] 30. 193—99. 1/9.) DÜSTERBEHN.

Theodor Posner und Karl Rohde, *Über das sogenannte Pseudodichloraceton, ein angebliches Isomeres des symmetrischen Dichloracetons*. Außer den beiden nach der Theorie vorauszusehenden Dichlorsubstitutionsprodd. des Acetons, dem unsymmetrischen Dichloraceton $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CHCl}_2$ und dem symmetrischen Dichloraceton $\text{ClCH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CHCl}$ findet sich in der Literatur neben Angaben über *polymere Dichloracetone* (BEILSTEIN, 3. Aufl. I. 986; Ergänzungsband I. 502), deren Nichtexistenz bereits erwiesen ist, ein sogenanntes *Pseudodichloraceton* von der Konstitution $\text{Cl}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}\cdot\text{CHCl}$ beschrieben (CLOEZ, Ann. Chim. et Phys. [6] 9. 166. 171).

Letztere Konstitution soll dem durch Oxydation von α -Dichlorhydrin entstehenden Prod. zukommen, während bei der Chlorierung von Aceton und nach anderen Methoden das echte symm. Dichloraceton entstehen soll. Diese Ansicht erhielt eine Stütze dadurch, daß POSNER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 1242; C. 99. I. 1274) aus dem durch Oxydation von α -Dichlorhydrin gewonnenen Prod. mit Phthalimidkalium ein Diphthalimidoaceton erhielt, dessen Eigenschaften von dem schon bekannten *symm. Diphthalimidoaceton* abwichen, und das er daher als ein *Pseudodiphthalimidoaceton* ansah, dessen Konstitution der des CLOEZschen Pseudodichloracetons analog sein sollte. Da die Existenz des sogen. Pseudodichloracetons aus verschiedenen Gründen unwahrscheinlich war, haben die Vff. die beiden angeblich isomeren Dichloracetone von neuem untersucht, und zwar mit dem Resultat, daß das angebliche *Pseudodichloraceton* nicht existiert, sondern daß sowohl durch Oxydation von α -Dichlorhydrin als auch bei der Chlorierung von Aceton ein und dasselbe *symm. Dichloraceton* entsteht, das zweifellos ein echtes Keton ist, mit Phthalimidkalium aber nicht ein Diphthalimidoaceton, sondern nur Phthalimid liefert. Damit ist gleichzeitig erwiesen, daß das durch Chlorierung von Aceton entstehende feste Dichloraceton nicht ein *polymeres Dichloraceton*, sondern echtes *symm. Dichloraceton* ist. Das schon früher bekannte *symm. Diphthalimidoaceton* wurde ebenfalls als echtes Keton erwiesen, während das sogen. *Pseudodiphthalimidoaceton*, wie schon erwähnt, nicht wieder erhalten werden konnte. Bei erneuter Prüfung des noch vorhandenen alten Präparats erwies sich dieses als ein durch Krystallisation nicht weiter trennbares Gemisch von Phthalimid u. echtem Diphthalimidoaceton, dessen Entstehung sich daraus erklärt, daß das damals verwendete Dichloraceton noch Dichlorhydrin enthielt.

Experimenteller Teil. Chloriert man Aceton unter anfänglicher Kühlung und unter allmählichem Zusatz von Schlämmkreide und W., so entsteht als Hauptprodukt *unsymm. Dichloraceton* vom Kp. 120° . Eine relativ kleine Fraktion vom Kp. $160-178^\circ$ ergab durch wiederholtes Fraktionieren u. Ausfrieren Krystalle von *symm. Dichloraceton*. Auch bei der Oxydation von α -Dichlorhydrin wurde ein kryst. Dichloraceton erhalten und durch die Bisulfitverb. isoliert, das nach F., Kp., D., sowie nach dem optischen Verhalten u. dem unveränderten F. eines Gemisches beider Präparate mit dem Prod. der direkten Chlorierung identisch und nach dem optischen und chemischen Verhalten ein echtes Keton ist. Es gibt also nur ein *symm. Dichloraceton*, F. 43° , Kp.₇₆₀ $173-173,4^\circ$ (F. i. D.), D_4^{45} 1,3826, $n_D^{46} = 1,46810$, $n_D^{46} = 1,47144$, $n_F^{46} = 1,47763$, $n_E^{46} = 1,48361$. Zur Sicherstellung der optischen Resultate wurde auch das α -Dichlorhydrin untersucht. D_4^{17} 1,3506, $n_D^{16,9} = 1,477126$, $n_D^{18,9} = 1,480204$, $n_F^{16,9} = 1,485924$, $n_E^{16,9} = 1,49108$. *symm. Diphthalimidoaceton*, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_5\text{N}_2$. Durch Oxydation von β -Oxytrimethyldiphthalimid dargestellt (F. 268°), liefert in wes.-alkoh. Lsg. bei 5-stdg. Kochen mit freiem Hydroxylamin ein Oxim $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_5\text{N}_3$. Farblose Krystalle, F. 217° , zll. in allen

Lösungsmitteln in der Hitze. Reines *symm. Dichloraceton* lieferte unter den verschiedensten Bedingungen mit Phthalimidkalium nur Phthalimid. Das sog. *Pseudo-diphthalimidoaceton* ist also zu streichen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3233—42. 25/9. [13/8.] Greifswald. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

Heinrich Goldschmidt, *Berichtigung zur Abhandlung von Herrn Kailan: Untersuchungen über Esterbildung.* (S. 590.) Vf. lehnt es ab, sich noch weiter in eine Diskussion über die Theorie der Esterbildung einzulassen, sieht sich jedoch genötigt, einige Angaben KAILANS bezüglich der Prioritätsfrage zu berichtigen. (Ztschr. f. Elektrochem. 15. 740—42. 1/10. [10/8.] Konnerudkollen.) SACKUR.

André Dubosc, *Die Propionsäure und die Propionate.* Kurze Monographie. Ausführlicher geht Vf. auf die technische Herst. der *Propionsäure* durch Vergärung der in Schlempe, Melasse etc. enthaltenen Aminosäuren nach EFFRONT ein. (Revue générale de Chimie pure et appl. 12. 273—81. 19/9.) HÖHN.

W. H. Emerson und H. N. Dumas, *Die Veresterung gewisser höherer Fettsäuren beim Eindampfen ihrer alkoholischen Lösungen.* Bei früheren Unterss. war beobachtet worden, daß die Löslichkeit der *Stearinsäure* in A. nach dem Verdampfen des A. scheinbar zunimmt. In der vorliegenden Abhandlung beschriebene Verss., die mit *Stearin-* und *Palmitinsäure* ausgeführt wurden, bestätigen die frühere Annahme, daß beim Eindampfen der alkoh. Lsg. eine geringe Veresterung eintritt. Nach länger andauernder Behandlung mit sd. A. ist die eingetretene Veresterung deutlich feststellbar. Nach 8-stdg. Kochen mit 95%ig. A. erforderte eine Probe Palmitinsäure (ca. 1 g) zur Neutralisation 0,69 cem Alkali weniger als zuvor, bei einer anderen Probe wurden nach 24-stdg. Kochen 0,84 cem Alkali weniger verbraucht. (Journ. Americ. Chem. Soc. 31. 949—51. August.) ALEXANDER.

H. Staudinger und H. Stockmann, *Oxalylchlorid. II. Mitteilung: Über die Einwirkung von Oxalylchlorid auf Dimethylanilin.* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3558; C. 1908. II. 1677.) Das Verhalten des Oxalylchlorids gegen tertiäre Amine, speziell gegen das Dimethylanilin, wird untersucht. Die Einw. von 2 Mol. der Base auf 1 Mol. des Chlorids verläuft in der Kälte quantitativ nach der Gleichung:

$$\text{COCl} \cdot \text{COCl} + 2 (\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \cdot \text{CH}_3)_3 = (\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{COCl} + \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{HCl}$$

Bei Verwendung von nur 1 Mol. Base auf 1 Mol. Chlorid bleibt die Hälfte des letzteren unverändert. Das *p-Dimethylaminobenzoylameisensäurechlorid* ist nur in Lsg. beständig und wird durch Überführung in die entsprechende S., bzw. deren Ester oder Anilid charakterisiert. Das Chlorid spaltet bei höherer Temp. CO ab und geht in das *Dimethylaminobenzoylchlorid*, $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COCl}$, über, das durch Überführung in die entsprechende S. identifiziert wird. Bei der Zers. des Ameisensäurechlorids bilden sich geringe Mengen von Krystallviolett, die durch Kondensation von Dimethylaminobenzoylchlorid mit Dimethylanilin entstehen. — Die Umsetzung von 1 Mol. Oxalylchlorid mit 4 Mol. Dimethylanilin geht in der Kälte nur bis zur B. von Dimethylaminobenzoylameisensäurechlorid. Bei längerem Stehen, besonders in Bzl.-Lsg., erfolgt langsam B. von Krystallviolett. In der Wärme treten zwei Rkk. ein. Einerseits reagiert das Dimethylaminobenzoylameisensäurechlorid mit 2 Mol. Dimethylanilin weiter unter B. von *Tetramethyldiaminobenzol*, $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$, andererseits entsteht aus dem genannten Chlorid das Dimethylaminobenzoylchlorid, welches sich mit 2 Mol. Dimethylanilin zu dem MICHELS'schen Keton kondensiert. Dieses liefert dann unter dem kon-

densierenden Einfluß des Dimethylaminobenzoylchlorids mit salzsaurem Dimethylanilin das Krystallviolett, indem die entsprechende Menge des Chlorids in die Dimethylaminobenzoesäure übergeführt wird. Bei normaler Versuchsanordnung wird als Hauptprod. bei obiger Rk. das Krystallviolett erhalten, die B. von Benzil erfolgt nur in geringerem Maße. Wird die Rk. in Ggw. von Pyridin ausgeführt, so entsteht kein Benzil und nur wenig Dimethylaminobenzoylameisensäure, da Oxalylchlorid mit Pyridin ein Anlagerungsprod., $C_6H_5N(Cl) \cdot CO \cdot CO \cdot (Cl)NC_6H_5$, liefert, das nicht mehr mit Dimethylanilin reagiert. — Bei Anwendung eines großen Überschusses von Dimethylanilin (10 Mol. Base auf 1 Mol. Oxalylchlorid) wächst die Ausbeute an Benzil von 17% auf 35%. — Nimmt man die Darst. des Benzils unter CO-Druck vor, so steigt die Ausbeute mit wachsendem Druck; bei 45 Atmosphären CO-Druck wurden 50%, bei 150 Atmosphären 87% Benzil erhalten.

Das *Dimethylaminobenzoylameisensäurechlorid* wird erhalten, wenn man zu einer Lsg. von 6,5 g Oxalylchlorid in 50 ccm trockenem Ä. eine Lsg. von 12,1 g Dimethylanilin in 50 ccm Ä. unter Eiskühlung hinzufügt und das Gemisch 15 Stdn. in der Kälte stehen läßt. Um die Menge des gebildeten Chlorids, das sich bei dem Vers., es zu isolieren, zersetzt, zu bestimmen, fügt man zu der Lsg. unter Kühlung Anilin und filtriert nach der Zugabe von W. zur Entfernung des salzsauren Anilins das in Ä. und W. fast unl. *Anilid der Dimethylaminobenzoylameisensäure* ab. — Gibt man zu der äth. Lsg. des Chlorids W., so scheidet sich die *Dimethylaminobenzoylameisensäure*, $C_{11}H_{11}O_3N$, aus. Goldgelbe Blättchen aus h. W., Methylalkohol oder Eg., F. 186—187° unter Zers. (vgl. DRP. 117021; C. 1901. I. 237). — *Methyl-ester*, $C_{11}H_{13}O_3N$. Aus dem Chlorid durch Methylalkohol. Hellgelbe Blättchen aus Methylalkohol, F. 108—109°. — *Anilid*, $C_{16}H_{16}O_3N_2$. Gelbe Nadeln aus A. oder Eg., F. 158—159°; gibt ein in Nadeln krystallisierendes HCl-Salz. — Die Dimethylaminobenzoylameisensäure geht beim Erhitzen mit konz. H_2SO_4 auf 120° unter Abspaltung von CO in die *Dimethylaminobenzoensäure* über, gibt beim Erwärmen mit 2 Mol. Anilin auf dem Wasserbade eine gelbe, unl. S., die unscharf bei 200° unter Zers. schm. und vielleicht das Anil, $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(N \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$, ist, und mit 2 Mol. Anilin bei 180° das Dimethylaminobenzalanilin. Beim Erhitzen der Dimethylbenzoylameisensäure mit Dimethylanilin auf 180° entsteht unter CO_2 -Abspaltung fast quantitativ der *Dimethylaminobenzaldehyd*, der auch beim Erhitzen der S. mit Ä. oder PAe. im Rohr auf 200° oder beim Erhitzen der S. ohne Lösungsmittel auf 200° im Vakuum erhalten wird.

Eine Lsg. von 1 Mol. Oxalylchlorid und 2 Mol. Dimethylanilin in Bzl. erleidet im Gegensatz zu der Lsg. in Ä. bei 15-stdg. Stehen eine erhebliche Zers., die an der Violettfärbung (Krystallviolettbildung) und der Kohlenoxydentw. bemerkbar ist. Wird die Lsg. zur Vervollständigung der B. von Dimethylaminobenzoylchlorid bis zur Beendigung der CO-Entw. auf dem Wasserbade erwärmt und dann nach Zugabe von überschüssiger Sodalsg. zur Entfernung des Bzl. und des Dimethylanilins mit Wasserdampf destilliert, so scheidet sich unter Entfärbung der Lsg. die Carbinolbase des Krystallvioletts aus. Aus der von dieser abfiltrierten alkal. Lsg. wird durch Essigsäure die *Dimethylaminobenzoensäure* (Nadeln aus Eg.) gefällt. Läßt man 1 Mol. Oxalylchlorid auf 4 Mol. Dimethylanilin in Bzl. in der eben angeführten Weise einwirken, so erhält man neben der Dimethylaminobenzoensäure ein in Soda unl. Reaktionsprod., in dem durch Aceton die hierin ll. Carbinolbase des Krystallvioletts von dem in der Kälte wl. *Tetramethyldiaminobenzil* getrennt wird. Die Darst. des Benzils erfolgt zweckmäßig in der Weise, daß man ein Gemisch von 1 Mol. Chlorid und 4 oder mehr Mol. Base 15 Stdn. unter einem CO-Druck von 150 Atmosphären in der Kälte stehen läßt und dann noch 6 Stdn. auf 100° unter Druck erhitzt. — *Tetramethyldiaminobenzil*. Dunkelgelbe Würfel aus Aceton oder Eg., F. 197—198°; l. in konz. HCl. — *Ovason*, $C_{20}H_{21}N_2$. Rotgelbe Nadeln aus

Eg., F. 259—260°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3485—96. 25/9. [15/8.] Karlsruhe. Chem. Inst. d. Techn. Hochschule.) SCHMIDT.

Margarete Furcht und Adolf Lieben, Über weißes und gelbes lävulinsaures Silber. Außer dem wohlkristallisierten, weißen Silbersalz der Lävulinsäure existiert ein in gekrümmten gelben Nadelchen oder gelben Krystallwarzen auftretendes Silbersalz, dessen wichtigster Unterschied vom weißen Salz übrigens nicht in der Farbe, auch nicht im Habitus der Krystalle, sondern in der ca. doppelt so großen Zersetzlichkeit beim Kochen mit W. liegt. Die Farbe schwankt von Hellgelb bis Dunkelrotgelb; unter Umständen gelingt es auch, das Salz weiß zu erhalten, aber die gebogenen Nadelchen und insbesondere die größere Zersetzlichkeit unterscheiden das Salz doch vom normalen weißen Silbersalz. Die Bezeichnung „gelbes Salz“ ist also nicht ganz zutreffend, wurde aber aus praktischen Gründen beibehalten. Verschiedene Eigenschaften der beiden Salze sprechen dafür, daß die Unterschiede auf Isomerie beruhen; wahrscheinlicher ist jedoch, daß das abweichende Verhalten des gelben Salzes auf eine in geringer Menge darin enthaltene Verunreinigung zurückzuführen ist. Die Zus. des weißen Salzes im vakuumtrockenen Zustand entspricht der Formel $\text{Ag} \cdot \text{C}_6\text{H}_7\text{O}_8$, die des gelben Salzes ist innerhalb enger Grenzen dieselbe.

Zur Darst. des weißen Salzes fällt man aus A. umkristallisiertes Zinksalz in wss. Lsg. mit AgNO_3 und kristallisiert durch Eintragen in sd. W. u. 5 Min. langes Kochen um. Ferner entsteht es durch Eintragen von nicht ganz der berechneten Menge Ag_2O in eine sd. Lsg. von Lävulinsäure in 200 Tln. W., sowie aus Lävulinsäuremethyl ester durch Verseifen mit Kalkmilch im Wasserbad, Beseitigung des überschüssigen Kalks durch CO_2 und Fällung der filtrierten Ca-Salzlsg. mit AgNO_3 . Aus dem gelben Salz entsteht es durch 15 Min. langes Erwärmen der konz., wss. Lsg. mit Tierkohle auf 70° und Stehen über Nacht. — Das gelbe Salz erhält man, wenn man das Kochen der Lävulinsäurelsg. mit Ag_2O längere Zeit fortsetzt, namentlich bei Ggw. eines geringen Überschusses von Ag_2O ($1\frac{1}{3}$ Äquivalent). Am besten kocht man 10 g Lävulinsäure in 600 g W. 6 Stdn. mit Ag_2O aus 20 g AgNO_3 , wobei reichlich metallisches Ag, etwas CO_2 und Spuren einer öligen Substanz unter Auftreten eines ziemlich starken, angenehmen Geruches entstehen, filtriert die sd. Lsg. und läßt durch Abkühlen kristallisieren. — Das weiße Salz ist in W. bei gewöhnlicher Temp. farblos l. und beständig. Beim Erhitzen der wss. Lsg. erleidet es allmählich eine Zers., als deren Hauptprodd. metallisches Ag und freie Lävulinsäure, daneben in geringer Menge CO_2 u. eine stark riechende ölige Substanz auftreten, die sich auf Kosten von Lävulinsäure bilden; zugleich geht der noch unzers. gebliebene Teil des weißen Salzes nach und nach in gelbes Salz über. Die Zers. wächst mit steigender Temp. und der Dauer des Erhitzens, wird aber außerdem noch durch vielerlei Umstände beeinflusst. Sie wird geringer, je größer die angewandte Wassermenge ist, — wird größer, in je feinerer Verteilung sich das Salz befindet, wenn das W. nicht zur völligen Lsg. ausreicht, — ist größer beim Erhitzen im horizontal, als im vertikal gestellten zugeschn. Glasrohr, oder als im Glaskolben (1 Tl. Salz auf 20 Tle. W. im sd. Wasserbad), — wächst mit der Größe der von der Lsg. benetzten Glasfläche, sowie der Berührungsfläche von Salz und W., — und nimmt ab, wenn dem W. NaNO_3 oder Na_2SO_4 zugesetzt werden. Im Mittel zers. sich bei 24-stdg. Erhitzen mit der 20-fachen Menge W. im sd. Wasserbad etwas über 20% des weißen Salzes. Von der im zers. Teil des Salzes enthaltenen Lävulinsäure finden sich ca. 80% im Filtrat, ca. 20% unterliegen einer weiteren Zers.

Die Zers. des gelben Salzes durch W. unterliegt denselben Einflüssen wie die des weißen, ist aber ungefähr doppelt so stark. Durch lange fortgesetzte Erhitzung

im Wasserbad läßt sich vollständige Zers. herbeiführen, doch schreitet sie nicht proportional der Erhitzungsdauer fort, sondern nimmt an Geschwindigkeit fortwährend ab. Diese Abnahme wird durch die Verringerung des Verhältnisses Salz: W. u. durch die freiwerdende Lävulinsäure hervorgerufen. — Während beim weißen Salz bei 24-stdg. Erhitzen im Wasserbad die Zers. um so geringer ausfällt, je mehr W. darauf einwirkt (von 20—1000 Tln. W. auf 1 Tl. Salz), und dieselbe Erscheinung in noch verstärktem Maße beim gelben Salz (20—200 Tln. W. auf 1 Tl. Salz) zu beobachten ist, tritt beim Erhitzen von 1 Tl. gelbem Salz mit 300, und noch evidenter mit 400—1000 Tln. W. eine sehr starke Zers. ein, die sogar stärker ist als die mit 20 Tln. W. Dabei kommt das metallische Ag, das bei der Zers. des weißen Salzes sich stets, und zwar bei jedem Grad der Verdünnung, als pulveriger dunkler Nd. absetzt, bei der Einw. von mehr als 300 Tln. W. auf 1 Tl. gelbes Salz in kolloidaler Form zur Ausscheidung, welcher Umstand höchstwahrscheinlich die starke Zers. bedingt. — Die Zers. des Silbersalzes mit W. wird durch Zusatz von Ag_2O , das dabei seinen O abgibt, bedeutend erhöht, wobei auch die Menge des zugesetzten W. eine wesentliche Rolle spielt. Umgekehrt wird durch Zusatz von freier Lävulinsäure oder auch Bernsteinsäure die Zers. bedeutend verringert. Ein Zusatz von 5% Lävulinsäure drückt die Zers. auf die Hälfte, eine solche von 13% S. auf 15% herab.

Zum Studium der beim Erhitzen von lävulinisarem Ag mit W. oder von Lävulinsäurelsg. mit Ag_2O entstehenden stark riechenden, öligen Substanz wurden ca. 99 g Lävulinsäure in $1\frac{1}{2}$ l W. mit 102 g Ag_2O gekocht, die entstehenden Dämpfe kondensiert und die Dest. unter allmählichem weiteren Zusatz von Ag_2O (115 g) 434 Stdn. fortgesetzt. Aus dem Destillat läßt sich ein äußerst stechend riechendes Öl isolieren, l. in überschüssigem W., aber nicht in jedem Verhältnis damit mischbar. Das durch Fraktionierung isolierte gelbe Öl wird beim Stehen gelber und dunkler. Die wss. Lsg. reduziert in der Kälte FEHLING'sche Lsg. und gibt mit ammoniakalischer Silberlsg. einen Silberspiegel. Die Substanz scheint nicht ganz einheitlich zu sein, liefert aber mit Hydroxylamin *Diacetyldioxim*, $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_2\text{N}_2$ (Nädelchen aus Ä., F. 225°; gibt mit sd. Essigsäureanhydrid das Acetat $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_2$, F. 110°), muß also *Diacetyl* oder einen ähnlich konstituierten Körper enthalten. Sie entsteht durch Oxydation aus Lävulinsäure unter Kohlensäureentw. — Durch trockene Dest. von weißem oder gelbem lävulinisarem Ag entsteht bei 250—260° unter stürmischer Kohlensäureentw. ein stechend riechendes Destillat, das zum größten Teil aus freier Lävulinsäure besteht, aber auch etwas Essigsäure, sogen. Angelicalacton (besser Pentensäurelacton), und eine noch flüchtigere Fraktion enthält. Letztere liefert wie das obige Öl mit Hydroxylamin *Diacetyldioxim*, aber in noch geringerer Ausbeute.

Bei 9-monatlichem Stehen einer konz., wss. Lsg. von weißem Silbersalz scheiden sich im Dunkeln 0,2% des Gesamtsilbers als pulveriger Nd. ab, im Tageslicht 0,85%. Bei gelbem Silbersalz ist unter denselben Bedingungen die Ausscheidung im Tageslicht zwar auch nur schwach, aber doch beträchtlich stärker als bei weißem; zugleich erfolgt Entfärbung der gelben Lsg. Das gel. Salz gewinnt an Beständigkeit gegen sd. W.; anscheinend wandelt es sich allmählich in das stabilere weiße Salz um. Bei 9-monatlichem Stehen einer konz. Lsg. von gelbem Silbersalz im Dunkeln scheidet sich etwas kolloidales Ag ab. — Weißes u. gelbes Silbersalz liefern mit Methyljodid denselben *Methylester*, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6$. — Lävulinsäure bleibt bei 12-stdg. Erhitzen mit W. auf 200° im Rohr im wesentlichen unverändert, es entsteht nur etwas Angelicalacton. — Lösliche lävulinisare Salze geben mit AgNO_3 einen weißen Nd., beim Kochen scheidet sich allmählich etwas schwarzes Ag ab. Mit HgCl_2 entsteht bei längerem Kochen ein geringer Nd. von Mercurchlorid. Das kristallisierte weiße Mercurisalz scheidet beim Erhitzen mit W. Hg ab, scheint

sich also dem Ag-Salz ähnlich zu verhalten. — Das Ba-Salz [aus S. + Ba(OH)₂ oder Ag-Salz + BaCl₂] bleibt beim Eindunsten gummiartig zurück u. erstarrt beim Stehen strahlig-kristallinisch. — Bezüglich der Löslichkeit in W. besteht zwischen weißem und gelbem Silbersalz kein wesentlicher Unterschied; 100 Tle. W. lösen bei 15° ca. 0,6 Tle., bei 99,9° ca. 3,5 Tle. Ag-Salz.

Die verunreinigende, die stärkere Zersetzlichkeit des gelben Salzes bewirkende Substanz ließ sich durch 8-stdg. Extraktion mit Ä. nicht isolieren; auch Verss. mit Bzl. und geringen Mengen W. waren erfolglos. Eine Fraktionierung des gelben Salzes in einen beständigeren und einen zersetzlicheren Teil wurde durch Dialyse erreicht. — Beim Ausfällen des Ag aus der gelben Salzlsg. mit der äquivalenten Menge HCl, Einengen des Filtrats u. Aufnehmen der freigewordenen Lävulinsäure mit Ä. blieb eine geringe Menge einer in Ä. unl., braunen, amorphen Substanz zurück, die beim Erhitzen mit weißem Silbersalz und 20 Tln. W. eine auffallend starke Zers. hervorrief. Bequemer erhält man sie durch Kochen von Lävulinsäurelsg. mit mehr als der äquivalenten Menge Ag₂O, Ausfällen mit HCl etc. Diese *braune Substanz* muß, obwohl ihre Menge im gelben Salz nur gering ist, als Ursache der stark veränderten Eigenschaften desselben im Vergleich zum weißen Salz betrachtet werden. Sie übt auf Silberacetat nur eine sehr schwach reduzierende Wrkg. aus. Wahrscheinlich entsteht sie aus der stark riechenden, öligen Substanz, die sich bei der Zers. des Silbersalzes mit W. in geringer Menge bildet. Erhitzt man eine sehr verd. Lsg. von weißem Silbersalz mit ca. $\frac{1}{2}$ ‰ der Substanz, so scheidet sich das Ag unter starker Zers. in kolloidaler Form ab; dies unterbleibt jedoch bei Anwendung größerer Mengen der braunen Substanz. — In dem Prozeß zwischen lävulinsäurem Ag u. h. W. wird die Substanz anscheinend einerseits veroxydiert, andererseits immer wieder neu erzeugt. Bei großer Verdünnung wirkt sie viel schwächer ein, wird vielleicht auch nicht mehr regeneriert. Im gelben Salz ist sie eventuell als wl. Silbersalz enthalten. (Monatshefte f. Chemie 30. 555—634. 10/9. [11/6.*])

HÖHN.

A. P. Mathews und Sydney Walker, *Über die spontane Oxydation des Cystins und die Wirkung von Eisen und Cyaniden auf dieselbe.* (Vgl. Journ. of Biol. Chem. 6. 21; C. 1909. I. 1856.) Die Vff. kommen auf Grund ihrer Verss., die ähnlich wie die früher mit Cystein beschriebenen angestellt waren, zu folgenden Schlüssen: Reines Cystin (Disulfid der α -Amino- β -thiopropionsäure) oxydiert sich selbst spontan in alkal. Lsg., aber nicht in saurer, zu bisher noch nicht festgestellten Prodd. Die optimale Alkalikonzentration liegt zwischen $\frac{2}{1}$ -n. und $\frac{3}{1}$ -n. NaOH, und zwar bei 50 ccm dieser Lsg. auf 2 g Cystin. Die geringe Wrkg. von stärkerem Alkali ist wahrscheinlich zurückzuführen auf die geringere Lösungsfähigkeit desselben für O oder auf die Herabsetzung des Betrages von wirksamem O durch Verb. von O₂ mit Hydroxylionen. Das Cystinanion ist instabil, das Kation ist stabil. Der Zusatz von KCN zu unreinem Cystin beschleunigt seine Oxydation, der Zusatz zu reinem Cystin übt keine Wrkg. darauf aus. Der Zusatz von Ferrichloridlsg. zur Lsg. hat keinen Einfluß. Dagegen steigert ein gemeinsamer Zusatz von FeCl₃ u. KCN, bevor die Lsg. alkal. gemacht ist, die Oxydationsgeschwindigkeit um 100—300%. Ein Zusatz von Ferrocyankalium hat keine Wrkg. Der Mechanismus der Oxydationsbeschleunigung durch Fe und Cyanid ist noch nicht aufgeklärt. (Journ. of Biol. Chem. 6. 289—98. August. [10/3.] Lab. f. Biochemie und Pharmakol. Univ. von Chicago.)

BLOCH.

A. P. Mathews und Sydney Walker, *Über die Wirkung von Metallen und starken Salzlösungen auf die spontane Oxydation von Cystein.* (Vgl. Journ. of Biol. Chem. 6. 29; C. 1909. I. 1857.) Die Vff. kommen zu folgenden Schlüssen: Die spontane Oxydation von Cystein zu Cystin wird durch eine sehr geringe Menge

von Eisen in Form seiner Salzlsgg. enorm beschleunigt. In $\frac{M}{100000}$ -Lsg. wird die Oxydation verdoppelt. Die Beschleunigung bringt eine zeitweise Verb. des oxydierenden Eisens mit dem Cystein zu einer violetten Verb. mit sich, wobei die Verb. wahrscheinlich am S des Cysteins erfolgt. Die Oxydation wird auch (aber viel weniger als durch Fe) beschleunigt durch Lsgg. von Au, Pt, Cu und Hg, sowie durch As, sie wird stark verzögert durch Lsgg. von Pb, Ni, Co, U, Th, Zn u. Cd. Co wirkt mehr verzögernd als Ni. Diese Salze wirken auch dem beschleunigenden Einfluß der Eisensalze entgegen. Mittlere Mengen von Mn-, Ba-, Ca-, Na- oder K-Salzen beeinflussen die Oxydation nicht. Dagegen wird sie stark herabgedrückt durch konz. BaCl₂-Lsgg. u. durch 4-fach molekulare Lsgg. von NaCl, KCl u. CaCl₂. Die Vff. geben eine Erklärung für diese Wrkg. der Metalle, welche auf ihre Lösungsdrucke gegründet ist. Diese Eigentümlichkeiten bei der spontanen Oxydation des Cysteins zeigen in vieler Hinsicht einen Parallelismus zu den Oxydationen der Zellen; Eisen wirkt als Sauerstoffträger.

Im einzelnen sei noch bemerkt: Die Färbung der Eisensalze mit Cystein ist empfindlicher, als jede andere Färbung der Eisensalze. Bei Abwesenheit von Luft verschwindet die Färbung und tritt auf Zusatz einer Ferrilsg. sofort wieder auf. Mit Co-Salzen entsteht in der Cysteinlsg. eine rote Färbung, die olivengrün wird, die grüne Ni-Färbung wird portweinrot. (Journ. of Biol. Chem. 6. 299—312. August. [3/4.] Lab. f. Biochemie u. Pharmakol. Univ. von Chicago.) BLOCH.

Emil Aberhalden, Paul Hirsch und Josef Schuler, Synthese von Polypeptiden: Derivate des Isoleucins. (I. Mitteilung.) Bei der Hydrolyse des Edestins wurde ein Dipeptid in Form seines Anhydrids isoliert, an welchem nur Glykokoll und Leucin beteiligt sind, bei welchem die Eigenschaften aber nicht mit denen des l-Leucylglycinanhydrids übereinstimmen. Es hat sich nun gezeigt, daß in diesem Anhydrid neben l-Leucylglycinanhydrid auch d-Isoleucylglycinanhydrid enthalten ist, denn bei der totalen Hydrolyse des Anhydrids wurde mit Sicherheit d-Isoleucin nachgewiesen. Da man dem d-Isoleucin bei der totalen Hydrolyse von beim partiellen Abbau von Proteinen erhaltenen Spaltprodd. öfters begegnet und dessen Polypeptide die Krystallisation von Leucin enthaltenden Polypeptiden stören können, so haben die Vff. synthetisch Polypeptide dargestellt, welche Isoleucin enthalten.

Darst. des Isoleucins. Bei der Darst. von sek. Butylalkohol aus Methyläthylketon kann das Eintragen der nötigen Menge Na unter guter Kühlung in viel kürzerer Zeit erfolgen, als NORRIS und GREEN (Amer. Chem. Journ. 26. 293; C. 1901. II. 1113) angeben. Zur Darst. von sekundärem Butylbromid kühlt man 100 g sek. Butylalkohol gut in Eis, gibt durch das Kühlrohr 200 g PBr₃ tropfenweise zu, so daß kaum HBr entweicht, erhitzt nach $\frac{1}{4}$ -stdg. Stehen so lange im Wasserbad, als noch HBr entweicht (etwa 1 Stde.), gießt in Eiswasser u. schüttelt die äth. Laugen mit 10⁰/₁₀ig. Na₂CO₃-Lsg. Ausbeute 75⁰/₁₀ des angewandten Butylalkohols. Das sek. Butylbromid kuppelt man mit Na-Malonester zur Butylmalonsäure, bromiert die rohe S. zur sek. Butylbrommalonsäure (Krystalle aus Bzl.), spaltet Carboxyl ab u. amidiert nach E. FISCHER. Da so erhaltene Isoleucin war manchmal in W. schwerer l. als das gewöhnliche dl-Isoleucin. Die Zerlegung des dl-Isoleucins geschah mittels der Formylverb.; d-Isoleucin zeigte $[\alpha]_D^{20} = +41,29^{\circ}$ in 20⁰/₁₀ig. HCl.

Derivv. des dl-Isoleucins. Chloracetyl-dl-isoleucin, C₈H₁₄O₃NCl = CH₂ClCO·NHCH(CO, H)CH(CH₃)C₂H₅; aus 6 g dl-Isoleucin, gelöst in 45,9 ccm $\frac{1}{1}$ -n. NaOH, mit 10 g Chloracetylchlorid und 162 ccm $\frac{1}{1}$ -n. NaOH unter Eiskühlung; Krystalle (aus 16 Tln. h. W.), sintert bei 100°, ist bei 105—106° (korr.) geschm.; ll. in h. W.,

absol. A., Methylalkohol und Ä., l. in Essigester, Aceton, Chlf. und h. Bzl., unl. in PAe.; gibt (4,85 g) mit 50 ccm 25%ig. wss. NH_3 bei 37° nach 3 Tagen *Glycyl-dl-isoleucin*, $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2 = \text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO} \cdot \text{NHCH}(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5$; bräunt sich bei 215°, sintert bei 219° und schm. gegen 242° (korr.); aus verd. A. + Ä.); ll. in W., wl. in A., Aceton, Methylalkohol u. Essigester, unl. in Ä. — *dl- α -Bromisocapronyl-dl-isoleucin*, $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{NBr} = (\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CHBrCO} \cdot \text{NHCH}(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5$; aus 5 g dl-Isoleucin, gel. in 38 ccm $\frac{1}{1}$ -n. NaOH, mit 10 g α -Bromisocapronylechlorid u. 68 ccm $\frac{1}{2}$ -n. NaOH unter Eiskühlung; Krystalle (aus 10 Tln. absol. A. + W.), sintert bei 135°, schm. unscharf bei 146–149° (korr.); ll. in absol. A., Methylalkohol, Essigester, Bzl. und Aceton, wl. in W., fast unl. in PAe.; gibt (5 g) mit der fünffachen Menge von 25%ig. wss. NH_3 im Brutschrank nach 4 Tagen *dl-Leucyl-dl-isoleucin*, $\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{N}_2 = (\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO} \cdot \text{NHCH}(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5$; rhombische Blättchen und zu Rosetten vereinigte, zum Teil zugespitzte Prismen (aus 30 Tln. h. W.) mit 1 Mol. (?) Krystallwasser, bräunt sich bei etwa 250°, F. 255 bis 256° (korr. 262–263°); l. in W., wl. in A., Ä., Aceton u. Essigester.

Derivate des d-Isoleucins. Auf dem Wege der Kuppelung mit Chloracetylchlorid und optisch-aktiven Halogenacetylchloriden haben die Vff. Glycyl-d-isoleucin, d-Alanyl-d-isoleucin und l-Leucyl-d-isoleucin dargestellt. Eine weitere Möglichkeit der Darst. von Derivaten bot die Anwendung von d-Isoleucylchlorid. — Die Darst. des *Chlorids der dl-Verb.* geschah durch Schütteln von 5 g feingepulvertem dl-Isoleucin mit 60 ccm frischem Acetylchlorid und 9,5 g gepulvertem PCl_5 . Es läßt sich in der üblichen Weise mit Glykokolester kuppeln. — Aus l-Isoleucin läßt sich d-Isoleucin über die Bromfettsäure infolge einer WALDENSCHEM Umkehrung nicht erhalten. Das HBr-Salz des l-Isoleucins (aus Formyl-l-isoleucin und 20%ig. HBr erhalten) gibt in HBr mit Br und NO *d, α -Brom- β -methyl- β -äthylpropionsäure*, $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Br}$; weiße Krystalle (aus PAe.); wird bei 30° weich u. ist bei 39° geschm.; Kp.₂ 102°; $[\alpha]_D^{20}$ in thiophenfreiem Bzl. (0,4016 g gelöst zu 4,0130 g) = +26,48°; gibt mit 25%ig. wss. NH_3 bei 37° wieder l-Isoleucin zurück. — Das Verhalten ist analog dem des Valins. — *d- α -Brom- β -methyl- β -äthylpropionylchlorid*, $\text{C}_2\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{CHCHBrCO} \cdot \text{Cl}$; aus 8,5 g der S. u. 20 g Thionylechlorid bei 60° nach 3 Stdn.; Kp.₂ 67°; gibt (7 g) mit 39 ccm $\frac{1}{1}$ -n. NaOH, sowie mit 3,66 g Glykokoll und 29,5 ccm $\frac{1}{1}$ -n. NaOH *d, α -Brom- β -methyl- β -äthylpropionylglycin*, $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3\text{NBr} = \text{C}_2\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{CHCHBrCO} \cdot \text{NHCH}_2\text{CO}_2\text{H}$; verflochtene Nadelchen (aus 5 Tln. h. W.), sintert bei 85° u. ist bei 91–92° (korr.) geschm.; sl. in A., Methylalkohol, Ä., Essigester, Chlf. und Aceton, l. in W. und Bzl., unl. in PAe.; $[\alpha]_D^{20}$ in absol. A. (0,1890 g, gelöst zu 4,2550 g) = +64,42°; gibt (6 g) mit 40 ccm 25%ig. wss. NH_3 nach 5 Tagen im Brutschrank *d-Isoleucylglycin*, $\text{C}_2\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{CHCH}(\text{NH}_2)\text{CO} \cdot \text{NHCH}_2\text{CO}_2\text{H}$; Krystalle (aus Essigester), F. 162° (korr.); ll. in W., A., Methylalkohol, Aceton u. Chlf., l. in Essigester und Bzl., unl. in Ä. und PAe.; $[\alpha]_D^{20}$ in W. (0,3106 g, gel. zu 5,2650 g) = +33,59°; gibt bei der Hydrolyse mit 25%ig. H_2SO_4 Glykokoll und d-Isoleucin, von welchem hierbei ein Teil racemisiert wird. Beim Amidieren tritt eine ungesättigte Verb. auf, wohl Methyläthylacrylsäure.

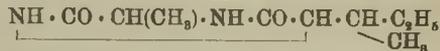
Chloracetyl-d-isoleucin; aus 5 g d-Isoleucin, gel. in 38,3 ccm $\frac{1}{1}$ -n. NaOH, mit 8,5 g Chloracetylchlorid in 55 ccm absol. Ä. und 133 ccm $\frac{1}{1}$ -n. NaOH unter Kühlung; Krystalle (aus wenig trockenem Chlf. + PAe.), F. 74–75°, ll. in Ä., A., Bzl., Chlf., Essigester, Aceton, l. in W., unl. in PAe.; $[\alpha]_D^{20}$ in absol. A. (0,2396 g, gel. zu 4,9020 g) = +25,0°; gibt (4,5 g) mit der zehnfachen Menge von 25%ig. NH_3 bei 37° nach 4 Tagen *Glycyl-d-isoleucin*; weiße, glänzende Blättchen (aus 20 Tln. W. + A.); schm. gegen 255° (262° korr.) unter Bräunung; sl. in W., swl. in A., Ä., Bzl., Aceton, Essigester und PAe.; $[\alpha]_D^{20}$ in W. (0,2988 g, gelöst zu 7,1362 g) = –14,7°; gibt (1 g), mit 10 ccm absol. Methylalkohol u. HCl-Gas verestert, dann das HCl-Salz des Esters mit 25%ig. NH_3 versetzt, *Glycyl-d-isoleucinanhydrid*,

$C_9H_{14}O_2N_2$ (I.), zu Kugeln vereinigte Nadelchen (aus 25 Tln. W. + etwas HCl), schm. gegen 255° (262° korr.) zu einer braunen M.; ll. in Eg. u. A., schwerer l. in W., Ä. u. PAe.; $[\alpha]_D^{20}$ in Eg. (0,0843 g, gel. zu 2,957 g) = $-26,05^\circ$.

I.



II.



d,α-Brompropionyl-d-isoleucin, $C_9H_{16}O_2NBr = CH_3CHBrCO \cdot NHCH(CO_2H)CH(C_6H_5)C_2H_5$; aus 6 g d-Isoleucin, gelöst in 47 ccm $\frac{1}{1}$ -n. NaOH, mit 7,7 g d,α-Brompropionylchlorid in 25 ccm Ä. und 47 ccm $\frac{1}{1}$ -n. NaOH; zweigförmig angeordnete Nadeln (aus 50 Tln. h. W.), F. $150-151^\circ$ ($151-152^\circ$ korr.); ll. in Ä., A., b. Bzl. u. Essigester, l. in W., unl. in PAe.; $[\alpha]_D^{20}$ in absol. A. (0,1947 g, gel. zu 4,062 g) = $+24,5^\circ$; gibt (6,6 g) mit der fünffachen Menge von 25%ig. wss. NH_3 bei 37° nach 4 Tagen *d-Alanyl-d-isoleucin*, $C_9H_{16}O_2N_2 = CH_3CH_2(NH_2)CO \cdot NHCH(CO_2H)CH(C_6H_5)C_2H_5$; feine, zu Drusen vereinigte Nadeln (aus wenig h. W. + A.); schm. gegen $224-225^\circ$ (korr. $228-229^\circ$); ll. in W., swl. in A., Ä., Bzl., Chlf. u. Aceton; $[\alpha]_D^{20}$ in $\frac{1}{1}$ -n. HCl (0,1747 g, gelöst zu 4,7108 g) = $+6,1^\circ$; $[\alpha]_D^{20}$ in $\frac{1}{1}$ -n. NaOH (0,2425 g, gel. zu 5,0068 g) = $-2,97^\circ$; gibt (1,5 g), mit 15 ccm absol. Methylalkohol und HCl-Gas verestert, dann mit überschüss., gesättigtem alkoh. NH_3 *d-Alanyl-d-isoleucinanhydrid*, $C_9H_{16}O_2N_2$ (II.); mkr. Nadelchen (aus 350 Tln. Essigester); schm. bei $244-245^\circ$ ($250-251^\circ$ korr.) unter Bräunung; ll. in Eg. u. A., l. in W. und Ä., swl. in Essigester; $[\alpha]_D^{20}$ in Eg. (0,2944 g, gel. zu 5,0432 g) = $-16,6^\circ$.

d,α-Bromisocapronyl-d-isoleucin; aus 4 g d-Isoleucin, gel. in 30,8 ccm $\frac{1}{1}$ -n. NaOH, mit 6,6 g d,α-Bromisocapronylchlorid und 46 ccm $\frac{1}{1}$ -n. NaOH unter Eiskühlung; derbe, rhombische Würfel mit vielen Kanten (aus absol. A. + W.), sintert bei 152° u. ist bei $157-158^\circ$ geschm.; sl. in absol. A., Methylalkohol, Essigester, Ä., Aceton u. Bzl., ll. in Chlf., zll. in h. W., unl. in PAe.; $[\alpha]_D^{20}$ in Essigester (0,1958 g, gel. zu 4,2962 g) = $+48,97^\circ$; gibt (5 g) mit 50 ccm 25%ig. NH_3 bei 37° nach 6 Tagen *l-Leucyl-d-isoleucin*; würfelförmige Krystalle (aus 96%ig. A. + W.) mit $\frac{1}{2}$ Mol. H_2O ; F. 288° (korr.); sl. in W., l. in absol. A., Methylalkohol, Chlf., Aceton und Bzl., unl. in Ä. u. PAe.; $[\alpha]_D^{20}$ in $\frac{1}{1}$ -n. HCl (0,1182 g, gel. zu 3,9852 g) = $+20,17^\circ$; dreht in $\frac{1}{1}$ -n. NaOH schwach links. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3394-3410. 25/9. [13/8.] Physiol. Inst. d. tierärztl. Hochschule Berlin.) BLOCH.

Emil Abderhalden und G. Alessandro Brossa, *Synthese von Polypeptiden. Derivate des p-Jodphenylalanins*. (Vgl. ABDERHALDEN, GUGGENHEIM, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1237. 2852; C. 1908. I. 2039; II. 1734.) Beim stufenweisen Abbau von Proteinen, die halogenhaltige Bausteine enthalten, gelangt man möglicherweise zu Polypeptiden mit halogenhaltigen aromatischen Aminosäuren. Die Vf. haben deswegen solche aus p-Jodphenylalanin synthetisch dargestellt. Zur Darst. von Jodphenylalanin kuppelten sie p-Nitrobenzylchlorid mit Na-Malonester zu p-Nitrobenzylmalonester, führten diesen in p-Aminobenzylmalonsäure über, diazotierten diese, führten Jod ein, bromierten die p-Jodbenzylmalonsäure und führten diese in p-Jodphenylbrompropionsäure, diese in p-Jodphenylalanin über. Ein zweiter Weg führt vom Phenylalanin über p-Nitro- und p-Aminophenylalanin zur Jodverb. Mit dem Jodphenylalanin stellten sie das Dipeptid Glycyl-p-jodphenylalanin und das Tripeptid Diglycyl-p-jodphenylalanin dar. Ein Vers., das p-Jod-dl-phenylalanin mittels der Formylverb. in die optischen Komponenten zu spalten, scheiterte vorläufig.

Experimentelles. *p-Aminobenzylmalonsäure*, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$; das *HCl-Salz*, $C_{10}H_{12}O_2NCl$ (Mol.-Gew. 245,45), entsteht durch Eintragen von p-Nitrobenzylmalonsäure in eine schwacherwärmte Lsg. von $SnCl_2$ in konz. HCl; farblose

Prismen, schm. gegen $178,4^{\circ}$ (korr.) unter Zers., ll. in W. und A., gibt, mit NaOH neutralisiert, die *freie Säure*; zu Drusen vereinigte, rhombische Platten, zwl. in W., F. $213,5^{\circ}$ (korr.). Die Diazolsg., aus dem HCl-Salz mit 3 Äquiv. $\frac{1}{11}$ -n. HCl u. 1 Äquiv. NaNO_2 u. sofort in eine konz. wss. Lsg. von 1,5 Äquiv. KJ eingetragen u. auf 45 bis 50° erwärmt, gibt *p*-Jodbenzylmalonsäure, $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_4\text{J}$ (320) = $\text{JC}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2$; glänzende, meist etwas gelb gefärbte Blättchen (aus h. W.); schm. bei $164,4^{\circ}$ (korr.) zu einer gelben Fl.; ll. in Ä. u. h. W., wl. in h. Toluol u. Bzl., unl. in PAe. — Die Diazolsg. gibt mit β -Naphthol einen in Alkali l., in HCl unl. roten Azofarbstoff. Beim Eintragen der Diazolsg. in eine abgekühlte Lsg. von KJ entstehen blaugrüne Nadeln eines jodbaltigen Körpers vom F. 192° , der wl. ist in W. und sich beim Stehen in wss. Lsg. unter N-Entw. in *p*-Jodbenzylmalonsäure verwandelt. — *p*-Jodphenylalanin, $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_3\text{NJ}$ (291) = $\text{JC}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\cdot\text{CO}_2\text{H}$; aus Jodbenzylmalonsäure in äth. Lsg. wurde mit $2\frac{1}{4}$ Äquiv. Br Jodbenzylbrommalonsäure als braunes Öl erhalten, dieses auf 130 – 140° erhitzt, der resultierende Körper in der sechsfachen Menge von 25% ig. NH_3 gel. und 3 Tage bei 37° aufbewahrt; Krystalle (aus h. wss. NH_3), F. 270° (276° korr.); entsteht auch aus der Diazolsg. $5,2$ g *p*-Aminophenylalanin (vgl. ERLÉNMEYER, LIPP, LIEBIGS Ann. 219. 219), 25 ccm verd. HCl u. $7,2$ ccm einer $\frac{1}{11}$ -n. NaNO_2 beim Eintragen in KJ-Lsg. u. Erwärmen auf 50° . — HCl-Salz; glänzende Blättchen.

Chloracetyl-p-jodphenylalanin, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{NClJ}$ (367,45); aus *p*-Jodphenylalanin, gel. in $1\frac{1}{2}$ Äquiv. $\frac{1}{11}$ -n. NaOH, mit einer äth. Lsg. von Chloracetylchlorid und $\frac{1}{11}$ -n. NaOH; glänzende, rhombenförmige Blättchen (aus wenig h. A. + W.), sintern bei $142,2^{\circ}$, F. $160,4^{\circ}$ (korr.); zers. sich bei $233,5^{\circ}$ (korr.) unter Gasentw.; ll. in A., l. in Essigester, wl. in W., Bzl., Toluol und Ä.; gibt mit der 10-fachen Menge von 25% ig. wss. NH_3 bei 37° nach 3 Tagen *Glycyl-p-jodphenylalanin*, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_2\text{J}$ (348) = $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}\cdot\text{NHCH}(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{J}$; zu kugeligen Aggregaten vereinigte, wl. Nadelchen (aus h. wss. NH_3); bräunt sich gegen 250° (korr.), schm. gegen 283° (korr.); l. in wss. NH_3 und in Eg.; gibt (2 g), gel. in 9 ccm $\frac{1}{11}$ -n. NaOH, mit 1,1 g Chloracetylchlorid und 10 ccm $\frac{1}{11}$ -n. NaOH *Chloracetylglycyl-p-jodphenylalanin*, $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2\text{ClJ}$ (424,45); F. $176,2^{\circ}$ (korr.); ll. in A. und Essigester, wl. in Ä., swl. in W.; gibt mit der 10-fachen Menge von 25% ig. wss. NH_3 im Rohr *Diglycyl-p-jodphenylalanin*, $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_3\text{J}$ (405) = $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}\cdot\text{NHCH}_2\text{CO}\cdot\text{NHCH}(\text{CO}_2\text{H})\cdot\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{J}$; feine Nadelchen (aus NH_3); F. $240,3^{\circ}$ (korr.); l. in h. Eg., zll. in h. W., unl. in A. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3411–16. 25/9. [15/8.] Physiol. Inst. d. tierärztl. Hochschule Berlin.)

BLOCH.

C. S. Hudson, *Die Inversion des Rohrzuckers durch Invertase III.* (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 1160. 1564; C. 1908. II. 770. 1725.) Durch Verwendung konz., sehr aktiver *Invertasepräparate* gelingt es, *Sacharose*lsgg. auch bei 0° nahezu momentan zu invertieren; trotzdem aber sinkt die Drehung der Lsg. nicht sofort auf den konstanten, für die gebildete Menge Invertzucker sich errechnenden Wert, sondern ändert sich zuerst schnell, später nur langsam im Laufe von Stunden, um schließlich konstant zu werden, wenn die Drehung des Invertzuckers erreicht ist. Der frisch gebildete Invertzucker befindet sich also nicht in stabilem Zustande; die beste Erklärung der Tatsachen ist die, daß zuerst labile Formen der Hexosen gebildet werden (α -Glucose und α -Lävulose). Der anfangs zu beobachtende rasche Drehungsabfall ist der Umwandlung der frischen Lävulose in die beständige β -Form, die nachfolgende langsamere Rotationsänderung, dem Übergang der α - in die β -Glucose zuzuschreiben. Aus den gefundenen Daten berechnet sich unter der nur annähernd richtigen Voraussetzung, daß die Inversion momentan verläuft, die Drehung der α -Glucose bei 0° zu $+110^{\circ}$ in guter Übereinstimmung mit einem früheren Befand, die Rotation der α -Lävulose zu $+17^{\circ}$, während in einer anderen

Abhandlung (Journ. Americ. Chem. Soc. **31**, 66; C. 1909. I. 643) derselbe Wert zu -77° errechnet worden war; der Widerspruch zwischen beiden Zahlen bleibt noch aufzuklären. Nach diesen Zahlen ist $[M]$ für Rohrzucker gleich der Summe der $[M]$ von α -Glucose und α -Lävulose, ebenso $[M]$ für Raffinose gleich der Summe der $[M]$ von α -Melibiose u. α -Lävulose. — α -Glucose wird von lebender Brauereihefe etwas rascher vergoren, als die β -Form. — Vf. schlägt eine neue kurze Schreibweise der Di- und Trisaccharide vor: Rohrzucker = α -Glucose $\langle \rangle$ α -Lävulose, Raffinose = Galaktose $\langle \rangle$ α -Glucose $\langle \rangle$ α -Lävulose; das Zeichen \langle oder \rangle gibt dabei die Stellung der Carbonylgruppe an. (Journ. Americ. Chem. Soc. **31**, 655—64. Juni. [9/4.] Bureau of Chemistry. U.-S. Dep. of Agriculture.)

MEISENHEIMER.

J. Vintilescu, *Untersuchung über die Einwirkung der Enzyme auf die Stachyose*. (Vgl. Journ. Pharm. et Chim. [6] **29**, 336; C. 1909. I. 1585.) Invertin hydrolysiert eine wss. Stachyoselsg. in Übereinstimmung mit den Angaben TANRETS in Lävulose und Manninotriose, welche letztere nicht weiter angegriffen wird. Um diese Triose weiter zu zerlegen, bedarf es eines anderen Enzyms, z. B. des *Emulsins* der Mandeln. Letzteres Ferment, bekanntlich ein Gemisch mehrerer Enzyme, spaltet die Manninotriose langsam in 1 Mol. Glucose und 2 Mol. Galaktose; die Schnelligkeit dieser Hydrolyse hängt bei 35° von der Menge des vorhandenen Emulsins ab und wird außerdem durch die Ggw. von 0,10—0,15% Essigsäure fast verdoppelt. Die spaltende Wrkg. des Emulsins auf die Manninotriose ist auf die Ggw. eines besonderen Enzyms, der *Manninotriase*, im Emulsin zurückzuführen. Dieses Enzym wird von der sog. *Preßhefe* ausgeschieden, wenn dieselbe in einer Stachyoselsg. kultiviert wird. Das aus einer mit Preßhefe vergorenen Stachyoselsg. durch A. ausgefällte Fermentpulver hydrolysiert Stachyose und Manninotriose in der Tat langsam, schneller in Ggw. von Essigsäure, nicht aber Salicin u. Lactose, teilweise dagegen *Amygdalin* unter B. von reduzierendem Zucker, aber ohne B. von HCN. Gewaschene, einfach getrocknete Preßhefe, welche Amygdalin in der gleichen Weise spaltet, ist gegenüber Manninotriose völlig wirkungslos. — Invertin und Emulsin können daher bei der Unters. von Pflanzenteilen auf die Ggw. von Stachyose gute Dienste leisten. (Journ. Pharm. et Chim. [6] **30**, 167—73. 16/8. Lab. von BOURQUELOT.)

DÜSTERBEHN.

W. Borsche, *Über die Nitrosierung der einfachsten cyclischen Ketone*. Bereits vor längerer Zeit (1897) hat Vf. durch Einw. von N_2O_3 auf R-Pentanon 1,3-Dioximino-2-keto-R-pentan (I.) erhalten. Die damaligen Verss. wurden neuerdings auf R-Hexanon, p-Methyl-R-hexanon und R-Heptanon ausgedehnt und ergaben auch in diesen Fällen, zum Teil recht glatt, die entsprechenden Dioximinoketone.

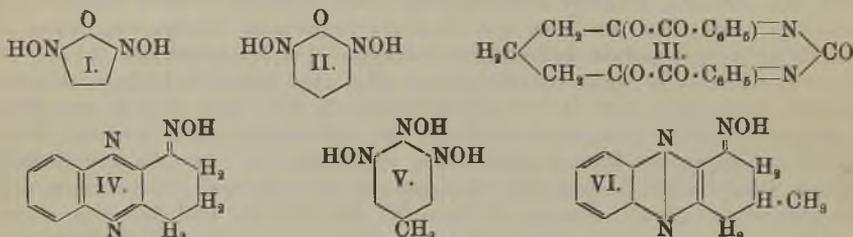
1,3-Dioximino-2-keto-R-pentan, $C_5H_8O_3N_2$ (I.), B. aus 5 g R-Pentanon + 7 cem Isoamylnitrit und langsames Zufügen von 0,5 cem Acetylchlorid unter Kühlung; flache, gelbliche Nadeln, aus Methylalkohol, verpufft bei 215° . — *1,3-Dioximino-2-keto-R-hexan*, $C_6H_8O_3N_2$ (II.), B. aus 20 g käuflichem R-Hexanon durch portionsweises Hinzufügen von 60 cem Isoamylnitrit und einigen cem Acetylchlorid bei 0° ; gelbe Nadeln, aus verd. Methylalkohol, zers. sich oberhalb 200° ; verwittert leicht beim Liegen an der Luft; ll. mit gelber bis rotgelber Farbe in Alkalilauge; wird durch längeres Erwärmen damit anscheinend nicht verändert; durch Kochen in wss. oder alkoh. Lsg. tritt Zers. ein, die durch Ggw. von Essigsäure oder freien Mineralsäuren sehr beschleunigt wird; 1,2,3-Triketo-R-hexan (= Ketoform des Pyrogallols) konnte infolge dessen bisher nicht erhalten werden. — Mit Benzoylchlorid und Natriumäthylat gibt das Dioximino-R-hexanon in alkoh. Lsg. neben öligen Prodd. eine Verb. $C_{30}H_{32}O_5N_2$ (?), farblose Nadeln, aus stark verd. A., F. $92-93^{\circ}$; gibt beim Erwärmen mit verd. NaOH Benzoesäure, Ammoniak und ein schweres, gelb-

liches Öl von neutralem Charakter. — Beim Benzoylieren in Pyridin entsteht dagegen die Verb. $C_{30}H_{18}O_5N_2$, gelbliche Nadeln, aus 80 Tln. Essigsäure, F. 170 bis 172° unter lebhaftem Aufschäumen. Da die Verb. mit NaOH, worin sie unter Erwärmung, bei größeren Quantitäten u. ziemlich konz. Lauge explosionsartig, l. ist, nach der Gleichung:



zerlegt zu werden scheint, kommt ihr vielleicht die Formel III. zu. — *Triphenylhydrason* des 1,2,3-Triketo-R-hexans, $C_{24}H_{24}N_6$, B. aus Dioximino-R-hexanon + Phenylhydrazin in A. auf dem Wasserbade; rotgelbe Nadeln, aus A., F. 182–183°; wl. in sd. A. — 1-Oximino-1,2,3,4-tetrahydrophenazin, $C_{12}H_{11}ON_3$ (IV.), B. aus Dioximino-R-hexanon + o-Phenylendiamin in A. auf dem Wasserbade; bräunliche Kryställchen, F. 216–218°, wl. in A., zll. in w. Essigsäure; wird beim Erwärmen mit verd. HCl in Hydroxylamin und *Ketotetrahydrophenazin* gespalten, das aber bisher nicht rein isoliert werden konnte, da bei der Rk. viele Nebenprod. entstehen. — In einer Ann. empfiehlt Vf. ein Verf. zu Darst. des o-Phenylendiamins aus o-Nitroanilin in A. + NaOH und Natriumhydrosulfit.

1-Methyl-3,5-dioximino-4-keto-R-hexan, $C_7H_{10}O_3N_2$, B. aus käuflichem p-Methyl-R-hexanon analog der von II.; hellgelbe Blättchen, aus verd. A., bräunt sich von 180° ab, zers. sich plötzlich bei 208°; zeigt in seinem Verhalten große Ähnlichkeit mit der nicht methylierten Verb.; gibt in Pyridin das *Dibenzoat* $C_{21}H_{18}O_6N_2$ (analog III.), hellgelbe Nadelchen, aus Eg., zers. sich bei 172°; unl. in A. und Chlf. —



1-Methyl-3,4,5-trioximino-R-hexan (V.), B. aus dem Dioxim + Hydroxylaminchlorhydrat + Natriumacetat und A. auf dem Wasserbade; bisher nur als farbloser Sirup erhalten; gibt mit Benzoylchlorid + Pyridin unter Eiskühlung ein 3,5(?)-Dibenzoat, $C_{31}H_{18}O_6N_2$; farblose Nadelchen, aus Essigester (in w. zll.), F. 175° nach vorhergehender Dunkelfärbung. — 1-Methyl-3,5-dioximino-R-hexan-4-onsemicarbazon, $C_8H_{13}O_3N_3$, B. aus dem Dioxim + Semicarbazidechlorhydrat und Natriumacetat in A. auf dem Wasserbade; farblose, kugelig vereinigte Nadelchen, aus h. W., zers. sich unscharf um 200°. — 1-Methyl-3,5-dioximino-R-hexan-4-onphenylhydrason, $C_{15}H_{16}O_3N_4$, B. aus dem Dioxim (3,4 g) + Phenylhydrazin (2,5 g) in Eg. bei Zimmer-temp.; orangefarbenes Krystallpulver, aus verd. A., F. unter Dunkelfärbung und Gasentw. bei 220°. — Überschüssiges Phenylhydrazin (ca. 3 Mol.) gibt bei Wasserbadtemp. das 1-Methyl-3,4,5-triketo-R-hexantriphenylhydrason, $C_{25}H_{28}N_6$; dunkelgelbe Nadelchen, aus viel sd. A., F. 184°. — 1-Oximino-3-methyl-1,2,3,4-tetrahydrophenazin, $C_{13}H_{13}ON_3$ (VI.). B. aus den Komponenten in A. auf dem Wasserbade; gelbliche Nadelchen, F. 210–211°; swl. in A., Aceton, Essigester; zll. in Essigsäure.

Beim Nitrosieren von *Suberon* erhielt Vf. erst nach mehrwöchentlichem Stehen eine geringe Menge bräunlicher Kryställchen — zers. sich beim Erhitzen allmählich, schm. nicht bis 240° — von den Eigenschaften des erwarteten 1,3-Dioximino-R-heptan-2-ons. (WALLACH-Festschrift 301–12. Okt. [Mai.] Göttingen. Allg. Chem. Inst. d. Univ.)

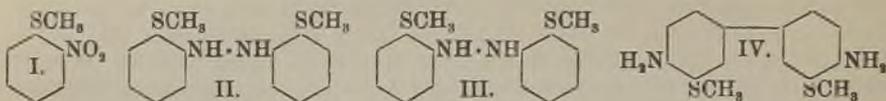
BUSCH.

A. Bacovescu, Über die Einwirkung von Kaliumhydroxyd auf Anilin. Aus 10 g frisch dest. *Anilin* + 120 g Ätzkali, in kleinen Anteilen von ca. 10 g zugesetzt, erhält man nach 3-stdg. Stehen, Behandeln mit W. u. Ausziehen mit Ä. aus dem Ätherrückstand durch Wasserdampfdest. 3,5 g *Azobenzol*; die braunen Rückstände, die den Beginn von Farbstoffbildung andeuten, sind unl. in W., l. in A. und Ä. mit gelbbrauner Farbe, auf Zusatz von konz. HCl entsteht eine schwache rotviolette Färbung; aus der alkal. Fl. fallen + HCl ca. 0,20 g *o-Oxyazobenzol*, $C_{12}H_{10}ON_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_5$, aus (vgl. BAMBERGER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 1618; C. 1902. I. 1326). Letzteres entsteht auch aus Azobenzol + gepulvertem KOH auf dem Wasserbade; *Hydrazobenzol* liefert auf dieselbe Weise Azobenzol neben Spuren von *o-Oxyazobenzol*. — Vf. nimmt an, daß in diesen Fällen die atmosphärische Luft das Oxydationsagens abgibt, daß Ätzkali dieselbe begünstigt und andererseits die B. der Phenolfunktion in *o-Oxyazobenzol* bewirkt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 2938—40. 25/9. [26/6.] Vorgetragen am 11/5. in der Societatea de Stiinte. Bukarest. Lab. für analyt. Chemie der Univ.) BUSCH.

Marie Strzelecka, Über Xylolsulfocyanate. Die Verfasserin erhielt 6 Xylo- u. Xylylsulfocyanate durch Erwärmen von Xylylbromiden, bezw. Xylylenbromiden mit Rhodankalium in verd. alkoh. Lsg. Die Sulfocyanate haben einen unangenehmen, ätzenden, die Schleimhäute reizenden Geruch. Die Xylylverb. schm. niedriger als die Xylylenisomeren. — *p-Xylylsulfocyanat*, $C_6H_5NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot SCN$; glasartige Verb. (aus A.), F. 21,5—22,5°; l. in Ä.; riecht nicht sehr ätzend. — *p-Xylylen-sulfocyanat*, $C_{10}H_8N_2S_2 = NCS \cdot CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot SCN$; ist der früher (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1902. 13; C. 1902. I. 1011) als *p-Xylylsulfocyanat* beschriebene Körper; kleine, farblose Nadeln (aus Chlf.), wird an der Luft gelb; F. 134°; unl. in A. und Ä.; riecht milde. — *m-Xylylsulfocyanat*; ölartige, hellgelbe, stark angreifend riechende Fl., schm. um etwa 0° herum, Kp.₃₀ 170°; bildet beim Abkühlen seidenartige, weiße Nadeln. — *m-Xylylen-sulfocyanat*; farblose Nadeln (aus A.) von stark ätzendem und anhaftendem Geruch, F. 60°; unl. in Ä. — *o-Xylylsulfocyanat*; glasartige Verb. (aus A.) von stark ätzendem Geruch, F. 18—18,5°; l. in A. und Ä. — *o-Xylylen-sulfocyanat*; große, ätzend riechende Prismen (aus Chlf.), F. 79°; unl. in A. und Ä., l. in Chlf. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1909. 731—34. Mai. I. Chem. Univ.-Lab. v. BR. RADZISZEWSKI. Lemberg.) BLOCH.

K. Brand, Über o-Azothioanisol und o-Thiodianisidin. (I. Mitteilung über Thiophenole.) Nitrothiophenoläther sind durch Veräthern der Nitrothiophenole mit Alkylhalogenen, Alkylulfaten oder den Alkalisalzen der sauren Alkylsulfate bequem zu gewinnen. Da bei der Darst. von *o*- und *p*-Nitrothiophenolen aus den Chlornitrobenzolen und Alkalisulfid noch andere Prodd. entstehen, so ging der Vf. von den Disulfiden aus. Aus *Dinitrodiphenyldisulfiden* entstehen *Nitrothiophenole*, wenn man sie in Ggw. von NaOH in wss. oder besser alkoh. Suspension mit Na_2SH , Na_2S oder Na_2S_2 behandelt, wobei das Reduktionsmittel in $Na_2S_2O_8$ übergeht. Auffallend ist, daß trotz einer so weit gehenden Oxydation des Na_2S die Nitrogruppen nicht nennenswert verändert werden, wenn man nicht zu große Mengen Schwefelalkali anwendet. In den *Dinitrodiphenyldisulfiden* ist demnach die *S,S*-Gruppe viel leichter reduzierbar als die Nitrogruppen, gerade wie in den Nitroazoxy-, Nitroazo- und Nitrohydrazoverbb. — Die *Nitrothiophenoläther* gehen bei der Reduktion mit Zinkstaub u. NaOH oder auch auf elektrochemischem Wege nach ELBS in *Azothiophenoläther* über. Diese bilden mit Mineralsäuren unbeständige blaue Salze (die Salze der Azophenoläther sind rot gefärbt), und sie lassen sich in alkal. Lsg. weiter reduzieren zu *Hydrazothiophenoläthern*. Man erhält z. B. aus dem *o*-Nitrothioanisol I. *o*-Azothioanisol II. u. *o*-Hydrazothioanisol (III), welch letzteres sich mit HCl in das *o*-Thio-

dianisidin (IV.) umlagert. *o*-Thiodianisidin zeigt in färberischer Hinsicht ähnliche Eigenschaften wie *o*-Dianisidin: Seine Tetrazoverb. vereinigt sich mit Phenolen u. Aminen zu Farbstoffen, welche auf Baumwolle direkt ziehen. — *o*-Nitrothioanisol ist satt citronengelb gefärbt, *p*-Nitrothioanisol kaum gefärbt; dieselbe Farbenverschiedenheit von *o*- und *p*-Verb. zeigen auch die anderen Thiophenoläther.



Experimenteller Teil. *o*-Nitrothiophenol, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SH}$; man gibt zur kochenden Suspension von 30 g *o*-Dinitrodiphenyldisulfid in 100 ccm A. allmählich eine wss. Lsg. von etwas mehr als $\frac{1}{2}$ Mol.-Gew. NaSH u. 2 Mol.-Gew. NaOH oder $\frac{1}{2}$ Mol.-Gew. Na_2S oder $\frac{1}{3}$ Mol.-Gew. Na_2S_2 oder auch Natriumpolysulfid statt NaSH u. fügt zu der Lsg. des Na-Salzes zwecks Darst. von *o*-Nitrothioanisol, $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2\text{NS}$ (I.), 2 Mol.-Gew. methylschwefelsaures K, gel. in wenig W., u. erhitzt einige Stunden auf dem Wasserbad, oder man verd. mit der zehnfachen Menge von k. W. u. gibt Dimethylsulfat zu; satt citronengelbe Nadeln (aus A.), F. 85—87°; ll. in h. A., Bzl., Essigester u. Eg. — *o*-Azothioanisol, $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{S}_2$ (II.); elektrochemische Darst.: Kathodenfl.: 10 g *o*-Nitrothioanisol, 10 g Na-Acetat, 25 ccm W., 150 ccm A., Kathode ein Nickeldrahtnetz, Anode ein Bleiblech; Spannung 6—8 Volt, Stromdichte 5—10 Amp. für 1 qdm; Fl. während der Elektrolyse im Sd.; man unterbricht den Strom, wenn 10% mehr als für die Azostufe erforderlich eingeleitet worden ist; entsteht auch durch Oxydation von *o*-Hydrazothioanisol in alkoh. Lsg. mit Luft oder HgO ; Krystalle (aus h. A., Essigester oder Bzl.), F. 156—158°; gibt in Chlf.-Lsg. mit HCl -Gas blaue Krystalle, die an der Luft bald HCl verlieren und rot werden; gibt mit Dimethylsulfat die entsprechende Sulfoniumverb.; gibt (5 g) mit 50 ccm Essigester u. 100 ccm A. zum Sd. erhitzt und mit so viel NaSH - oder NH_4SH -Lsg. versetzt, bis die Lsg. farblos wird, und das gesamte Azothioanisol in Lsg. geht, *o*-Hydrazothioanisol (III); zu seiner Darst. erhitzt man eine Lsg. von 17 g *o*-Nitrothioanisol in 200 ccm A. zum Sd., setzt unter Turbinieren allmählich 25 g Zinkstaub u. 10—15 g NaOH , gel. in wenig W., zu, gegen Schluß der Reduktion einige Tropfen Bisulfatlauge, filtriert heiß und kocht den Rückstand mit A. aus; farblose, ll. Nadeln (aus verd. A. + Zinkstaub), F. 104°; sehr luftbeständig; geht beim Eintragen in die zehnfache Menge 30%ig. HCl nach mehrstündigem Stehen in das HCl -Salz von *o*-Thiodianisidin, $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}_2$ (IV.), über. Die Base bildet feine Nadeln (aus verd. A.), derbe, lichtbrechende Krystalle (aus Bzl.), F. 110—112°; färbt sich an der Luft u. am Licht blaugrün. — HCl -Salz, $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}_2 \cdot 2\text{HCl}$; feine Nadeln; schm. gegen 260° unter Zers. Die Tetrazoverb. gibt mit Salicylsäure einen auf Baumwolle direkt mit orangegelben, mit H-Säure einen mit blauem Ton ziehenden Farbstoff. — *Diäcetyl-o*-thiodianisidin; farblose, sich bald bläuende Nadeln, F. 245—247°; wl. in h. A., l. in h. Eg. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3463—68. 25/9. [2/8.] Physik.-chem. Inst. Gießen.)

BLOCH.

Livio Cambi, *Über einige Thiohydroxamsäuren*. Hydroxylamin wirkt auf Thioketone unter B. von Oximen und H_2S (GATTERMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28. 2870; C. 96. I. 102), auf Thiobenzamide unter B. von Amidoximen (TIEMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 19. 1668). Analog wirkt es auf Dithiobenzoesäure, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CS} \cdot \text{SH}$, unter B. von Thiobenzhydroxamsäure, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{NOH})\text{SH}$. Der Vf. ließ auf das nach FLEISCHER (LIEBIG'S ANN. 140. 240) aus Benzotrichlorid und alkoh. Kaliumsulfid in alkoh. Lsg. dargestellte K-Salz der Dithiobenzoesäure in wss. Lsg. Hydroxylaminchlorhydrat und K_2CO_3 einwirken; die Lsg. entfärbt sich rasch

unter H_2S -Entw. Das K-Salz der *Thiobenzhydroxamsäure* zieht er mit A. aus dem beim Konzentrieren im Vakuum erhaltenen Rückstand aus, säuert mit verd. H_2SO_4 an u. extrahiert die ölige freie Verb. mit Ä.; die Lsg. gibt mit $FeCl_3$ eine bläulich-violette Färbung, mit überschüss. einen schwarzen Nd. Die S. u. ihre Alkalisalze zers. sich leicht unter Abspaltung von S, die freie S. zum großen Teil in Benzotrinitril, S u. H_2O . — Das K-Salz gibt in alkoh. Lsg. mit Benzylchlorid den *Benzyläther*, $C_{14}H_{15}ONS = C_6H_5 \cdot C(:NOH) \cdot SC_2H_5$, in welchem das Benzyl wahrscheinlich am S sitzt; weiße, krystallinische M. (aus Bzl.), F. 120—122°; er ist l. in konz. Alkali und gibt in äth. Lsg. mit Na ein Salz; in Pyridinlsg. entsteht mit Benzoylchlorid die *Benzoylverb. des Benzyläthers*, $C_{21}H_{17}O_2NS = C_6H_5 \cdot C(SC_2H_5) : NO \cdot COC_6H_5$; kleine, farblose Prismen (aus A.), F. 135°. — *Dibenzoylverb. der Thiobenzhydroxamsäure*, $C_{21}H_{15}O_2NS = C_6H_5C(SCOC_6H_5) : NO \cdot CO \cdot C_6H_5$; aus dem K-Salz in wss. Lsg. mit Benzoylchlorid u. Soda; kleine, farblose Prismen (aus A.), F. 90—92°; ist beim Kochen mit verd. HCl beständig analog der Dibenzoylverb. der β -Dibenzoylbenzhydroxamsäure; gibt mit alkoh. KOH zum Teil Thiobenzhydroxamsäure und Benzoesäure, zum größeren Teil Benzhydroxamsäure, $C_6H_5C(OH) : NOH$, Thiobenzoesäure, $C_6H_5CO \cdot SH$, und Benzoesäure. (Atti R. Acad. dei Lincei, Roma [5] 18. I. 687—90. 20/6. Lab. di chimica-farmac. Istituto di studi sup. Firenze.) BLOCH.

M. Nierenstein, *Zur Konstitutionsfrage des Tannins*. (VI. Mitteilung. V.: vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1122; C. 1909. I. 1558.) Die Behauptung von ILJIN (S. 200), daß nach Auffassung des Vf. Tannin mit der Digallussäure zu identifizieren sei, beruht anscheinend auf einem Irrtum. Vf. ist vielmehr der Ansicht (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 78; C. 1908. I. 824), daß sich das Tanningemenge in Digallussäure, für die er den Namen Tannin beibehält, und eine in der Brücke hydroxylierte Digallussäure, das Leukotannin, auflösen läßt. — Von der Elementaranalyse darf man sich bei der Aufklärung amorpher Prodd., wie des Tannins, wenig Aufklärung versprechen, sondern vielmehr von der Untersuchung der Abbau-, bezw. Umwandlungsprodukte. — Vf. weist darauf hin, daß das Tannin schon bei der Dialyse, eine der Reinigungsmethoden ILJINs, in Gallussäure zerfällt und durch H_2S zu Gallussäure verseift wird. — Bei der von ILJIN aus Handelstannin erhaltenen Phenylhydrazinverb. handelt es sich wohl um das *Gallalphenylhydrason*, $C_{15}H_{12}O_3N_2$, das Vf. schon 1906 aus Handelstannin in essigsaurer Lsg. + Phenylhydrazin erhalten hatte; Spieße, aus Essigsäure, F. 172 bis 176°. Den Gallusaldehyd kann man sich aus dem Leukotannin entstanden denken. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3552—53. 25/9. [26/7.] Bristol. Chem. Department of the Univ.) BUSCH.

J. Herzig und V. Benner, *Zur Kenntnis des Methylotannins*. (Vgl. HERZIG, TSCHERNE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 989; C. 1905. I. 933.) Die Methoxylzahl des aus Tannin puriss. pro analysi mit Diazomethan erhaltenen *Methylotannins* beträgt 37,2—37,9%; einer weiteren Einw. von Diazomethan widersteht die Verb. Ein Prod. von 37,78% OCH_3 hatte nach 2-tägigem Stehen mit überschüss. Diazomethan 38,28% OCH_3 ; bei weiterer 4-tägiger Einwirkung trat keine Erhöhung des Methoxygehaltes mehr ein. — Damit steht in Einklang, daß sich Methylotannin weder bei gewöhnlicher, noch bei reduzierender Acetylierung verändert (6-stdg. Erhitzen von 1 g Methylotannin mit 1 g Na-Acetat, 10 g Zn, 15 g Eg. u. 15 g Essigsäureanhydrid). Methylotannin erweicht bei 115° und ist erst bei 125° vollständig geschm. — Nach 5-stdg. Erwärmen von 8,61 g Methylotannin mit 300 ccm einer 10%ig. wss. KOH -Lsg. auf dem Wasserbade, wobei sich das suspendierte Prod. in dem Maße löste, als Zers. eintrat, erwies sich der ungel. gebliebene, 57,6% des Ausgangsmaterials betragende Rückstand als Methylotannin mit 38,24% OCH_3 .

(aus w. A.). Beim Versetzen der w. alkoh. Lsg. von Methylotannin mit methylkoh. KOH erfolgte sofort totale Zers. — Aus den Verss. ergibt sich mit großer Wahrscheinlichkeit, daß Methylotannin entweder eine einheitliche Verb. ist, oder daß im anderen Falle seine Komponenten die gleiche elementare Zus. u. die gleiche Anzahl substituierbarer OH-Gruppen aufweisen.

Bei der Behandlung des *Tannins* mit Diazomethan ist nach Ablauf der Rk. ein Teil des Methylotannins in Lsg., ein geringer Teil als Bodensatz abgeschieden; die optische Drehung des gel. Prod. ist größer als die des abgeschiedenen. Die Werte ändern sich beträchtlich, wenn die Substanz in w. A. gel. und in der Kälte ausgeschieden wird ($[\alpha]_D = 7,0^\circ$ bei 37,22% OCH_3 u. $[\alpha]_D = 16,05^\circ$ bei 37,78% OCH_3). Durch Behandlung mit Eg. wird die spez. Drehung bedeutend erhöht, ohne daß Essigsäure chemisch gebunden oder absorbiert wird. Beim Ausfällen des Methylotannins aus alkoh. Lsg. ließ sich ein Zurückdrängen der spez. Drehung konstatieren; ferner wies in einigen Fällen die Substanz aus der alkoh. Lauge eine größere Drehung auf, als die direkt aus A. ausgeschiedene. — Bei der Zers. von Methylotannin mit h. wss. KOH entstehen Di- u. Trimethyläthergallussäure, wahrscheinlich im Verhältnis 2 : 4; beide Äthersäuren sind widerstandsfähig gegen Kali. Zerss. mit SS. oder Enzymen sind noch nicht gelungen. — Die Resultate der Unters. lassen sich mit den NIERENSTEINschen Tanninformeln nicht gut in Einklang bringen. (Monatshefte f. Chemie 30. 543—54. 10/9. [24/6.*] Wien. I. Chem. Lab. d. Univ.)

HÖHN.

W. Manchot und J. R. Furlong, *Über Isomerie bei Anilen (Schiffchen Basen)*. Vff. berichten über einen Fall sehr ausgebildeter Dimorphie, der dadurch bemerkenswert ist, daß sich mit Sicherheit das Vorliegen chemischer Isomerie erkennen läßt. Mischt man die konz., alkoh. Lsgg. von *Salicylaldehyd* u. *p-Aminobenzoessäureäthylester* und bewirkt rasches Krystallisieren durch Reiben mit dem Glasstab, so erhält man das entstandene *Anil*, $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}$, in flachen Tafeln von sechseckigem Umriß; u. Mk. ist der einzelne Krystall farblos; größere Mengen erscheinen dem bloßen Auge gelblich bis gelb. — Arbeitet man mit verdünnteren Lsgg. und läßt langsam krystallisieren, dann erscheint das Anil als rote Modifikation in langen, prismatischen Krystallen; einzeln erscheint ein Krystall u. Mk. intensiv gelb bis orangerot (je nach Dicke); für das bloße Auge sind größere Mengen orangerot. Die beiden Formen sind auch in Löslichkeit u. F. verschieden; die gelbe Modifikation schm. bei raschem Erhitzen glatt bei $87,5^\circ$; die rote dagegen schm. bei 83° für einen Moment, wird aber, ohne daß es zur vollständigen Verflüssigung kommt, unter Gelbwerden sofort wieder fest und schm. dann aufs neue bei $87,5^\circ$.

Daß chemische Isomerie vorliegt, zeigt sich in dem verschiedenen chemischen Verhalten der beiden Modifikationen. Wie immer man das Anil synthetisieren mag, ob in sd. A. oder bei -15° , stets ist die gelbe Form das primäre Reaktionsprod. Werden die Komponenten in sd. A. gel., u. wird die Lsg. schnell gekühlt, so enthält die Abscheidung keine Spur der roten Krystalle; ebenso entsteht beim Arbeiten bei -15° nur die gelbe Form. Nach einiger Zeit jedoch, schneller, wenn nach längerem Stehen die Temp. bis 0° steigt, bilden sich rote Krystalle. Da somit die rote Form nicht durch Synthese gewonnen werden kann, sondern nur durch Umlagerung, so ist der Beweis erbracht, daß beide Formen chemisch verschieden sind. — Durch Umkrystallisieren lassen sich beide ineinander umwandeln. Es besteht daher in Lsg. das Gleichgewicht: gelb \rightleftharpoons rot, zu dessen Einstellung allerdings Zeit erforderlich ist, u. zwar um so mehr, je niedriger die Temp. ist. Erhitzt man die rote Modifikation in konz., amyalkoh. Lsg. nur für einen Moment zum Sieden und kühlt dann sofort ab, so bekommt man sie größtenteils wieder zurück; wurde jedoch länger gekocht, so ergibt sich nur die gelbe Form. Wird andererseits eine

konz. Lsg. der gelben Modifikation erhitzt und dann abgekühlt, so fallen nur gelbe Krystalle.

Wenn man den gelben Krystallbrei mit der Fl. stehen läßt, so verschwinden allmählich die gelben Krystalle, und rote krystallisieren aus. Natürlich kann bei langsamem Krystallisieren einer übersättigten oder sehr verd. Lsg. die Abscheidung der roten Form auch ohne vorheriges Sichtbarwerden der gelben stattfinden, wenn es unterlassen wird, sofortiges Ausrystallisieren der gelben Form herbeizuführen. Auf diese Beobachtungen mußte bei der Mol.-Gew.-Best. Rücksicht genommen werden; sie wurde in Bzl., und zwar bei der gelben Form durch Kp.-Erhöhung, bei der roten durch Gefrierpunktserniedrigung ausgeführt; beide Formen sind monomolekular. — Infolge der Umwandlungen ist die Best. der Löslichkeiten schwierig. Wird ein Gemenge beider Isomeren mit einer unzureichenden Menge A. von 40 bis 50° übergossen, so bleibt nur rote Substanz übrig; 10 g 90%ig. A. lösen bei 15° in 3 Min. 1,140 g gelbe Substanz; von der roten lösen sich 0,936 g. — Wie die Lsg. verhält sich auch die Schmelze des Anils; wird diese langsam abgekühlt, so lassen sich deutlich rote Krystalle erkennen. — Durch die Verss. ist die Frage, ob bei den Anilen $R \cdot CH : N \cdot R$ chemische Isomerie auftritt, im Prinzip gelöst; es dürfte Stereoisomerie anzunehmen sein. Die Umwandlungsgeschwindigkeiten, Löslichkeiten und FF. liegen bei den Anilen nur selten so günstig, daß eine Trennung der Isomeren möglich ist. Schon geringe Änderungen im Molekül genügen, um diese Bedingungen im ungünstigen Sinne zu verschieben. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3030—36. 25/9. [5/8.] Würzburg. Chem. Inst. d. Univ.) JOST.

Efsio Mameli, *Bildung der Acetophenone aus Derivaten des Propylbenzols.* (Vgl. S. 1437.) Oxydation des α -Oxy- β -bromdihydroisosafrols. Mitbearbeitet von **Raimondo Bonu**. Dieses früher (l. c.) beschriebene, sich leicht zers. Prod. liefert beim Erhitzen mit Chromsäuregemisch bei 100° — und ebenso beim mehrstdg. Erhitzen mit 20%ig. HCl am Rückflußkühler — das *Acetopiperon*, $C_9H_8O_3$, F. 85—87°, identifiziert durch sein *Phenylhydrazon*, F. 113°. — Oxydation des α -Oxy- β -bromdihydroanethols. Mitbearbeitet von **Cesare Bignami**. Beim 3-stdg. Kochen von 168 g $K_2Cr_2O_7$ und 140 g H_2SO_4 in 800 g H_2O mit 140 g des Anethols entsteht — ebenso beim 2-stdg. Kochen des letzteren mit der dreifachen Menge 20%ig. HCl am Rückflußkühler — das *p-Methoxyacetophenon*, gelbgrünes Öl, Kp.₁₉ 185—190°, das durch sein *Semicarbazon*, $C_{10}H_{13}O_2N_3 = (OCH_3)^1 \cdot C_6H_4[C(: NNHCONH_2)CH_3]^3$, bereitet durch mehrstdg. Erhitzen von 1 g der Verb., 0,74 g Semicarbazidchlorhydrat und 0,65 g Kaliumacetat in wss. alkoh. Lsg. am Rückflußkühler, Krystalle (aus A.), F. 181—182°, charakterisiert wurde. (Gaz. chim. ital. 39. II. 165—72. 27/8. [März.] Pavia. Allgem. chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

G. Abati und E. Vergari, *Über die Hydrophthalsäuren. Einfluß der Gegenwart und der Stellung der Äthylengruppe auf die Refraktion und Dispersion der Hydrophthalsäureanhydride.* VIII. Mitteilung. (Forts. von S. 607.) Die Prüfung der BRÜHLschen Regeln (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 878. 1153; C. 1907. I. 1099. 1178) über den Einfluß der mehrfachen Bindungen auf das Lichtbrechungsvermögen ergab bei den *Phthalanhydriden* (Phthalanhydrid selbst, den Dihydrophthalanhydriden $\Delta^{1,4}$, $\Delta^{2,6}$, $\Delta^{2,5}$, $\Delta^{3,5}$ cis und trans, Tetrahydrophthalanhydriden Δ^1 , Δ^2 , Δ^3 , Δ^4 cis und trans, sowie den Hexahydrophthalanhydriden cis u. trans), ferner bei *Citracon-* und *Itaconanhydriden* von den zu erwartenden durchaus abweichende Resultate. Wegen aller dieser Daten sei auf das Original verwiesen, hier seien nur tabellarisch folgende Konstanten angeführt:

Substanz	D.	F.	n_D	n_D	n_D	n_D
<i>Phthalanhydrid</i>	D. ^{26,7} ₄ 0,795 5	128°	1,361 24	1,363 15	1,367 38	1,371 17
<i>Dihydrophthalsäureanhydrid-Δ^{1,4}</i>	D. ^{26,6} ₄ 0,799 9	133°	1,362 71	1,364 55	1,368 93	1,372 75
<i>Dihydrophthalsäureanhydrid-Δ^{2,6}</i>	D. ^{26,5} ₄ 0,816	82°	1,368 1	1,370 11	1,374 84	1,378 68
<i>Dihydrophthalsäureanhydrid-Δ^{2,5}</i>	D. ^{26,3} ₄ 0,808 4	73°	1,364 87	1,366 73	1,371 05	1,375 06
<i>Dihydrophthalsäureanhydrid-Δ^{3,5-cis}</i>	D. ^{26,6} ₄ 0,819 46	99–100°	1,368 31	1,370 36	1,374 73	1,378 69
<i>Dihydrophthalsäure-Δ^{3,5-trans}</i>	D. ^{26,4} ₄ 0,808 4	210°	1,365 24	1,367 12	1,371 52	1,375 28
<i>Tetrahydrophthalsäureanhydrid-Δ¹</i>	D. ^{26,1} ₄ 0,836 5	74°	1,374 55	1,376 44	1,381 39	1,385 51
<i>Tetrahydrophthalsäureanhydrid-Δ²</i>	D. ^{26,2} ₄ 0,819 1	77–78°	1,368 16	1,370 38	1,374 77	1,378 82
<i>Tetrahydrophthalsäureanhydrid-Δ³</i>	D. ^{26,0} ₄ 0,841 94	70–71°	1,377 44	1,379 58	1,384 42	1,388 49
<i>Tetrahydrophthalsäureanhydrid-Δ³</i>	D. ^{26,3} ₄ 0,809 5	70–71°	1,365 88	1,367 86	1,372 32	1,376 07
<i>Tetrahydrophthalanhydrid-Δ^{4-cis}</i>	D. ^{27,9} ₄ 0,837 38	58–59°	1,371 35	1,373 10	1,377 54	1,381 53
<i>Tetrahydrophthalanhydrid-Δ^{4-trans}</i>	D. ^{26,8} ₄ 0,811 82	130°	1,366 78	1,368 66	1,373 37	1,377 51
<i>Hexahydrophthalsäureanhydrid-cis</i>	D. ^{27,0} ₄ 0,836 01	32°	1,371 76	1,373 80	1,378 14	1,381 79
<i>Hexahydrophthalsäureanhydrid-trans</i>	D. ^{26,0} ₄ 0,807 16	140°	1,363 95	1,365 73	1,370 15	1,373 62
<i>Citraconanhydrid</i>	D. ^{27,6} ₄ 0,833 6	7,8°	1,368 62	1,370 61	1,375 22	1,379 37
<i>Citraconanhydrid, ohne Lösungsmittel</i>	D. ^{16,4} ₄ 1,250 03		1,470 02	1,473 90	1,483 97	1,492 82
<i>Itaconanhydrid</i>	D. ^{27,2} ₄ 0,824 95	64–65°	1,367 11	1,369 02	1,373 5	1,377 46

Die Darst. der untersuchten Verbb. geschah nach den Angaben BAEYERS, bezw. nach früheren Mitteilungen von Vf. und Mitarbeitern. Erwähnt sei nur, daß zur Darst. des *Tetrahydrophthalanhydrids-Δ¹* nach BAEYER das Erhitzen der *Δ²*-Säure bei 220–230° im Vakuum geschah. Zur Trennung des *Δ³*-*Tetrahydrophthalanhydrids* von den bei der w. Reduktion der Phthalsäure erhaltenen Prodd. diente die Eigenschaft dieses Anhydrids, sich in Bzl.-Lsg. durch W. nicht in die entsprechende S. zu verwandeln. Alle anderen Anhydride addieren langsam W. und scheiden sich dann aus Bzl., in dem die Hydrophthalsäuren im Gegensatz zu den Anhydriden zwl. sind. Das *Hexahydrophthalanhydrid-cis*, Kp.₇₅ 205–235°, wurde bei längerer Einw. von Natriumamalgam auf *Δ¹*-Anhydrid beim Kochen erhalten, indem das entstehende Gemisch der Stereoisomeren der Hexahydrophthalsäure 10–12 Stdn. im Vakuum auf 210–220° erhitzt wurde. Das *Hexahydrophthalsäureanhydrid-trans* wurde durch 7–8 stdg. Erhitzen der nach BAEYER bereiteten hexahydrofumaroiden Säure mit 6 Tln. Acetylchlorid dargestellt. (Gaz. chim. ital. 39. II, 142–54. 27/8. 1909. [Novbr. 1908.] Neapel. Chem.-pharmaceut. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

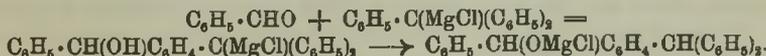
Heinrich Haensel, *Ätherische Öle. Birkenknospenöl*, D.²⁰ 0,9748, $\alpha_D = -5,73^\circ$; Gehalt an Gesamtbetulol 73,2%, davon 29,6% verestert und 47,1% in freiem Zustande. Das Betulol ist zum Teil an Essigsäure gebunden, aber auch die Ggw. von Ameisensäure im Öl ist wahrscheinlich. — *Ficariaöl*. Aus dem mit wenig Blüten gemischten Kraut von *Ranunculus Ficaria* L. durch Dest. mit Wasserdampf gewonnen; dunkelbraunes, mit festen Ausscheidungen durchsetztes, tabakartig

riechendes Öl, D.²⁴ (nach dem Filtrieren) 0,9101. Reduziert ammoniakal. Silberlsg. unter Spiegelbildung u. geht zwischen 150 u. 310° über; es enthält *Palmitinsäure*. — *Makassar-Sandelholzöl*, D.¹³ 0,9723, $\alpha_D = -16,92^\circ$, l. in 2 Tln. u. mehr 70%ig. A.; VZ. 7,7, Santalolgehalt 96%. — *Sandelholzöl, neucaledonisches*. Gelb, im Geruch vom ostindischen Öl nicht zu unterscheiden; D.²⁰ 0,8665, $\alpha_D = 21,65^\circ$, l. in 2 Vol. und mehr 70%ig. A. VZ. 6,1, Santalolgehalt 95,5%. — *Spargelwurzöl*. Aus trocknen Wurzeln gewonnen; Ausbeute 0,0108%. Dunkelbraun, intensiv säuerlich riechend; D.²³ 0,8777, SZ. 33, EZ. 68. Enthält *Palmitinsäure*. — *Speikwurzöl* (*Valeriana celtica*). Ausbeute 0,1%. Gelb, dickflüssig, im Geruch an Baldrian u. Haselwurz erinnernd; D.²⁰ 0,9693, $\alpha_D = -42^\circ$, l. in jedem Verhältnis in 90%ig. A. VZ. 62,5, EZ. (des vorher verseiften, dann acetylierten Öles) 71,9. Enthält *Palmitinsäure* und ein bei etwa 255° sd. *Sesquiterpen*, D.²⁰ 0,9359, $\alpha_D = -30,88^\circ$. (Geschäftsbericht April-September. Pirna.) HELLE.

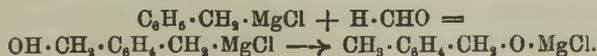
George F. Richmond, *Terpentin von den Philippinen*. Die von der Provinz Zambeles an bis in den äußersten Norden von Luzon verbreitete *Pinus insularis* Endl., die der *Pinus ponderosa* Dougl. und *P. Khasyá* Royle sehr ähnlich ist, läßt sich nach dem Box-Verf. harzen; der gewonnene *Terpentin* glich in Aussehen und Konsistenz krystallisiertem Honig u. roch milde u. angenehm. Bei erschöpfender Dest. mit Wasserdampf wurden aus ihm 23,4% wasserhellen *Terpentinöls* gewonnen, D.²⁰ 0,8593, $n_D^{20} = 1,4656$, $\alpha_D^{20} = +26,5^\circ$, von dem 96% zwischen 154 u. 165,5° übergangen. Der bei der Dest. mit Wasserdampf hinterbleibende Rückstand lieferte nach dem Filtrieren ein vorzügliches, hellbernsteingelbes Kolophonium. (The Philippine Journ. of Science 4. 231—32. Mai.) HELLE.

A. E. Tschitschibabin, *Zur Frage nach der Existenz des zweiten isomeren Triphenylmethylmagnesiumchlorids*. (Vgl. SCHMIDLIN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 426; C. 1908. I. 842.) Nur durch Einw. aromatischer Aldehyde lassen sich aus Triphenylmethylmagnesiumchlorid zwei verschiedene Prodd. erhalten, alle anderen Rkk. führen zur B. der n. Prodd. mit der benzoiden Struktur $(C_6H_5)_3C \cdot MgCl$. — Unterss. über die Rolle des *Triphenylmethyls* bei der B. des *p-Benzoyltriphenylmethans* sprechen gegen die Beteiligung des *Triphenylmethyls* an der Kondensationsrk., schließen sie aber immerhin noch nicht vollständig aus. Wandelt man z. B. Triphenylchlormethan in Ä. durch aktiviertes Mg in die Mg-Verb. um, kocht mit Bzl, filtriert im Wasserstoffstrom, versetzt das Filtrat mit Triphenylmethyl und Benzaldehyd und zerlegt schließlich mit verd. HCl, so ergibt sich *Triphenylmethan* und *Benzpinakolin*, durch Oxydation Triphenylcarbinol. Läßt sich hier auch die Beteiligung des *Triphenylmethyls* an der Rk. nicht völlig verwerfen, so weist die Tatsache, daß man bei manchen Verss. *p-Benzoyltriphenylmethan* erhält, bei anderen wiederum nicht, darauf hin, daß die Ursache der B. des *p-Benzoyltriphenylmethans* in anderen Substanzen zu suchen ist, vor allem in der Mg-Verb. selbst.

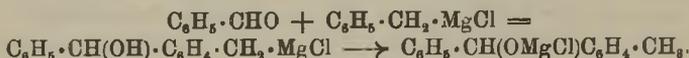
Außer der üblichen Rk. der Mg-Verb. mit Aldehyden, welche zur B. des Benzopinakolinalkohols führt, ist noch folgende Kondensationsrk. denkbar:



In ähnlicher Art verläuft z. B. die Einw. von Formaldehyd auf Benzylmagnesiumchlorid (TIFFENEAU, DELANGE), indem hierbei nicht Phenyläthylalkohol entsteht, wie n. zu erwarten wäre, sondern der isomere o-Toluyalkohol:



Um eine derartig verlaufende Kondensation auch für das Triphenylmethylmagnesiumchlorid wahrscheinlich erscheinen zu lassen, mußte ihr Eintritt beim Arbeiten mit aromatischen Aldehyden nachgewiesen werden. Es wurden daher die Verss. von HELL wiederholt (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 453; C. 1904. I. 949), bei denen durch *Einw. von Benzylmagnesiumchlorid auf Benzaldehyd* das Toluylenhydrat, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(OH)C_6H_5$, erhalten worden war. Dabei ergab sich, daß in der Tat gleichzeitig *Phenyl-o-tolyl-* u. *Phenyl-p-tolylcarbinol* entstehen:



Die B. dieser Alkohole wies man nach durch Oxydation des Rk.-Prod. mit Chromsäure und mit $KMnO_4$; hierbei bilden sich neben Benzoesäure auch *o-Benzoylbenzoesäure* und *p-Benzoylbenzoesäure*.

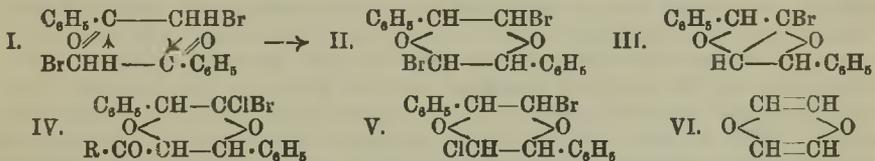
Zur Darst. gibt man zur Lsg. des Benzoylmagnesiumchlorids allmählich Benzaldehyd und zerlegt mit W., dann mit verd. Essigsäure; zunächst erhält man so Toluylenhydrat (Krystalle aus Lg., F. 68°). Wird der Rückstand mit $K_2Cr_2O_7$ + verd. H_2SO_4 2 Tage gekocht, so ergibt sich, neben Anthrachinon und Benzoesäure, *o-* und *p-Benzoylbenzoesäure*. *o-Säure*, Krystalle aus sd. Xylol; F. 127°; krystallisiert aus W. mit Krystallwasser, das sie bei 60° verliert; gibt bei der Dest. *Anthrachinon*. Die in kleiner Menge erhaltene *p-Säure* fällt aus h. Xylol als ungefärbtes, krystallinisches Pulver; F. 194°. — Auch bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in neutraler Lsg. entsteht *o-Säure*. — Diese Ergebnisse machen die Erklärung der B. von *p-Benzoyltriphenylmethan* durch eine Kondensationsreaktion äußerst wahrscheinlich, da die Stellung der Gruppe $MgCl$ in den Verb. $C_6H_5 \cdot C(MgCl)(C_6H_5)_2$ u. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot MgCl$ völlig analog ist. Wenn sich bei der Triphenylmethylmagnesiumchloriddarst. bald *p-Benzoyltriphenylmethan*, bald Benzpinakolin bildet, so dürfte, je nach den Bedingungen, die Rk. entweder im Sinne der Kondensation oder in üblicher Weise verlaufen.

Die frühere Beobachtung, daß nur aus den an Triphenylmethyl reichen Lsgg. sich zuweilen das *p-Benzoyltriphenylmethan* erhalten läßt, hat sich auf Grund weiterer Verss. als nicht richtig erwiesen. Es ließ sich die B. von *p-Benzoyltriphenylmethan* auch in solchen Fällen nachweisen, wo nach SCHMIDLIN nur die β -Verb. vorhanden sein sollte. Unter den Bedingungen, welche bei der Darst. der α -Verb. innegehalten werden, ergab sich immer eine gewisse Menge Benzpinakolin. Als Beispiel beschreibt Vf. zwei Verss. Aus dem ersten Vers. geht hervor, daß die α -Verb., falls sie überhaupt existiert, im Vergleich mit der β -Verb. nicht so labil ist, wie SCHMIDLIN glaubt. Als einzig möglicher Ausweg bleibt nur die Hypothese einer enantiotropen Tautomerie (in Lsg.) der α - und β -Verb.; doch ist eine solche Voraussetzung mindestens unnötig. — Auch in SCHMIDLINS Verss. finden sich Tatsachen, welche beweisen, daß die α -Verb. nicht so labil ist, wie er annimmt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3469—79. 25/9. [14/8.]) JOST.

Oskar Widman, *Über die Konstitution der sogenannten Halogendiphenacyle*. Durch Einw. von Natriumalkoholat in k. A. auf ω -Bromacetophenon erhielt FRITZ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28. 3032; 29. 1750; C. 96. I. 110; II. 354) einen Körper, den er als *Bromdiphenacyl*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$, auffaßte, und von welchem später isomere Verb. aufgefunden wurden. Vf. gewann das α - und β -Bromdiphenacyl beim Behandeln äquimolekularer Mengen Benzalacetessigester u. *Bromacetophenon* mit einer alkoh. Lsg. von Na bei -10° . Bezüglich der Konstitution dieser Verb. teilt er nicht die Auffassung von PAAL, SCHULZE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 168; C. 1902. I. 421) die den α -, β - u. δ -Verb. die Formel $C_6H_5 \cdot C(OH) : C(Hlg) \cdot CH : C(OH)C_6H_5$ (geometrische Stereoisomere) zuschreiben, während sie die

γ -Derivate als Diketone, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(Hlg)CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$, auffassen. Die γ -Verbb. kennzeichnen sich durch ihre Rk. als wirkliche Dibenzoyläthanderivate; gegen die für die α -, β - u. δ -Verbb. aufgestellte Formel lassen sich folgende Einwendungen machen: 1. Es ist unverständlich, warum nie ein Übergang der Enol- in die Ketoform wahrzunehmen ist. 2. Die Verbb. reagieren nicht mit Ketonreagenzien und sind 3. auch gegen Hydroxylreagenzien unempfindlich. 4. Sie geben keine $FeCl_3$ -Rk. 5. Sie lassen sich nicht in Furfuran-, Thiophen- u. Pyrrolderivate überführen, während dies beim Diphenoxyl selbst gelingt. 6. Sie entfärben, obwohl ungesättigt, nicht Brom in $CHCl_3$ oder $KMnO_4$ in Eg. Demnach dürften die α -, β - u. δ -Verbb. weder Keto- oder Hydroxylgruppen, noch Doppelbindungen enthalten.

Im Gegensatz zu den ω -Halogenacetophenonen wird das Acetophenon selbst von Na-Äthylat in A. nicht angegriffen; die Rk. hängt demnach von der Anwesenheit des Halogenatoms ab. Die Kondensation könnte vielleicht nach I. \rightarrow II. verlaufen; das Alkali entzieht dann 1 Mol. Halogenwasserstoff, und es entsteht eine zentrale Kohlenstoffbindung (III.). Diese Formel trägt allen erwähnten negativen Rkk. der α - u. β -Halogendiphenacyle Rechnung; ebenso erklärt sie die positiven Rkk., sowie den Nichtaustritt des zweiten Halogenatoms bei der B. Bei der Reduktion mit Mg Pulver erhält man 1,2-Dibenzoyläthan, während mit Na-Amalgam *Diphenyltetramethylenglykol* sich bildet. Die Formel läßt erwarten, daß gelegentlich auch die zentrale C-Bindung aufgehoben wird, was in der Tat der Fall ist. — Durch Einw. von Fettsäurechloriden oder -bromiden, sowie von HCl und HBr in Eg. auf die β -Verbb. entstehen Additionsprodd., die gleichfalls keine Keto- oder Hydroxylgruppen enthalten. Offenbar geschieht die Anlagerung auf Kosten der zentralen Bindung. Da die Säurechloridverbb. sehr beständig sind, können Halogen und Säurerest kaum an demselben C-Atom haften (IV.); Halogenwasserstoffverbb. (V.).



Formel V. fällt im wesentlichen zusammen mit dem Zwischenprod. (II.); demnach müßten die Halogenwasserstoffadditionsprodd. der β -Halogendiphenacyle äußerst leicht von Alkalien in Halogendiphenacyle zurückgeführt werden. Diesbezügliche, von PAAL und SCHULZE angestellte Verss. sind widersprechend. Auch die Angaben von PAAL u. DEMELER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 29. 2092) über die B. des α - u. β -Derivats beim Behandeln von *Bromacetophenon* mit Na-Äthylat in A. kann Vf. nicht bestätigen; er erhielt stets das bei 161° schm. β -Derivat, oft in besserer Ausbeute als die α -Verb. — Die Darst. des *HCl-Additionsprod. des β -Bromdiphenacyls* (nach PAAL, SCHULZE) kann man dadurch vereinfachen, daß man das mit W. ausgefällte Rk.-Prod. direkt abfiltriert und aus A. umkrystallisiert. — Löst man das reine Additionsprod. in viel h. A., läßt erkalten und tropft die alk. Lsg. von Na hinzu, so scheidet sich beim Verdünnen mit W. eine voluminöse Krystallmasse ab, die beim Umlösen aus A. zuerst große, platte Nadeln, dann feine, wollige Nadeln liefert. Durch Trennung mittels Bzl. läßt sich α - u. β -Bromdiphenacyl isolieren. Bemerkenswert ist, daß man nicht nur die α - in die β -Verb., sondern auch, und zwar auf diese Weise, das β -Derivat in das α -Derivat umwandeln kann.

Auch durch das sonstige Verhalten des HCl-Additionsproduktes wird des Vfs. Formulierung bestätigt; die Additionsprodd. schm. unter stürmischer Zers., während

die Halogenphenacyle, die wegen ihrer zentralen Bindung stabiler sind, ohne Zers. schm. — Bei der Reduktion der Additionsverb. mit $HJ + P$ oder Zinkstaub in Eg. entsteht Acetophenon. — Wird Chlorwasserstoffbromdiphenacyl mit Na-Amalgam in A. behandelt, so bildet sich *Diphenyltetramethylenglykol* (FRITZ); F. 93—94°. — Formel III. läßt cis- und trans-Form erwarten; bezüglich der von PAAL, SCHULZE gewonnenen dritten Form (δ -Joddiphenacyl) dürfte sich herausstellen, daß die sogen. β -Verb. nur ein verunreinigtes Präparat der δ -Verb. ist. — Mit der Erkenntnis der Konstitution dieser und verwandter Verbb. wird eine veränderte Nomenklatur nötig. Die früher als *Diphenacyl* und *p-Halogendiphenacyle* bezeichneten Verbb. können zweckmäßig *1,2-Dibenzoyläthan* u. *1,2-Dibenzoylhalogenäthan* benannt werden. Bezeichnet man ferner den aus 2O- und 4C-Atomen bestehenden Ring (VI.) als *1,4-Dioxin*, so sind die α - und β -Bromdiphenacyle (III.) (cis-trans)-*2,5-Diphenyl-3-brom-2,5-dihydrodioxine* und z. B. das Additionsprod. Bromdiphenacyl + HBr (II.) *2,5-Diphenyl-3,6-dibromtetrahydrodioxin*. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3261—70. 25/9. [11/8.] Upsala. Univ.-Lab.) JOST.

P. C. J. Euwes, *Die Sulfonierung des Naphthalins; quantitative Verfolgung*. Der Vf. studierte bei dieser Sulfonierung auf Veranlassung von HOLLEMAN den Einfluß der Temp., der Zeit, das Gleichgewicht α -Säure \rightleftharpoons β -Säure und den Einfluß einiger Katalysatoren.

Darstellung der Bleisalze der beiden Naphthalinsulfosäuren. *Bleisalz der α -Säure*, $Pb(C_{10}H_7O_3S)_2 \cdot 2H_2O$; man erhitzt 128 g Naphthalin mit 98 g 100%ig. H_2SO_4 in einem mit Wattepfropfen verschlossenen Kolben auf dem Wasserbad 8 Stdn. lang, gießt in 1 l h. W., filtriert nach dem Erkalten, gibt überschüssiges Bleicarbonat zu, extrahiert mit h. W., dampft ein, behandelt den Rückstand mit dem 10—12-fachen Gewicht A. von 85% 24 Stdn. lang, dampft ab, behandelt von neuem mit A., wiederholt diese Operationen so oft (etwa 5—6 mal), bis das Salz im zehnfachen Gewicht A. l. ist, und kristallisiert schließlich mehrmals aus W. um. Zur Kontrolle der Reinheit prüft man die Löslichkeit in W., indem man das Blei in einem bekannten Gewicht gesättigter Lsg. bestimmt. Der Vf. verwendete dazu die Methode von RUPP (mit KRAUSS, Arch. der Pharm. 241. 435; C. 1903. II. 1024). Er brachte die gesättigte Lsg. in einen 200 ccm-Kolben, gab dazu 25 ccm KJO_3 von bekanntem Gehalt, füllte bis zur Marke mit W., filtrierte durch ein trockenes Filter, fügte 50 ccm des Filtrats zu einer Lsg. von 1 g KJ in 50 ccm W. und einigen ccm H_2SO_4 und titrierte nach einer halben Stunde das Jod mit $Na_2S_2O_3$. Die Löslichkeit in 100 g W. von 24,9° beträgt 4,195 g. Bei dreitägigem Erhitzen auf 150° färbt sich das Salz schwarz, wahrscheinlich infolge Zers. in PbS. — *Bleisalz der β -Säure*; wurde dargestellt durch 8-stdg. Erhitzen von 1 Mol. Naphthalin und 1 Mol. H_2SO_4 von 100% bei 160°, Überführung in das Bleisalz, Extraktion des letzteren mit A. von 85% bei gewöhnlicher Temp. und mehrmaliges Umkristallisieren des Rückstandes aus viel h. W.; 100 g W. von 24,9° l. 0,407 g Salz. — Die freien SS. wurden aus den Bleisalzen mit H_2S freigemacht. *α -Naphthalinsulfosäure*, $C_{10}H_7 \cdot SO_3H$; F. 87—88°; nicht so stark hygroskopisch wie in der Literatur angegeben. — Die *β -Säure* enthält 1 Mol. hartnäckig festhaftendes W.; F. 124°; die Angabe, die wasserfreie S. schmelze bei 100—102° (KRAFFT, ROOS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 26. 2823; C. 94. I. 146), ist unwahrscheinlich. — Die Analyse der Gemische von α - und β -naphthalinsulfosäurem Blei erfolgte nach HOLLEMAN (Rec. trav. chim. Pays-Bas 18. 272; C. 99. II. 251).

Die Resultate der Prüfung sind: Beim Erhitzen von 1 Mol. Naphthalin mit 1 Mol. H_2SO_4 bildet sich bei 80° fast reine α -Sulfosäure; die Menge der β -Säure nimmt mit der Temp. zu und ändert sich von 150—160° ab nicht mehr. Bei viel

höherer Temp. bilden sich in wachsenden Mengen Disulfosäuren und Sulfone, und es vermindert sich die Menge des nicht angegriffenen Naphthalins. — Die Dauer des Erhitzens übt einen großen Einfluß auf das erhaltene Prod. aus, das primäre Prod. ist die α -Säure, welche sich in die β -Säure umlagert. Bei 143 und 158° stellt sich zwischen beiden SS. ein Gleichgewichtszustand ein, der wahrscheinlich auf eine hydrolytische Spaltung der beiden SS. in Naphthalin und H_2SO_4 zurückzuführen ist. Bei 129° vollzieht sich wahrscheinlich neben dieser Spaltung die intramolekulare Umlagerung $\alpha \rightarrow \beta$ -Säure. W. beschleunigt die B. des Gleichgewichts sehr stark. Nach Zusatz von 4% W. erfolgt die Einstellung schon nach 2-stdg. Erhitzen statt nach 6-stdg. ohne W. Gleichzeitig bleibt mehr Naphthalin unangegriffen. Zusatz von SO_3 verursacht die B. von Disulfosäure, Zusatz von P_2O_5 die B. von Sulfonen, welche die Zus. der Gemische stark beeinflussen. Mercuri- und Bleisulfat beeinflussen die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung nicht. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 28. 298—338. [Januar 1908.] Lab. f. organ. Chemie d. Univ. Amsterdam.)

BLOCH.

A. Fichtenholz, *Untersuchungen über die verzögernde Wirkung einiger Verbindungen auf die Hydrolyse der Glucoside durch Emulsin*. Gelegentlich einer Arbeit über den Nachweis des Arbutins in den Pflanzen (Journ. Pharm. et Chim. [6] 28. 255; C. 1908. II. 1385) hatte Vf. festgestellt, daß die Einw. des Emulsins auf das genannte Glucosid durch Tannin und Gallussäure verzögert, bezw. aufgehoben und das Arbutin selbst in reinem Zustande durch Emulsin nur langsam gespalten wird. — Um zu erfahren, ob die Emulsinwirkung durch das sich bei der Spaltung des Arbutins bildende *Hydrochinon* verzögert wird, hat Vf. die Wirkung desselben bei der Hydrolyse des *Arbutins*, *Salicins*, *Gentiopikrins* und *Amygdalins* studiert und gefunden, daß das *Hydrochinon* in der Tat die Spaltung des *Arbutins* ganz beträchtlich verlangsamt, daß aber seine verzögernde Wrkg. bei den übrigen Glucosiden eine kaum nennenswerte ist. Weiter studierte Vf. die verzögernde Wrkg. der *Gallussäure* auf die Spaltung des *Arbutins*, *Aucubins*, *Gentiopikrins*, *Coniferins*, *Amygdalins* und *Salicins* und diejenige des *Tannins* auf die Hydrolyse des *Arbutins*, *Aucubins* u. *Amygdalins* durch Emulsin. Hierbei stellte sich heraus, daß die *Gallussäure* die Hydrolyse des *Arbutins* vollständig, diejenige des *Aucubins* nahezu vollständig und diejenige der übrigen Glucoside mehr oder weniger hemmt. *Tannin* wirkt ebenfalls als Verzögerer der Hydrolyse der genannten Glucoside, jedoch ist es hier das *Aucubin*, dessen Hydrolyse am stärksten gehemmt wird. Die verzögernde Wrkg. des *Hydrochinons*, der *Gallussäure* und des *Tannins* auf die Glucosidspaltung durch Emulsin ist demnach eine weit kompliziertere Erscheinung, als bisher angenommen wurde. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 30. 199 bis 205. 1/9. Lab. von BOURQUELOT.)

DÜSTERBEHN.

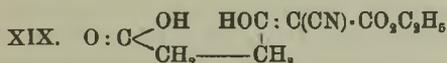
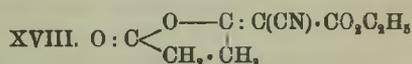
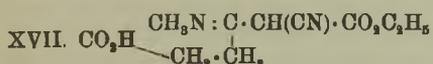
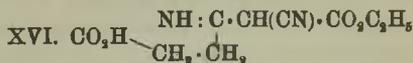
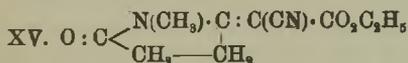
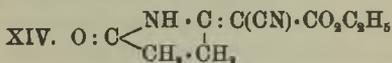
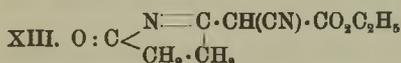
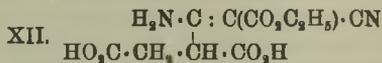
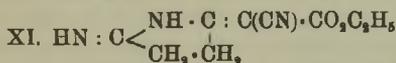
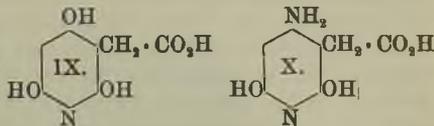
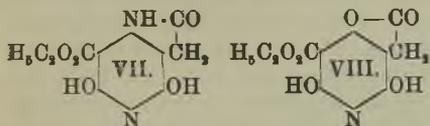
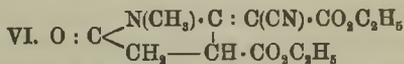
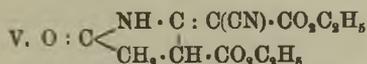
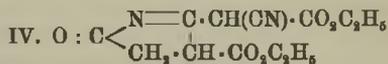
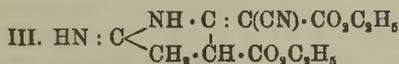
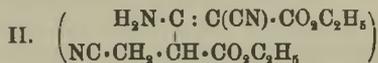
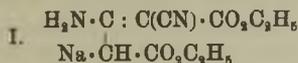
Stanley Robert Best und **Jocelyn Field Thorpe**, *Bildung und Reaktionen von Iminverbindungen*. X. Teil. *Die Bildung von Iminderivaten des Pyrrols und Isopyrrols aus Aminonitrilen*. (Teil IX: S. 14.) Nach ihrem Verhalten gegen HCl lassen sich die *Iminoverbb.* in drei Gruppen einteilen, die sich durch den Grad der Beständigkeit voneinander unterscheiden. Enthält nämlich das Imin an den der Carbimino-Gruppe benachbarten Kohlenstoffen einen negativen Substituenten X, so wird die Verb. durch verd. HCl momentan zum Keton hydrolysiert, während bei drei oder vier negativen Substituenten Chlorhydrate gebildet werden, die durch W. in HCl und Imin gespalten werden. Zur Erklärung dieses Unterschiedes wird man annehmen müssen, daß ersteres Imin ein wahres Imin der Formel $CH_2 \cdot C(:NH) \cdot CH_2 \cdot X$ ist, während die anderen Amine $XCH_2 \cdot C(NH_2) \cdot CX_2$ oder $CHX : C(NH_2) \cdot CHX_2$, bezw. $CHX_2 \cdot C(NH_2) \cdot CX_2$ sein müssen. Zwischen beiden Gruppen stehen die

zweifach negativ substituierten Imine, welche Amino-Imino-Tautomerie zeigen, da sie relativ beständige Chlorhydrate bilden, die aber doch mit der Zeit zu Ketonen hydrolysiert werden, die natürlich aus der Iminform hervorgehen. Eine solche Tautomerie hat auch E. v. MEYER (Ber. K. Sächs. Ges. Wiss., Math.-phys. Kl. 60. 146; C. 1908. II. 591) für die beiden krystallinischen Formen des β -Imino- α cyanpropans angenommen; diese werden aber wohl wie die beiden β -Iminobuttersäureäthylester (BEHREND, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 544; C. 99. I. 828) physikalisch isomer sein.

Nach vorstehendem muß die Na-Verb. des β -Imino- α -cyanoglutarensäureäthylesters (BARON, REMFRY, THORPE, Journ. Chem. Soc. London 85. 1726; C. 1905. I. 592) die Formel I. haben, derzufolge sie sich mit Jodacetonitril zur Verb. II. umsetzt, die aber in Ggw. des Alkalis sofort zum 2-Imino-4-carbäthoxytetrahydropyrroliden-5-cyanessigsäureäthylester (III.) kondensiert wird; die ebenfalls noch mögliche B. eines Cyclopentanderivats (S. 14) tritt nicht ein. Die entstandene Iminoverb. III. zeigt Amino-Imino-Tautomerie; sie bildet also ein Chlorhydrat, aus dem es durch W. zum größten Teil regeneriert wird, während es durch h. HCl oder durch HNO₃ in der Hitze in den 2-Keto-4-carbäthoxydihydroisopyrrol-5-cyanessigsäureäthylester (IV.) übergeführt wird. Dieses durch Hydrolyse und gleichzeitige Umlagerung entstandene Keton löst sich erst in w. wss. Na₂CO₃, wobei ein Salz des 2-Keto-4-carbäthoxytetrahydropyrroliden-5-cyanessigsäureäthylesters (V.) gebildet wird; denn das hieraus dargestellte Ag-Salz gibt mit Methyljodid den 2-Keto-4-carbäthoxy-1-methyltetrahydropyrroliden-5-cyanessigsäureäthylester (VI.), der die Methylgruppe am N enthält, da er bei der alkal. Hydrolyse Methylamin und den sauren α -Cyan- β -keto adipinsäureäthylester, HO₂C·CH₂·CH₂·CO·CH(CN)·CO₂C₂H₅, liefert. Letzterer Ester, der schließlich in Bernsteinsäure und Malonsäure gespalten werden kann, entsteht auch aus der Isopyrrolverb. (IV.). Wesentlich anders verhalten sich die beiden isomeren Ketone, die gegenseitig ineinander umgewandelt werden können, bei der sauren Hydrolyse. Der 2-Keto-4-carbäthoxytetrahydropyrroliden-5-cyanessigester wird nämlich in Analogie mit dem Verhalten des β -Imino- α -cyanoglutar-säureesters (I. c.) durch Kochen mit verd. SS. in Carbäthoxyglutazylessigsäurelactam (VII.) umgewandelt, das nach dem Auflösen in w. Na₂CO₃ durch NaNO₂ und Essigsäure in Trioxycarbäthoxyppyridylessigsäurelacton (VIII.) übergeführt wird; die alkal. Hydrolyse von VIII. ergibt Trioxypyridylessigsäure (IX.), während Glutazylessigsäure (X.) auf gleichem Wege aus Carbäthoxyglutazylessigsäurelactam (VII.) hervorgeht.

Eine Gruppe ähnlicher Rkk. nimmt ihren Ausgang vom 2-Iminotetrahydropyrroliden-5-cyanessigsäureäthylester (XI.), der aus III. durch Abspaltung einer Carbäthoxygruppe erhalten wird. Seine Konstitution wird damit bewiesen, daß man bei der vorsichtigen alkalischen Hydrolyse des 2-Keto-4-carbäthoxytetrahydropyrroliden-5-cyanessigesters (V.) eine zweibasische S. erhält, welche einige Grade oberhalb F. in das Carbäthoxyglutazylessigsäurelactam (VII.) übergeht, was nur möglich ist, wenn bei der Hydrolyse die Estergruppe des Cyanessigäurerestes intakt geblieben ist; die zweibasische S. muß also der β -Imino- α -cyanbutan- α,γ,δ -tricarbonsäuremonoäthylester, bzw. das tautomere Amin der Formel XII. sein. Das aus dem Imin erhaltene Keton besitzt eine besonders beständige, in k. wss. Na₂CO₃ unlösliche Isopyrrolform (XIII.); bei Einw. von alcoh. KOH entsteht daraus das K-Salz des 2-Ketotetrahydropyrroliden-5-cyanessigsäureäthylesters (XIV.), der sich in Na₂CO₃ unter Aufbrausen löst und beim Kochen mit W. in 2-Ketodihydroisopyrrol-5-cyanessigester (XIII.) zurückverwandelt wird. Der 2-Keto-1-methyltetrahydropyrroliden-5-cyanessigester (XV.) zerfällt wieder in Methylamin und α -Cyan- β -keto adipinsäuremonoäthylester. In Übereinstimmung mit dem in der Einleitung Gesagten ist der 2-Ketotetrahydropyrroliden-5-cyanessigester (XIV.) schon

durch bloßes Erwärmen mit wss. Na_2CO_3 zum β -Imino- α -cyanadipinsäuremonoäthylester (XVI.) aufzuspalten, weil dieser wegen der Amino-Imino-Tautomerie nicht so sehr zur inneren Anhydridbildung neigt; dasselbe gilt auch für den α -Cyan- β -methyl-iminoadipinsäuremonoäthylester (XVII.); beide können nur durch Dest. unter gewöhnlichem Druck wieder in die Pyrrolverbb. übergeführt werden. Ebenso zeigt der α -Cyan- β -ketoadipinsäuremonoäthylester die Fähigkeit, bei der Dest. in das Lacton (XVIII.) der Enolform (XIX.) überzugehen. Andererseits wäre aber das Prod. der Aufspaltung des Pyrrolringes im 2-Keto-4-carbäthoxytetrahydropyrroliden-5-cyanessigeste ein dreifach negativ substituiertes Imin, das nur in der Aminform existieren sollte; dem entspricht dann auch die große Beständigkeit des Pyrrolringes in dieser Verb.



Experimentelles. β -Imino- α -cyanoglutar säureäthylester, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_3$, aus 113 g Cyanessigsäureäthylester bei ca. 2-stdg. Erhitzen mit einer Lsg. von 11,5 g Na in 122 g A. und Behandeln der mit W. verd., schwach essigsauer gemachten Lsg. mit Wasserdampf, bis das Destillat nicht mehr sauer reagiert. — 2-Imino-4-carbäthoxytetrahydropyrroliden-5-cyanessigsäureäthylester, $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}_3$ (III.), aus 23 g β -Imino- α -cyanoglutar säureäthylester, in 1 Vol. A. gel., u. 2,4 g Na, in 50 g A. gel., bei langsamem Zusatz von 17 g Jodacetonitril unter Kühlung, blaßgelbe Nadeln aus viel A., F. 205° (Zers.), swl. in den gewöhnlichen organ. Fl.; unl. in sd., wss. Na_2CO_3 ; l. in wss. Alkalien, woraus es durch Essigsäure wieder gefällt wird; oxydiert sich in der alkal. Lsg. an der Luft zu einem blauen Körper; löst sich in konz. HCl, woraus es durch W. fast völlig unverändert wieder abgeschieden wird. Das sehr unbeständige Chlorhydrat scheidet sich aus konz., salzsaurer Lsg. des Imins krystallinisch ab. — 2-Keto-4-carbäthoxydihydroisopyrrol-5-cyanessigsäureäthylester,

$C_{12}H_{14}O_5N_2$ (IV.), aus dem Imin beim Eingießen seiner Lsg. in konz. HCl in 5 Vol. sd. W. oder bei Einw. von HNO_3 , farblose Nadeln aus verd. A., F. 109°; löst sich in wss. Na_2CO_3 erst beim Erwärmen unter B. der Pyrrolform; die alkal. Lsg. wird erst bei langem Kochen hydrolysiert; ll. in wss. Alkali; die Lsg. wird an der Luft blau; reagiert nicht mit Semicarbazid oder Anilin. — 2-Keto-4-carbäthoxytetrahydropyrroliden-5-cyanessigsäureäthylester, $C_{12}H_{14}O_5N_2$ (V.), aus der Isopyrrolverb. beim Erwärmen mit wss. Na_2CO_3 und Ansäuern der mit Eis gekühlten Lsg. mit HCl; das zuerst sich abscheidende Öl (Isopyrrolverb.) wird abfiltriert; Krystalle, F. 129°, l. in W., swl. in A.; einbasische S.; $Ag \cdot C_{12}H_{18}O_5N_2$, amorph; beim Schm. oder Erhitzen mit Lösungsmitteln, am besten beim Kochen mit W. erfolgt Rückbildung der Isopyrrolverb.

β -Imino- α -cyanbutan- α, γ, δ -tricarbonsäuremonoäthylester, $C_{10}H_{12}O_6N_2 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot C(:NH) \cdot CH(CN) \cdot CO_2C_2H_5$ (XII.), entsteht aus 10 g 2-Imino-4-carbäthoxytetrahydropyrroliden-5-cyanessigsäure beim Schütteln mit 50 ccm sd. W. und 10 ccm 50%ig. wss. KOH, bis HCl keinen Nd. mehr hervorruft (ca. 5 Min.); man säuert an u. äthert aus; farblose Prismen aus verd. HCl, F. 160° unter CO_2 -Entw. u. B. von Carbäthoxyglutazylessigsäurelactam; zl. in k. W.; $Ag_2 \cdot C_{10}H_{10}O_6N_2$, weiße Krystalle. — Liefert beim Erwärmen mit wss. KOH α -Cyan- β -ketoäpipsäuremonoäthylester, $C_9H_{11}O_5N = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CN) \cdot CO_2C_2H_5$ (XIX.), der aus den beiden cyclischen Ketonen beim Kochen mit wss. Na_2CO_3 bis zum Aufhören der NH_3 -Entw. (ca. 6 Stdn.) dargestellt wird; er wird aus der Lsg. des Na-Salzes durch HCl gefällt; farblose Nadeln aus verd. A., F. 104°, zers. sich bei 140° unter Gasentw., ll. in organischen Solvenzien außer PAe.; gibt in A. mit $FeCl_3$ Rotfärbung; zweibasische S.; $Ag_2 \cdot C_9H_9O_5N$, weiße Krystalle. — α -Cyan- β -oxy- α, β -hydromuconsäuremonoäthylesterlacton, $C_9H_9O_4N$ (XVIII.), aus vorstehendem Keton beim Erhitzen unter vermindertem Druck, Öl, Kp.₁₀ 142–145°, unl. in k. W., fast unverändert l. in sd. W., mit Wasserdampf flüchtig; wird durch h. wss. KOH sofort hydrolysiert. — Die vollständige Hydrolyse der cyclischen Ketone durch KOH führt zu Bernsteinsäure und Malonsäure.

Carbäthoxyglutazylessigsäurelactam, $C_{10}H_{10}O_5N_2$ (VII.), aus 2-Keto-4-carbäthoxydihydroisopyrrol-5-cyanessigeste beim Kochen mit 10%ig. wss. H_2SO_4 bis zum Erstarren des oben schwimmenden Öles oder aus β -Imino- α -cyanbutan- α, γ, δ -tricarbonsäuremonoäthylester beim Erhitzen auf 155°, Nadeln aus W., die sich ohne zu schm. bei höheren Temp. zers., unl. in allen Fl., unl. in k. Na_2CO_3 ; die durch $FeCl_3$ hervorgerufene Rotfärbung der wss. Lsg. geht beim Kochen in Grün über. — Carbäthoxyglutazylessigsäure, $C_{10}H_{12}O_6N_2$, aus dem Lactam beim Ansäuern der abgekühlten, alkal. Lsg.; bildet beim Kochen mit W. das Lactam zurück. — Trioxycarbäthoxyppyridylessigsäurelacton, $C_{10}H_9O_5N$ (VIII.) entsteht beim Eingießen der schwach alkal. Lsg. vorstehender S. nach Zusatz von überschüssigem $NaNO_2$ in h., verd. Essigsäure, mkr. Nadeln aus W., die sich beim Erhitzen, ohne zu schm., zers., wl. in W., unl. in Na_2CO_3 ; $FeCl_3$ ruft in der wss. Lsg. Rotfärbung hervor, die in der Wärme verschwindet; die freie S. existiert nicht. — Glutazylessigsäure, $C_7H_9O_4N_2$ (X.), aus Carbäthoxyglutazylessigsäurelactam beim Kochen mit 30%ig. wss. KOH bis zum Beginn einer NH_3 -Entw. und Ansäuern der mit W. verd. Lsg., schwach gelbliche Tafeln aus W., schm. bei schnellem Erhitzen unter Zers. bei ca. 270°, ll. in h. W.; die durch $FeCl_3$ rot gefärbte Lsg. wird beim Kochen grün; das Anhydrid konnte nicht isoliert werden (vgl. hierzu BARON, REMFREY, THORPE, l. c.). — Trioxypyridylessigsäure, $C_7H_7O_5N$ (IX.), aus Trioxycarbäthoxyppyridylessigsäure beim Kochen mit 30%ig. wss. KOH oder aus Glutazylessigsäure bei 2 stdg. Kochen mit 10%ig. wss. H_2SO_4 , gelbe Prismen aus W., schwärzt sich bei ca. 220°, ll. in W.; die Rotfärbung durch $FeCl_3$ verschwindet beim Erwärmen; ein Lacton konnte nicht erhalten werden.

2-Keto-4-carbäthoxy-1-methyltetrahydropyrroliden-5-cyanessigsäureäthylester, $C_{13}H_{16}O_4N_2$ (VI.), aus 5 g Silbersalz des 2-Keto-4-carbäthoxytetrahydropyrroliden-5-cyanessigesters, in 50 ccm trockenem Bzl. suspendiert, bei 2-stdg. Kochen mit überschüssigem CH_3J ; die filtrierte Lsg. wird eingedampft; farblose Nadeln aus A., F. 84°, unl. in k. wss. KOH; beim Kochen mit der berechneten Menge wss. KOH entsteht Methylamin und α -Cyan- β -keto adipinsäuremonoäthylester (s. oben). — 2-Iminotetrahydropyrroliden-5-cyanessigsäureäthylester, $C_9H_{11}O_2N_2$ (XI.), entsteht aus 10 g seines 4-Carbäthoxyderivats, wenn man dieses fein verteilt in 100 ccm W. von 80° suspendiert, hierzu 20 ccm 50% ig. wss. KOH setzt und die entstehende Lsg. nach 30 Sekunden schnell abkühlt; durch Essigsäure wird unverändertes Imin gefällt; das Filtrat hiervon kocht man; mkr. gelbliche Nadeln aus A., F. 256° (Zers.), sublimiert unverändert, wl. in organischen Mitteln, zl. in sd. W.; lagert sich beim Kochen mit W. um; unl. in Alkalicarbonaten oder -hydroxyden; beim Erwärmen mit Alkali wird der Ring gesprengt; l. in verd. HCl. — 2-Ketotetrahydropyrroliden-5-cyanessigsäureäthylester, $C_9H_{10}O_2N_2$ (XIV.), aus dem Imin (5 g), in 30 ccm w. W. suspendiert, bei Zusatz von 5 ccm konz. HCl und Stehenlassen der entstandenen Lsg., rhombische Prismen aus A., F. 181°; muß schnell umkristallisiert werden, da es sich in die Isopyrrolform umlagert; bildet in Alkalien unl. Alkalisalze; $K \cdot C_9H_9O_2N_2$, farblose Prismen aus W., swl. in A.; $Ag \cdot C_9H_9O_2N_2$, amorph. — 2-Ketodihydroisopyrrol-5-cyanessigsäureäthylester, $C_9H_{10}O_2N_2$ (XIII.), aus 2-Iminotetrahydropyrroliden-5-cyanessigester bei kurzem Kochen mit verd. HCl oder bei Zusatz seiner Suspension in Eg. zu einer sd. wss. $NaNO_2$ -Lsg., farblose Nadeln aus W. oder A., F. 145°; unl. in wss. Na_2CO_3 ; beim Kochen mit Na_2CO_3 erfolgt Ringsprengung; bei Einw. von k. konz., wss. KOH entsteht das K-Salz der Pyrrolform.

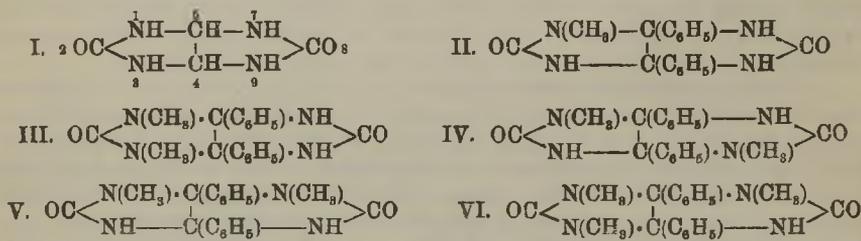
β -Imino- α -cyanadipinsäuremonoäthylester, $C_9H_{11}O_4N_2$ (XVI.), aus 2 g 2-Ketodihydroisopyrrol-5-cyanessigester oder seinem Isomeren beim Kochen mit 20 ccm 10% ig. wss. Na_2CO_3 in 5 Min. und Ansäuern der abgekühlten Lsg., Nadeln aus W., F. 131°, zers. sich bei 160° unter Gasentw.; beim Kochen mit wss. KOH entsteht α -Cyan- β -keto adipinsäuremonoäthylester; ebenso wirkt verd. Mineralsäure oder HNO_3 ; beim schnellen Destillieren entsteht 2-Ketodihydroisopyrrol-5-cyanessigester; $Ag \cdot C_9H_{11}O_4N_2$, weißer Nd., sehr lichtempfindlich. — 2-Keto-1-methyltetrahydropyrroliden-5-cyanessigsäureäthylester, $C_{10}H_{13}O_2N_2$ (XV.), aus dem Ag-Salz des 2-Ketotetrahydropyrroliden-5-cyanessigesters, in Bzl. suspendiert, beim Kochen mit überschüssigem CH_3J , farblose Prismen aus A., F. 120°, unl. in k. wss. KOH. — α -Cyan- β -methylimino adipinsäuremonoäthylester, $C_{10}H_{14}O_4N_2$ (XVII.), aus 5 g vorstehender Verb. beim Kochen mit 20 ccm 10% ig. wss. Na_2CO_3 und Ansäuern der abgekühlten Lsg., Nadeln aus W., F. 155°; beim Destillieren tritt wieder Ringschluß ein; beim Kochen mit KOH entsteht Methylamin und α -Cyan- β -keto adipinsäuremonoäthylester; $Ag \cdot C_{10}H_{13}O_4N_2$, weißer, krystallinischer Nd. (Journ. Chem. Soc. London 95. 1506—37. Sept. Manchester. Univ.)

FRANZ.

Heinrich Biltz, Über die Methyl derivative des Diphenylacetylendiureins. (In Gemeinschaft mit Rimpel.) Obwohl schon durch die früheren Arbeiten (BILTZ, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4806; C. 1908. I. 373) für die Acetylendiureine die symmetrische Formel wahrscheinlich war, fehlte doch bisher ein Beweis für dieselbe. Dieser Beweis konnte jetzt geliefert werden. Zugleich konnte gezeigt werden, daß die damals zur Erklärung gewisser Unregelmäßigkeiten bei der Acetylierung gemachte Annahme einer räumlichen Hinderung berechtigt ist. Zur Bezeichnung der Derivate des Acetylendiureins ist jetzt die in der Formel I. angegebene Bezifferung gewählt worden. (Wie im Original angegeben, wurde die Ziffer 6 ausgelassen, um die wegen der nahen Beziehungen des Acetylendiureins zur Harnsäure wünschenswerte gleiche Bezifferung der Stickstoffatome in beiden Verb. durchzuführen.) Die

Darst. der *Methyl-derivate des Diphenylacetylendiureins* geschieht entweder aus *Glyoxalonylglykolen* und Harnstoffen oder aus den *Äthern der Glyoxalglykole* und Harnstoffen, in beiden Fällen mit A. und HCl, oder aus den *Glyoxalonen* selbst mit Harnstoffen beim Kochen mit Brom u. A. Im ersten Fall wählt man die Ausgangsmaterialien zweckmäßig so, daß das Methyl nach Möglichkeit im Glyoxalonylglykol steht. Namentlich ist Dimethylharnstoff zu vermeiden. Mit diesen Methoden konnten sämtliche Methyl-derivate des Diphenylacetylendiureins mit Ausnahme des Tetramethyl-derivats erhalten werden. Der symm. Aufbau des Acetylendiureins geht daraus hervor, daß die in beiden Ringen verschiedenen methylierten Derivate auf zweierlei Weise dargestellt werden können, z. B. die 1,3,7-Trimethylverb. entweder aus Diphenyl-1,3 dimethylglyoxalon und Monomethylharnstoff oder aus Diphenyl-1-methylglyoxalonylglykol und Dimethylharnstoff.

Aus der Tatsache, daß Diphenylacetylendiurein nur zwei, Acetylendiurein aber vier Acetylgruppen aufnimmt, kann man schließen, daß eine räumliche Hinderung vorliegt. Da die Monomethylverb. des Diphenylacetylendiureins ebenfalls zwei Acetyle aufnimmt, beansprucht ein Methyl offenbar weniger Platz als ein Acetyl. Hieraus konnte für das *Diphenyl-1,9-* und das *Diphenyl-1,7-dimethylacetylendiurein* (IV. bezw. V.) die Stellung der Methylgruppen daraus gefolgert werden, daß ersteres eine Diacetylverb., letzteres nur eine Monoacetylverb. liefern kann, indem in den vorliegenden Komplexen wohl die Gruppierung $-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{N}(\text{CO}\cdot\text{CH}_3)-$, nicht aber die Gruppierung $-\text{N}(\text{CO}\cdot\text{CH}_3)-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{N}(\text{CO}\cdot\text{CH}_3)-$ sich darstellen läßt.



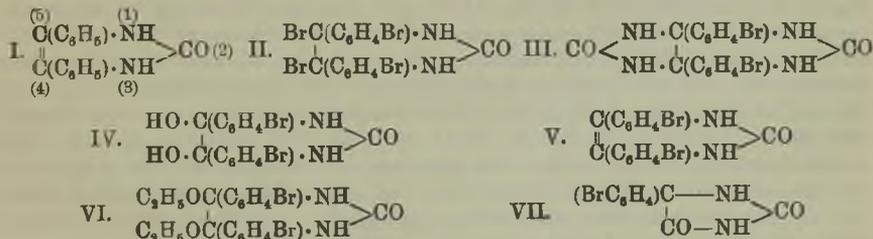
Experimenteller Teil. *4,5-Diphenylacetylendiurein*. Aus je 0,5 g Diphenylglyoxalonylglykol und Harnstoff in A. mit 1 ccm konz. Salzsäure. Krystalle. Zers. sich bei 360°. — *4,5-Diphenyl-1-methylacetylendiurein*, $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_4$ (II). Am bequemsten aus 3 g Diphenylglyoxalon, 2 g Monomethylharnstoff, 30–40 g A. u. 5 g Brom beim Kochen (30 Min). Entsteht auch aus syn-Diphenylglyoxalonylglykoldiäthyläther und Methylharnstoff oder aus Diphenyl-1-methylglyoxalon und Harnstoff oder aus Diphenyl-1-methylglyoxalonylglykol und Harnstoff. Krystalle aus Eg. F. 340° unter Zers.; ll. in h. Eg., wl. in A. u. Bzl., swl. in den übrigen Mitteln. — *3,7-* oder *7,9-Diacetylverb.*, $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_4$. Flache Prismen aus Bzl.; ll. in h. Eg., zwl. in A. und Bzl. Sintert über 230°. F. 240° unter geringer Zers. Ist vielleicht ein Gemisch der beiden angegebenen Diacetylverbh. — *4,5-Diphenyl-1,3-dimethylacetylendiurein*, $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_4$ (III). Aus 2 g Diphenyl-1,3-dimethylglyoxalon, 1,5 g Harnstoff, 30 g A. u. 4 g Brom beim Kochen oder aus Diphenyldimethylglyoxalonylglykol und Harnstoff oder auch aus Diphenylglyoxalonylglykol und symm. Dimethylharnstoff. Derbe Säulchen oder rhombische Blättchen aus Eg. Bleibt bis 365° unverändert; zll. in Eg., zwl. in A., swl. in den übrigen Lösungsmitteln. — *Diacetylverb.*, $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_4$. Mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat im Rohr bei 160° unter dauerndem Schütteln. Rhombische Blätter aus Bzl. F. 225°; sll. in Eg. oder Chlf., ll. in A. — *4,5-Diphenyl-1,9-dimethylacetylendiurein*, $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_4$ (IV). Aus 3 g Diphenyl-1-methylglyoxalon, 2 g Monomethylharnstoff, 30–40 g A. und 5 g Brom beim Kochen oder aus Diphenyl-1-methylglyoxalonylglykol u. Monomethylharnstoff.

In beiden Fällen entsteht ein Gemisch von 1,7- u. 1,9-Dimethylverb., von denen die letztere erheblich schwerer l. ist. Derbe Rhomboeder aus Eg. Bis 365° unverändert; sl. in Eg., zwl. in A., swl. in den übrigen Lösungsmitteln. — *Diäcetylverb.*, C₂₂H₂₂O₄N₄. Mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat im Rohr bei 160° unter dauerndem Schütteln. Rhombische Blättchen aus Bzl. F. 230°; sl. in Eg., Bzl., ll. in A. — *4,5-Diphenyl-1,7-dimethylacetylendiurein*, C₁₈H₁₈O₂N₄ (V.). Aus der Mutterlauge von der 1,9-Dimethylverb. Kann durch häufiges Krystallisieren aus A. oder besser vermöge ihrer leichten Acetylierbarkeit u. Löslichkeit in sd. Essigsäureanhydrid gereinigt werden. Die Acetylverb. wird mit alkoh. KOH verseift. Derbe, rhombische Tafeln aus Eg. oder A. F. 345° unter Zers.; sl. in Eg., ll. in A., wl. in den übrigen Lösungsmitteln. — *Monoacetylverb.*, C₁₀H₁₀O₂N₄. Krystalle aus Eg. oder Bzl. F. 272—273° unter geringer Zers.; sl. in Eg., zwl. in A. und Bzl., swl. in Ä. und Lg.

4,5-Diphenyl-1,3,7-trimethylacetylendiurein, C₁₉H₂₀O₂N₄ (VI.). Aus 3 g Diphenyl-1,3-dimethylglyoxalon, 2 g Monomethylharnstoff, 40 g A. und 5—6 g Brom beim Kochen oder aus Diphenyldimethylglyoxalonyl u. Methylharnstoff. Fast rechteckige Blättchen aus A.; sl. in Eg., ll. in A., wl. in Bzl. — *Monoacetylverb.*, C₂₁H₂₂O₂N₄. Krystalle aus Bzl. F. 234°; sl. in Bzl. und A., zwl. in Ä., swl. in Lg. Aus Diphenyldimethylglyoxalonyl und Methylharnstoff entsteht beim Kochen mit Eg. neben Diphenyltrimethylacetylendiurein als Nebenprod. *5,5-Diphenyl-1,3-dimethylhydantoin*.

Es wurde auch versucht, *Glyoxalonylglykole* mit Diaminen zu kondensieren, doch entstanden nicht die gesuchten unsymmetrischen Zweiringsysteme, sondern unter Harnstoffabspaltung *Diphenylchinoxaline*. So entstand das *Methyl-diphenylchinoxalin*, C₂₁H₁₆N₂, von HINSBERG (LIEBIGS Ann. 237. 339) aus Diphenylglyoxalonyl u. dessen Äthern oder Methylderivaten mit 1,3,4-Toluylendiamin beim Kochen mit A. und HCl. Prismen oder sechseckige Blättchen aus A. F. 114—115°. Analog entstand aus Diphenyl-1,3-dimethylglyoxalonyl u. o-Phenylendiamin das *Diphenylchinoxalin* von HINSBERG u. KOENIG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 2181). Prismen aus Eg. + W. F. 120°. (LIEBIGS Ann. 368. 243—61. 6/9. Kiel. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

Heinrich Biltz, *Über die Bromierung des Diphenylglyoxalons*. Vf. hat früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1754. 1761; C. 1908. II. 420. 422) gezeigt, daß *Diphenylglyoxalon* (I) bei Ggw. von Eg. oder Chlf. zunächst 2 Atome Brom addiert. Gleichzeitig geht aber in den Benzolkernen in p-Stellung Substitution vor sich, so daß *Bis-p-bromphenylglyoxalon-4,5-dibromid* (II.) entsteht. In Chlf. werden dann



die beiden addierten Bromatome durch HBr ersetzt, und das *Bis-p-bromphenylglyoxalon-4,5-hydrobromid* krystallisiert aus. Wird Eg. als Lösungsmittel verwendet, so krystallisiert nichts aus. Wird die Lsg. siedend heiß mit W. versetzt, so entsteht p,p-Dibrombenzil und Bisbromphenylacetylendiurein (III), während beim Mischen mit W. in der Kälte *Bis-p-bromphenylglyoxalonyl* (IV.) entsteht. In

konz. H_2SO_4 ist der Reaktionsverlauf im wesentlichen derselbe. Es entsteht in der Lsg. das Dibromid II., aus dem unter bestimmten Bedingungen *Bisbromphenylglyoxalon* (V.) selbst, beim Mischen mit Eis aber sehr bequem das Glykol IV. erhalten wird. Von diesem wurde eine Reihe von Derivaten dargestellt.

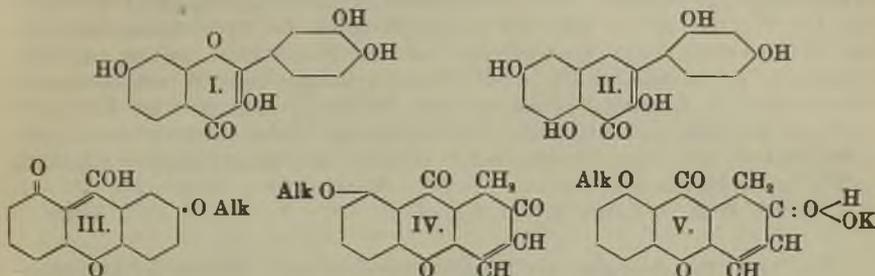
Experimenteller Teil. *Bis-p-bromphenylglyoxalon* (V.). 5 g Diphenylglyoxalon werden in 15 g konz. H_2SO_4 unter Zugabe von 12 g Brom gelöst. Beim Stehen im Exsiccator über KOH u. H_2SO_4 erstarrt die Lsg. zu einem Krystallbrei von Bisbromphenylglyoxalondisulfat. Die isolierten trockenen Krystalle liefern beim Erwärmen mit W. ($\frac{1}{2}$ l) das freie Glyoxalon. Krystalle aus A. F. 333°. Der F. scheint jedoch veränderlich und nicht für die Reinheit des Präparats charakteristisch zu sein. — $C_{15}H_{10}ON_2Br_2, 2H_2SO_4$. Sechseitige Säulchen oder Prismen. F. 70—80°; ll. in A. Beim Umkrystallisieren aus Eg. wird die H_2SO_4 abgespalten. — *Bis-p-bromphenylglyoxalonyglykol* (IV.). Aus 5 g Diphenylglyoxalon, 70 g konz. H_2SO_4 und 12 g Brom bei gewöhnlicher Temp. Nach 24 Stdn. wird auf Eis gegossen. Läßt sich nicht gut durch Umkrystallisieren reinigen. Bei 120° Zers. Die wieder fest gewordene M. schm. dann bei 320—325° unter Zers.; sl. in Aceton, ll. in h. A. oder Eg., wl. in Ä., unl. in W. Wird durch Natriumhypobromit leicht zu Bisbrombenzoylharnstoff oxydiert. — *anti-Bisbromphenylglyoxalonyglykoldiäthyläther* (VI.). Eine Lsg. aus 5 g Diphenylglyoxalon, 12 g Brom u. 70 g konz. H_2SO_4 wird nach 12-stdg. Stehen bei -10° tropfenweise mit 30 g A. versetzt. Oder aus Bisbromphenylglyoxalonyglykol mit A. und HCl in der Kälte. Krystalle aus A., F. 266—268° unter Zers. nach vorherigem Sintern. Beim Kochen mit A. und HCl oder mit Eg. + HNO_3 spaltet sich das Bisbromphenylglyoxalonyglykol unter B. von *Dibrombensil*. Löst man Bisbromphenylglyoxalonyglykol in einer Lsg. von 2,5 g Na in 100 g A. und kocht $\frac{1}{2}$ Stde., so entsteht 5,5-*Bisbromphenylhydantoin* (VII.) neben etwas p-Brombenzoesäure und einem gelben Nebenprodukt. In einer Fußnote erwähnt Vf., daß die Nitrierung des Diphenylglyoxalons ähnlich wie die Bromierung verläuft. Mit konz. H_2SO_4 und rauchender HNO_3 entsteht *p,p-Dinitrobensil*, Krystalle aus Eg. F. 209°. (LIEBIGS Ann. 368. 262—70. 6/9. Kiel. Chem. Inst. d. Univ.)
POŠNER.

Carl Bülow, *Berichtigung zur Nomenklatur der Triasopyridasinderivate*. Diese Berichtigung ist bereits in den Referaten S. 448 und 537 berücksichtigt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3555. 25/9. [26/7].)
SCHMIDT.

J. Herzig und K. Klimosch, *Konstitution und Körperfarbe bei den Xanthonen und verwandten Verbindungen*. Die einfachen Oxyketone, Xanthone, Flavone und Flavanole sind farbig, und die zum Carbonyl o-ständige OH-Gruppe hat einen exceptionellen chemischen Charakter; sie ist schwer alkylierbar, und die partiell, bis auf diese Gruppe, alkylierten Derivate sind noch farbig, während die vollkommen substituierten rein weiß erhalten werden können. Die freien, farbigen Verb. und die partiell alkylierten, farbigen Äther dürften chinoid konstituiert sein (vgl. HERZIG, Monatshefte f. Chemie 12. 161; C. 91. II. 300); die Vf. versuchen nunmehr, die vorhandenen Ausnahmen unter einen gemeinsamen Gesichtspunkt zu bringen. — Der Ausnahmefall des *Fisetins* (L), das keine o-ständige OH-Gruppe hat u. doch farbig ist, läßt sich durch andere chinoide Bindung erklären. Dagegen ist *Morin* (II.) trotz Vorhandenseins eines o-Hydroxyls nahezu weiß erhältlich. Es unterscheidet sich von den anderen bekannten Flavonolderivaten dadurch, daß es den Rest der β -Resorcyllsäure statt den der Protocatechusäure enthält; möglicherweise wird die Färbung durch die Natur des sauren Restes stark beeinflußt.

Bei den partiell alkylierten Derivaten sind die Verhältnisse komplizierter. Von den beiden isomeren *Äthern des Euxanthon*s (vgl. l. c. und Ber. Dtsch. Chem. Ges.

41. 3894; C. 1909. I. 28) ist der eine gelb und unl. in Alkali, also wahrscheinlich chinoid konstituiert (III.), während der andere zwar leicht in Alkali l. ist, aber mit gelber Farbe; die gelbe Lsg. liefert ein gelbes, gegen W. ziemlich resistendes Salz, das nur ein K-Atom enthält. Mit der gelben K-Verb. korrespondieren ein gelbes Chlorhydrat u. eine gelbe Doppelverb. des Chlorhydrats mit Stannichlorid. Wahrscheinlich hat der weiße Äther die Ketoform IV., während die K-Verb. als Oxonium-



salz (V.) konstituiert ist. Äther IV. kann weiß sein u. muß sich gegen Diazomethan resistent erweisen. Die K-Verb. V. kann gefärbt sein und müßte nur in dem Maße den weißen Diäther bilden, als sie durch H_2O -Abspaltung in die Enolforn überginge. — Für die farbigen, bis auf die o-Hydroxylgruppe alkylierten Körper kann die chinoide Auffassung III. bestehen bleiben. Eine Ausnahme bildet hier neben dem Morin das *Alisaringelb* (2,3,4-Trioxylbenzophenon; vgl. FISCHER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1015; C. 1909. I. 1238), dessen entsprechender Äther fast farblos erhalten werden kann. Da es in freiem Zustand Entfärbungsverss. widersteht, muß man beim Diäther wohl an ein Zurückdrängen der Färbung durch die vorhandenen Methoxylgruppen denken.

Euzanthon liefert mit überschüssigem Diazomethan bei 18-stdg. Einw. nur den gelben *Monomethyläther*, $C_{13}H_7O_3(OCH_3)$, F. 129–130° (aus A.). — Bei 24-stdg. Stehen von *Morin* mit überschüssigem Diazomethan entsteht ein Gemisch von *Tetra-* und *Pentamethyläther*. Die Alkylierung der o-ständigen Hydroxylgruppe scheint in diesem Falle der B. des Tetraäthers vorauszugehen; *Tetramethylmorin* ist gegen Diazomethan sehr resistent und gibt auch bei 96-stdg. Einw. von überschüssigem Diazomethan keine über 132° schm. Fraktion (vgl. HERZIG, HOFMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 155; C. 1909. I. 659). — *Alisaringelb* bleibt beim Behandeln mit Tierkohle oder Bleisulfid deutlich farbig. — Auch *Diacetylalisarin* widersteht allen Entfärbungsverss. Es wird am besten mit Acetanhydrid u. konz. H_2SO_4 in der Kälte erhalten; F. 181–182° (aus A.). — *Alisarin* liefert mit Diazomethan glatt und quantitativ den deutlich gelben *2-Monomethyläther*, F. 230–231° (aus Eg.). — Aus *Fisetin* u. Diazomethan erhält man ohne Nebenprod. den weißen *Tetramethyläther*, $C_{15}H_9O_3(OCH_3)_4$, F. 149–150°. — 2,3,4-Trioxylbenzophenon gibt mit Dimethylsulfat u. Alkali *Di-* u. *Triäther*. Man fügt zuerst das Dimethylsulfat zu, dann 2 Mol. KOH so, daß die Lsg. immer schwach sauer ist, erwärmt noch $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbade, macht in der Kälte alkal. und schüttelt mit Ä. aus. In den Ä. geht der *Trimethyläther*, $C_{13}H_7O(OCH_3)_3$; farblose Prismen (aus verd. A.), F. 55°. — Aus der alkal. Lsg. erhält man durch Einleiten von CO_2 u. Ausäthern den *Dimethyläther*, $C_{13}H_9O_2(OCH_3)_2$; fast farblose Krystalle (aus A.), F. 131°. Gibt mit Alkali und Dimethylsulfat glatt u. quantitativ den Trimethyläther. Letzterer entsteht auch aus Pyrogalloltrimethyläther und Benzoylchlorid in Bzl. mit $ZnCl_2$.

Bei längerem Stehen von 1-Methylo- oder 1-Äthylloxanthon mit überschüssigem Diazomethan tritt keine Rk. ein. — Die Vf. versuchten dann, Methoden zur Darst.

anderer Analoga der weißen, partiellen Monoäther zu finden. Als geeignetes Ausgangsmaterial erschien *1,3-Dimethylpyrogallol*, das bei der Kondensation mit Benzoylchlorid ohne Entmethylierung jedenfalls kein Benzophenonderivat mit freiem, o-ständigem Hydroxyl liefern kann. Als primäres Prod. entsteht jedoch immer *Benzoyldimethylpyrogallol*, das sich nicht weiter kondensieren läßt. Bei längerem Stehen mit AlCl_3 oder mit ZnCl_2 in der Wärme entsteht unter teilweiser Entmethylierung *1,2-Dibenzoyl-3-methylpyrogallol*, $\text{C}_{20}\text{H}_{14}(\text{OCH}_3)(\text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$; Krystalle (aus A.), F. 156—158°. — Auch der Monomethyläther der Hydrochinons läßt sich mit Benzoylchlorid nicht kondensieren; bei vorsichtiger Einw. erfolgt nur Benzoylierung, bei energischer Rk. wieder Entmethylierung unter B. von Dibenzoylhydrochinon. — *Dibenzoylhydrochinon* (vgl. DOEBNER, LIEBIGS Ann. 210. 246), $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4$, ist gelb und widersteht der Entfärbung. Beim Schütteln der Lsg. in 2 Mol. NaOH mit 1 Mol. Dimethylsulfat entsteht der *Monomethyläther*, $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{O}_3$ (OCH_3); gelbe Nadeln (aus verd. A.), F. 98°. (Monatshefte f. Chemie 30. 527—41. 14/9. [24/6.*] Wien. I. Chem. Lab. d. Univ.) HÖHN.

R. Fosse, *Metallcharakter des Dinaphthopyrylradikals. Fällung der Dinaphthopyrylsalze als Sulfid*. (Vgl. S. 1133; kurzes Referat nach C. r. d. l'Acad. des sciences S. 371.) Der Nd. des *Dinaphthopyrylsulfids*, $[\text{CH}(\text{C}_{10}\text{H}_9)_2 > \text{O}]_2\text{S}$, ist graurot. Wahrscheinlich bildet sich vorher das Hydrosulfid $[\text{CH}(\text{C}_{10}\text{H}_9)_2 > \text{O}]\text{SH}$, welches durch überschüssiges Dinaphthopyrylsalz in das Sulfid übergeführt wird. Das Sulfid bildet weiße, glänzende Krystalle (aus Bzl.), die an der Luft rot werden; färbt sich gegen 230° und zers. sich unter B. einer schwarzen Fl. gegen 275—280°. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 5. 796—97. 20/7. Inst. de chimie Univ. de Lille.) BLOCH.

J. Tröger und O. Müller, *Beiträge zur Erforschung der Angosturaalkaloide*. (Vgl. BECKURTS, NEHRING und FRERICHS, Arch. der Pharm. 229. 591; 243. 470; C. 92. I. 323; 1905. II. 1798.) Die Verss. zum Abbau der Angosturaalkaloide wurden den Vff. durch die schwierige Trennung der Alkaloide u. längeres Suchen nach einem geeigneten Oxydationsverf. sehr erschwert. — Bei der Aufarbeitung eines aus Angosturarinde hergestellten Extraktes wurde festgestellt, daß Galipidin und Cusparidin völlig, bezw. nahezu völlig fehlten, daß vielmehr die Hauptmenge der Basen aus Cusparin bestand, u. daß das Galipin in ziemlich reichlicher Menge vorhanden war. Ferner konnten 50 g reines Cusparin und 2 g eines neuen Alkaloids vom F. 233° isoliert werden. — Für *Galipin* konnte die von BECKURTS aufgestellte Formel $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{N}$ durch eine Molekularbest. bestätigt werden. Galipin enthält 3 Methoxylgruppen. Oxydation mittels $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ in verd. schwefelsaurer Lsg. führte zur *Veratrumsäure*; als Nebenprodd. entstanden ein *Amin*, $\text{C}_8\text{H}_7\text{NH}_2$, *Anissäure* u. eine N-haltige S. vom F. 241—247°. Die Oxydation mittels KMnO_4 in neutraler Sulfatlsg. ergab neben Spuren von Veratrumsäure eine *Säure* $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$ vom F. 242—246° und eine N-haltige S. vom F. 262—264°. Schließlich führte eine abgekürzte Oxydation, bei der KMnO_4 nur solange zugesetzt wurde, bis unverändertes Alkaloid gerade nicht mehr nachgewiesen werden konnte, neben reichlichen Mengen von Veratrumsäure zu mindestens zwei N-haltigen SS. vom F. 165 bis 166°, bezw. 193—194°.

Galipidin lieferte bei der Oxydation mittels $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ in verd. Sulfatlsg. zwei N-freie SS., von denen eine sicher Veratrumsäure ist, ferner eine bei 138° schm. Base, eine pyridinartig riechende Fl. und Ameisensäure.

Für *Cusparin* wurde die Formel $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}$ u. die Ggw. einer Methoxylgruppe bestätigt. Zinkstaubdestillation führte zu Pyridin. Verd. H_2SO_4 zers. das Cusparin im Rohr bei 150—170° unter Abscheidung von Kohle, verd. Alkali unter Druck ist wirkungslos. Bei der Kalischmelze scheint Protocatechusäure zu entstehen.

Oxydation mittels $K_2Cr_2O_7$ in schwefelsaurer Lsg. versagte, solche mittels $KMnO_4$ in fortwährend neutral erhaltener Sulfatlsg. lieferte N-haltige SS. vom F. 212° , $261,5^\circ$, $242,5^\circ$, 224° , 273° , 267° , $244-246^\circ$ u. 201° . Für die bei $261,5^\circ$ schm. Säure kommt vielleicht die Formel $C_{10}H_9O_2N$ in Betracht. Einw. von verd. HNO_3 unter Druck führte zu einer nitrirten S., kurzes Erwärmen mit rauchender HNO_3 in Eg.-Lsg. zu dem Nitrat eines nitrirten Oxydationsprod. $C_{10}H_{14}O_4N_2 + \frac{1}{2}H_2O$, bzw. $C_{11}H_{14}O_4N_2 + H_2O$, gelbliche Krystalle vom F. $144-146^\circ$. Dieses Nitroprod. läßt sich unter besonderen Bedingungen zu einer Aminverb. reduzieren. — Das Cusparin scheint dimorph zu sein; neben filzigen Nadeln vom F. $91-92^\circ$ erhält man zuweilen bei $94-95^\circ$ schm. Krystalle oder Gemische beider Formen.

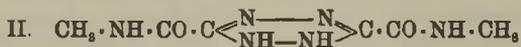
Das Cusparein ist außerordentlich schwer verbrennlich und bildet keine Salze, dagegen ein gut krystallisierendes Jodmethylat. (Apoth.-Ztg. 24. 678-79. 11/9. Braunschweig. Pharm.-chem. Inst. d. Techn. Hochschule.) DÜSTERBEHN.

Wilhelm Schneider, *Zur Kenntnis des Cheirolins*. (Zweite vorläufige Mitteilung; erste vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 4466; C. 1909. I. 299.) Bei einem analytischen Vergleich von Cheirolin aus Samen von *Erysimum nanum compactum aureum* nach WAGNER mit solchem aus Samen des Goldlacks, *Cheiranthus cheiri*, zeigte sich vollkommene Übereinstimmung in chemischen und physikalischen Eigenschaften, so daß die Identität wahrscheinlich erschien. Der S-Gehalt wurde aber viel höher gefunden als früher vom Vf. und auch von WAGNER, nämlich zu $35,7\%$. Ein Teil des S ist anscheinend in einer Form gebunden, welche die vollständige Oxydation zu H_2SO_4 durch rauchende HNO_3 im Einschlußrohr erst bei längerem Erhitzen auf eine Mindesttemp. von 300° gelingen läßt. Die Schwefelbest. nach *Carius* führte der Vf. in der von RUPP (Chem.-Ztg. 32. 984; C. 1908. II. 1468) angegebenen Weise durch Einbringen von $0,5-1,0$ g gepulvertem $Ba(NO_3)_2$ ins Rohr zur HNO_3 aus; die Methode ist absolut zuverlässig und bietet große Annehmlichkeiten. Die Verbrennung führte er mit einem Rohr von doppelter Länge aus, weil sich die Verb. bei einem scharf bestimmten Temperaturpunkte ziemlich plötzlich unter Gasentw. zers.; die erste Hälfte des Rohres beschiedete er mit CuO die vordere Hälfte mit $PbClO_4$. Bei der sehr langsam erfolgten Stickstoffbest. mischte er die Substanz mit recht viel feinem CuO . Die Analysen und die Molekulargewichtsbest. ergaben sodann, daß dem Cheirolin weder die frühere Formel $C_9H_{16}O_2N_2S_2$ des Vfs., noch die Formel $C_9H_{16}O_7N_2S_2$ von WAGNER, sondern die Formel $C_8H_9O_2NS_2$ (Mol.-Gew. 179) zukommt. Die Spaltung mit $NaOH$ ist als eine Verseifung eines Senföles unter Abgabe von CO_2 und H_2S zum entsprechenden primären Amin $C_4H_{11}O_2NS$ aufzufassen. Das Cheirolin dürfte danach nicht eigentlich als Alkaloid zu bezeichnen sein, obwohl es den Hauptträger der physiologischen Wrkg. des Goldlacksamenextraktes darstellt, sondern es dürfte wie das gewöhnliche Allylsenföle in Form eines Glucosids im Samen gebunden sein, vielleicht in Form des Cheiranthins von REEB (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 41. 302). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3416-20. 29/9. [14/8.] I. Chem. Inst. d. Univ. Jena.) BLOCH.

Ernst Müller, *Über Alkylamide der C,N-Dihydro-1,2,4,5-tetrazin-3,6-dicarbon-säure und der N_{1,3}-Dihydro-1,2,4,5-tetrazin-3,6-dicarbon-säure*. (Vgl. CURTIUS, DABAPSKY u. MÜLLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3161; C. 1908. II. 1581.) Bei der Einw. der Anfangsglieder der primären Aminbasen auf Diazoessiger entstehen hauptsächlich Derivate der C,N-Dihydro-1,2,4,5-tetrazin-3,6-dicarbon-säure, die höheren Glieder der primären dagegen, ebenso die sekundären Alkylamine, auch Piperidin liefern fast ausschließlich solche der N_{1,3}-Dihydro-1,2,4,5-tetrazin-3,6-dicarbon-säure. Wahrscheinlich entstehen auch mit letzteren zuerst die C,N-Dihydroderivate, die sich aber bei dem langsameren Reaktionsverlauf in die beständigeren N_{1,1}-Dihydro-

derivate umlagern. Aus Anilin oder Phenylhydrazin und Diazoessigester konnten bisher keine Derivate des Dihydrötetrazins erhalten werden. Ebenso wie C,N-Dihydro-1,2,4,5-tetrazin-3,6-dicarbonssäureamid beim gelinden Erwärmen mit wss. Ammoniak in die N_{1,2}-Dihydroverb. umgelagert wird (vgl. CURTIUS etc, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3430; C. 1906. II. 1826), so wandeln sich auch die substituierten Amide, z. B. das Äthylamid, beim Digerieren mit Äthylaminlg. in entsprechender Weise um.

Experimenteller Teil. *Methylaminsalz des C,N-Dihydro-1,2,4,5-tetrazin-3,6-dicarbonssäuremethylamids*, C₇H₁₆O₂N₇ (I.), B. aus Diazoessigester + wasserfreiem Methylamin im Rohr bei gewöhnlicher Temp. neben wenig N_{1,2}-Dihydro-1,2,4,5-tetrazin-3,6-dicarbonssäuremethylamid (II.); citronengelbe Nadeln, aus absol. A. + absol.



Ä., F. 115° unter Zers. zu einer braunen Fl.; sl. mit goldgelber Farbe in k. W., weniger in k., leichter in w. A.; unl. in Aceton, Ä., Bzl., Lg., CS₂; enthält entsprechend dem Ammoniumsalz des nicht substituierten Amids ebenfalls nur 1 Mol. Methylamin. Gibt beim Erwärmen mit KOH bis fast zum Verschwinden des Methylamingeruches und Übersättigen mit verd. H₂SO₄ die N_{1,2}-Dihydro-1,2,4,5-tetrazin-3,6-dicarbonssäure (F. 149—154°); beim Aufbliesenlassen der roten Gase aus HNO₃ u. arseniger S. oder beim Betupfen mit konz. HNO₃ zers. sich das Salz unter Aufbrausen; beim Aufbewahren färbt es sich an der dem Licht zugekehrten Seite gelbbraun bis braun; mit verd. Mineralsäuren entfärbt sich die konz. wss. Lsg. rasch unter Aufbrausen, beim Ansäuern mit Eg. entsteht eine tiefgelbe Fl.; eine Abscheidung des freien Alkylamids tritt jedoch hier wie auch bei den folgenden entsprechenden Alkylamidsalzen nicht ein, die Lsg. entfärbt sich vielmehr unter steter Gasentw. — N_{1,2}-Dihydro-1,2,4,5-tetrazin-3,6-dicarbonssäuremethylamid, C₆H₁₀O₂N₆ (II.), rotgelbe, schräg abgeschnittene Prismen, die lebhaft polarisieren und parallel der Längsrichtung, die durch feine Riefung angezeigt wird, auslöschten; beginnt gegen 270° zu sintern, schm. gegen 295° unter Zers. und Braunfärbung; unl. in A.

Äthylaminsalz des C,N-Dihydro-1,2,4,5-tetrazin-3,6-dicarbonssäureäthylamids, C₁₀H₂₁O₂N₇, B. in analoger Weise neben geringen Mengen der 1,2-Dihydroverb.; citronengelbe Rhomboeder, aus absol. A. + wasserfreiem Ä., F. 105—106° unter Zers.; sl. in W., ll. in A., l. in Essigester, unl. in Ä. oder Lg.; sl. in k. Eg. unter steter Gasentw.; beim Erwärmen tritt rasch unter Aufbrausen Entfärbung ein; beim Betupfen mit konz. HNO₃ wird es sofort zerstört. Bei der Zers. des Äthylaminsalzes durch Kochen mit verd. H₂SO₄ entsteht analog der Hydrolyse des nicht alkylierten Amids (vgl. CURTIUS etc., Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 824; C. 1907. I. 1026) neben Äthylamin und Glyoxylsäure 1 Mol. N₂ und 1 Mol. Hydrazin; das sich hierbei intermediär bildende *Glyoxylsäureäthylamid* (2 Mol.) konnte leicht in Form seines *Phenylhydrazins*, C₁₀H₁₉ON₂ = C₆H₅NH·N:CH·CO·NH·C₂H₅, abgeschieden werden; fast farblose Nadelchen, aus A., F. 199—200°; sl. in w. A., wl. in Essigester, swl. in Chlf., unl. in W., Bzl., Ä. — N_{1,2}-Dihydro 1,2,4,5-tetrazin-3,6-dicarbonssäureäthylamid, C₈H₁₄O₂N₆, hellgelbe Nadeln, beginnt gegen 230° braun zu werden, zers. sich gegen 287° unter Aufschäumen u. Schwärzung; auch in h. W., A., Bzl., Chlf., Lg. oder Ä. fast unl., l. in w. Eg., wird mit konz. HNO₃ oder durch Bromdämpfe rasch zu dem violettroten Tetrazinderivat oxydiert. Bei der Hydrolyse

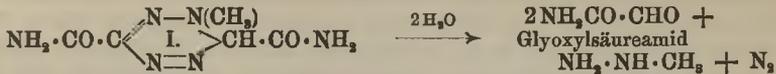
durch Kochen mit konz. HCl bis zur völligen Lsg. entstehen 2 Mol. Oxalsäure, 2 Mol. Äthylamin u. 2 Mol. Hydrazin. — $N_{1,3}$ -Dihydro-1,2,4,5-tetrazin-3,6-dicarbon-säureheptylamid, $C_{18}H_{34}O_2N_6$, B. aus Diazoessigsäureäthylester + Heptylamin nach mehrwöchentlichem Stehen bei Zimmertemp.; rechteckige, hellgelbe, dünne Täfelchen, schm. gegen 240° ; unl. in Ä. und Bzl., fast unl. in h. W. oder A.; wird, mit HNO_3 betupft, sofort violettrot unter Tetrazinbildung; l. beim Erwärmen mit verd. H_2SO_4 ohne Gasentw., aber unter Entfärbung; in der Lsg. kann mit Benzaldehyd Hydrazin nachgewiesen werden.

$N_{1,3}$ -Dihydro-1,2,4,5-tetrazin-3,6-dicarbon-säuredimethylamid, $C_8H_{14}O_2N_6$, B. aus Diazoessigester + dem Doppelten der berechneten Menge Dimethylamin bei Zimmer-temp.; honiggelbe, sechsseitige Prismen, aus Chlf., F. $178-179^\circ$ ohne Zers. zu einer hellgelben Fl.; ll. in w. W., Chlf., A., unl. in Ä., Lg.; daneben wurde in geringer Menge ein Prod. erhalten, das sich nach seinen Eigenschaften als $N_{1,3}$ -Dihydro-1,2,4,5-tetrazin-3,6-dicarbon-säuremethylamid erwies; wahrscheinlich enthält das verwendete Dimethylamin Spuren von Methylamin. — $N_{1,3}$ -Dihydro-1,2,4,5-tetrazin-3,6-dicarbon-saures Diäthylamin, $C_{12}H_{20}O_2N_6$, B. aus Diazoessigester + wasserfreiem Diäthylamin, das Spuren von Äthylamin enthält, neben dem Äthylamid der S., oder aus Diäthylamin + $N_{1,3}$ -Dihydro-1,2,4,5-tetrazin-3,6-dicarbon-säure in A.; orange-gelbe, sechsseitige Säulen, deren Enden von Rhomboederflächen begrenzt werden, aus A., F. $179-180^\circ$; sl. in W., schwerer in A., unl. in Chlf., Ä., Lg.; gibt mit verd. H_2SO_4 in gekühlter, wss. Lsg. die freie S. — $N_{1,3}$ -Dihydro-1,2,4,5-tetrazin-3,6-dicarbon-säurepiperidid, $C_{14}H_{26}O_2N_6$, B. aus Diazoessigester + Piperidin bei gewöhnlicher Temp.; schwach gelb gefärbte Nadelchen, aus A., die parallel der Längsrichtung auslösen; färbt sich beim raschen Erhitzen von 245° an braun, schm. unter Aufschäumen gegen 266° ; mäßig l. in h. Eg. oder Essigsäureanhydrid; krystallisiert aus letzterem unverändert aus in stark doppelbrechenden Rhomboedern (u. Mk.), deren Kanten bisweilen stark gekrümmt sind; wl. in A., fast unl. in sd. W., Ä., Bzl., l. in k., konz. HCl mit gelber Farbe, die beim Kochen rasch verschwindet; nach Verd. mit W. scheidet sich aus der Fl. + Benzaldehyd Benzal-zin aus.

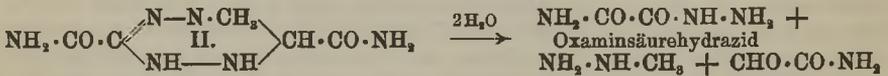
1,2,4,5-Tetrazin-3,6-dicarbon-säuremethylamid, $C_8H_{10}O_2N_6$ (III.), B. durch Oxy-dation des Methylaminsalzes des C,N-Dihydro-1,2,4,5 tetrazin-3,6-dicarbon-säuremethyl-amids in essigsaurer Lsg. mit 10-n. KNO_3 -Lsg.; carminrote Täfelchen, F. 237° ; zwl. in W., viel leichter in A., unl. in Ä. Gibt bei der Reduktion durch Einleiten von H_2S in die wss. Suspension das oben beschriebene $N_{1,3}$ -Dihydro-1,2,4,5-tetrazin-3,6-dicarbon-säuremethylamid. — 1,2,4,5-Tetrazin-3,6-dicarbon-säureäthylamid, $C_8H_{12}O_2N_6$, B. analog aus dem Äthylaminsalz des C,N-Dihydro-1,2,4,5-tetrazin-3,6-dicarbon-säure-äthylamids; carminrote Blättchen, F. $195-196^\circ$; in W. u. A. bedeutend leichter l. als das entsprechende Methylamid, aber wie dieses unl. in Ä. — 1,2,4,5-Tetrazin-3,6-dicarbon-säurepiperidid, $C_{14}H_{26}O_2N_6$, B. beim Eintragen von $N_{1,3}$ -Dihydro-1,2,4,5-tetrazin-3,6-dicarbon-säurepiperidid unter Kühlung in HNO_3 (D. 1,33); zinnoberrote Blättchen, aus A., Rhomben u. Mk., lösen parallel einer Diagonale aus, schm. bei 196° unter Zers. zu einer carminroten Fl. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3270—84. 25/9. [11.8.] Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.) BUSCH.

Th. Curtius, August Darapsky und Ernst Müller, Weitere Untersuchungen über das Pseudodiazoacetamid (C,N-Dihydro-1,2,4,5-tetrazin-3,6-dicarbon-säureamid). Um eine Entscheidung zwischen den beiden für das Ammoniumsalz des Pseudo-diazoacetamids in Betracht kommenden Formeln, von denen in der einen das H-Atom der Methingruppe (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3116; C. 1908. II. 1575), in der anderen das H-Atom der Imidogruppe (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3425; C. 1906. II. 1826) durch NH_4 ersetzt ist, treffen zu können, haben Vf. das

Methylpseudodiazoacetamid dargestellt und dasselbe der Hydrolyse durch Kochen mit verd. SS. unterworfen. Diese verlief einerseits nach folgendem Schema:



Dadurch ist bewiesen, daß sowohl das Methyl im Methylpseudodiazoacetamid als auch das Metall in den Salzen des Pseudodiazoacetamids den H der Imidogruppe ersetzt. — Bei mehrtägigem Stehen der Lsg. von Methylpseudodiazoacetamid in konz. HCl wurde nach dem Versetzen der vom Salmiak abfiltrierten Lsg. mit Benzaldehyd neben geringen Mengen Benzaldazin ein Prod. erhalten, das sich als identisch mit dem *Benzaloxaminsäurehydrazid*, $\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_2$, F. 265°, erwies. Die B. dieses Körpers dürfte so zu erklären sein, daß die durch völlige Auflösung des Ringes gebildete Glyoxylsäure auf noch unveränderte Substanz reduzierend einwirkt unter B. eines Tetrahydrotetrazinderivats II, das dann hydrolytisch nach dem Schema:



zerfällt.

Experimentelles. *N-Methyl-C, N-dihydro-1,2,4,5-tetrazin-3,6-dicarbonensäureamid*, *Methylpseudodiazoacetamid*, $\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_2$ (I), B. aus der nicht methylierten Verb. beim Eintragen in eine Lsg. von Diazomethan (dem $1\frac{1}{2}$ -fachen der ber. Menge) in Ä.; feurigelbes, staubfeines Pulver, F. gegen 118° unter lebhafter Zers.; wl. in k. W., A., unl. in Ä., Lg., Bzl., Chlf., l. in h. verd. H_2SO_4 unter lebhafter Entw. von N ohne B. von Hydrazin; mit NaNO_2 und Eg. erhält man keine Tetrazinfärbung; l. beim Erwärmen mit W. unter starker Gasentw. zu einer gelbbraunen Fl., aus der sich bei längerem Kochen *N_{1,2}-Dihydro-1,2,4,5-tetrazin-3,6-dicarbonensäureamidmethylamid*, $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3$, abscheidet. Die Entstehung dieser Verb., die noch die beiden Kernwasserstoffatome des Hydrotetrazinringes und ein Methyl in einer der beiden Säureamidgruppen enthält, ist so zu erklären, daß bei der Einw. von überschüssigem Diazomethan auf das Pseudodiazoacetamid in untergeordnetem Maße auch eine der beiden Amidgruppen in Rk. tritt, u. das so entstehende Amidmethylamid der C,N-Dihydrotetrazinreihe beim Kochen mit W. unter dem Einfluß geringer Mengen von durch gleichzeitige Verseifung entstandenem NH_3 oder $\text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2$ in das entsprechende *N_{1,2}-Dihydrotetrazinderivat* sich umwandelt; rechteckige Täfelchen, u. Mk., aus W., F. 234° unter Braunfärbung und Zers.; swl. in W. oder sd. A., unl. in den gewöhnlichen indifferenten, organischen Lösungsmitteln; färbt sich beim Betupfen mit konz. HNO_3 tief carminrot; ziemlich rasch l. in h. verd. H_2SO_4 , aus der man mit Benzaldehyd Benzaldazin erhält. — *N-Äthyl-C, N-dihydro-1,2,4,5-tetrazin-3,6-dicarbonensäureamid*, $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3$, B. analog der Methylverb. mittels Diazoäthans (dem Doppelten der ber. Menge); schwefelgelb, F. 125° (Zers.); zwl. in k. W., leichter in A., unl. in Ä., Bzl., Chlf.; verhält sich W., verd. SS., NaNO_2 und Eg. gegenüber wie das entsprechende Methylderivat.

Die beim Kochen von Methylpseudodiazoacetamid mit verd. SS. entwickelte Menge N_2 beträgt nur ca. die Hälfte der erwarteten; *Glyoxylsäureamid* läßt sich nur nach ganz kurzem Kochen in der sauren Lsg. als Phenylhydrazon nachweisen; außer dem *Methylhydrazin* (vgl. obiges Schema), das als *Methylphenylthiosemicarbazid*, $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_3\text{S}$, weiße Nadeln aus A., F. 146° und als schwefelsaures Salz, aus Methylalkohol, F. 142° (vgl. THIELE, S. 587), nachgewiesen wurde, entstehen beim Kochen des Methylpseudodiazoacetamids mit verd. HCl (D. 1,10) noch geringe

Mengen Methylamin, das sich unter dem reduzierenden Einfluß der Glyoxylsäure auf das Methylhydrazin bildet. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3284—92. 25/9. [15/8.] Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.) BUSCH.

B. Engeland, Über die Hydrolyse von Casein und den Nachweis der dabei entstandenen Monoaminosäuren. Von den bei der Hydrolyse des Caseins und anderer Eiweißstoffe entstehenden Monoaminosäuren lassen sich nur die in W. wl., das Leucin und Tyrosin, sowie die Glutaminsäure, deren HCl-Salz sich in konz. HCl schwer löst, leicht ermitteln. Die Isolierung und Best. der ll. Aminosäuren wird erreicht, wenn man das nach Entfernung der genannten SS. restierende Gemenge erschöpfend methyliert, die erhaltenen Betaine mit Hilfe ihrer $HgCl_2$ -, $PtCl_4$ - und $AuCl_3$ -Doppelsalze trennt und zur Wägung bringt.

Die durch Kochen von Casein mit HCl (D. 1,19) erhaltene Lsg. wird eingeeengt und nach dem Verdünnen mit W. mit Phosphorwolframsäure gefällt. Das Filtrat dieser Fällung wird nach Entfernung der überschüssigen Phosphorwolframsäure eingeeengt; aus dem erhaltenen Sirup scheidet sich die salzsaure Glutaminsäure (ca. 9,4%) aus. Aus dem Filtrate dieses Salzes erhält man durch Neutralisieren mit KOH das Leucin und das Tyrosin u. durch starkes Einengen der Lsg. weitere Mengen von Leucin. Das Leucinfiltrat wird in methylalkoh. KOH gel. und mit CH_3J in der Kälte behandelt. Aus dem durch Neutralisieren mit HCl u. Einengen erhaltenen Reaktionsgemisch werden die Salze der methylierten Aminosäuren durch Aufnehmen mit Methylalkohol gewonnen und in wss. Lsg. mittels $AgCl$ in die salzsauren Salze übergeführt. Zu einer stark salzsauren Lsg. der letzteren wird eine k., gesättigte $HgCl_2$ -Lsg. so lange hinzugefügt, als noch eine Trübung eintritt. Der entstandene Nd. enthält die *Pyrrolidoncarbonsäure* in Form der *N-Methylhygrinsäure*, die aus der Hg-Fällung durch Überführung zunächst in das $PtCl_4$ -Salz und dann in das $AuCl_3$ Salz (F. 217—218°; in HCl linksdrehend) isoliert wird. — Die hier gefundene Menge des Au-Salzes entspricht nur einem Teil der bei der Spaltung des Caseins entstandenen Pyrrolidincarbonsäure, da diese teilweise durch Phosphorwolframsäure gefällt wird. Dies wird dadurch bestätigt, daß bei der Verarbeitung des bei der Caseinhydrolyse entstehenden Gemisches von Aminosäuren auf N-Methylhygrinsäure ohne vorherige Fällung mit Phosphorwolframsäure ungefähr die doppelte Menge an Au-Salz (entsprechend ca. 6,7% Pyrrolidincarbonsäure) erhalten wird. — Aus dem Filtrate der die Pyrrolidincarbonsäure enthaltenden $PtCl_4$ -Fällung wird mit Hilfe des $AuCl_3$ -Salzes das *Trimethylleucin* gewonnen.

Das Filtrat der ersten Quecksilberfällung wird zum Sirup eingeeengt und nochmals mit k., gesättigter $HgCl_2$ -Lsg. gefällt. Die Fällung gibt bei aufeinanderfolgender Behandlung mit $PtCl_4$ und $AuCl_3$ das *Goldsalz der Trimethylaminovaleriansäure* (entsprechend ca. 1,5% *Aminovaleriansäure*). Aus dem Filtrat der Pt-Fällung werden geringe Mengen nicht ganz reinen Trimethylleucins erhalten. — Die Gesamtmenge des bei der Spaltung erhaltenen Leucins beträgt ca. 15%. — Das Filtrat der zweiten Hg-Fällung gibt nach dem Einengen mit alkoh. $HgCl_2$ -Lsg. eine Fällung, aus der durch Zerlegen mit H_2S und Einengen die Aminoessigsäure (ca. 0,15—0,2%) in Form des *Betainchlorids* (bestimmt als Au-Salz) isoliert wird. Aus den Mutterlaugen dieses Chlorids wird das aus dem Alanin (ca. 0,5%) entstandene *Homobetain* als Pt-Salz gefällt und als Au-Salz bestimmt. — Die Methylierung der Aminobasen muß, wie oben angegeben, in der Kälte erfolgen, da die SS. zum Teil bei der Methylierung unter höherem Druck u. bei höherer Temp. in hochmolekulare Kondensationsprodd. unbekannter Zers. übergehen. — Die Übertragung des Verf. auf den mit Phosphorwolframsäure fällbaren Anteil der Spaltungsprodd. erwies sich als unzweckmäßig. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 2962—69. 25/9. [22/7.] Marburg. Physiolog. Inst. d. Univ. Physiolog.-chem. Abteil.) SCHMIDT.

Physiologische Chemie.

N. H. Cohen, *Das Fett aus den Samen von Dadap (Erythrina Hypaphorus subumbrans)*. In dem in diesen Samen enthaltenen Fett wurden nachgewiesen: Ameisensäure, Ölsäure, Leinölsäure (bei der Oxydation mit KMnO_4 Dioxystearinsäure, F. 132°, liefernd), Palmitinsäure, Behensäure (F. 75°), Sitosterin und zwei andere Cholesterine, die mit Stigmasterin u. Brassicasterin von WINDAUS verwandt zu sein scheinen. *Sitosterin*, $\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{O} + \text{H}_2\text{O}$, krystallisiert aus A. in Blättchen vom F. 136,5° und hatte $[\alpha]_D = -34,2^\circ$ (0,596 g wasserfreier Substanz in Chlf. zu 25 ccm gel.); es lieferte ein Acetat, $\text{C}_{29}\text{H}_{46}\text{O}_2$, vom F. 130° (Nadeln aus A.), u. ein Benzoat vom F. 146,5° (Blättchen aus A.). Das Acetat gab mit Br ein Dibromid vom F. 132°; das Benzoat zeigt beim Abkühlen aus geschm. Zustand ein schönes Farbenspiel, da es bei 107—108° aus einer labilen Phase in eine andere übergeht. (Chemisch Weekblad 6. 777—84. 9/10. Haarlem. Kolonialmuseum.) HENLE.

J. Stableford Hill, *Eine vorläufige Prüfung von Euphorbia Pilulifera*. Die Unters. ergab das Vorhandensein einer kleinen Menge eines Alkaloids, Gerbsäure, einer wachsartigen Substanz, verschiedener Harze, aber keines flüchtigen Öles. (Pharmaceutical Journ. [4] 29. 141—42. 31/7.) HEIDUSCHKA.

Ludwig Krauß, *Zur Kenntnis der serodiagnostischen Methoden*. Kurze Darstellung der Präcipitin-, Agglutinations-, baktericiden, hämolytischen und phagocytären Bkk. und der Methode der Komplementablenkung. (Apoth.-Ztg. 24. 664 bis 666. 8/9.) BUSCH.

Emil Aberhalden und **Carl Brahm**, *Über den Gehalt der Muskelsubstanz ägyptischer Mumien an Aminosäuren*. I. Mitteilung. Bei der Hydrolyse von *Halmuskeln einer ägyptischen Mumie* konnten Vff. mit Sicherheit *Glykokoll, Alanin, Leucin, Phenylalanin* und *Glutaminsäure* nachweisen. Alanin, Leucin und Prolin erwiesen sich als optisch aktiv. (Ztschr. f. physiol. Ch. 61. 419—20. 28/8. [1/8.] Berlin. Tierärztliche Hochschule. Physiolog. Inst.) BRAHM.

Emil Aberhalden und **Robert Heise**, *Über das Vorkommen peptolytischer Fermente bei den Wirbellosen*. Es gelang Vff., im Darmkanal von *Wirbellosen peptolytische Fermente* aufzufinden. Eine Lsg. von *Glycyl-l tyrosin* und *Pepton Roche* wurde mit den herauspräparierten Därmen bei 37° zusammengebracht u. die Menge des ausgeschiedenen Tyrosins festgestellt. Zu den Unters. wurden Vertreter der verschiedenen Tierklassen der Wirbellosen herangezogen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 62. 136—38. 23/9. [16/8.] Berlin. Tierärztliche Hochschule. Physiolog. Inst.) BRAHM.

Emil Aberhalden, **A. H. Koelker** und **Florentin Medigreceanu**, *Zur Kenntnis der peptolytischen Fermente verschiedenartiger Krebse und anderer Tumorarten*. An Mäusen, die mit Tumor 63, einem ursprünglich haem. Adenocarcinoma Mammae und mit Tumor 92, einem spindelzelligen Sarkom der Milchdrüse geimpft waren und schwere Tumorenbildung aufwiesen, wurde versucht, die Frage zu entscheiden, ob die verschiedenartigen Tumoren in ihren Zellen Fermente besitzen, welche sich in ihrer Wrkg. von denen normaler Zellen unterscheiden. Zum Nachweis der peptolytischen Fermente dienten synthetisch dargestellte Polypeptide und durch partielle Hydrolyse gewonnenes Seidenpepton. In der Art der Wrkg. der peptolytischen Fermente der Tumoren ließen sich gegenüber den entsprechenden Fermenten normaler Gewebe keine Unterschiede feststellen. Es scheint die Wahr-

zulesen. (C. r. du Lab. de Carlsberg 8. 1—168. März; Biochem. Ztschr. 21. 131 bis 200. 27/9. [29/5.] 200—304. 9/10. [29/5.] Kopenhagen. Carlsberg Lab.) BRAHM.

Emil Abderhalden und Carl Brahm, *Vergleichende Studien über den Stoffwechsel verschiedener Tierarten. II. Mitteilung.* Im Anschluß an frühere Verss. (Ztschr. f. physiol. Ch. 59. 32—34; C. 1909. I. 1425) konnten Vff. feststellen, daß junge Hunde, die nur Milchnahrung aufgenommen haben bei *Eingabe von Pyridin* kein *Methylpyridin* bilden. Erst nachdem die Tiere einige Zeit an Fleischkost gewöhnt waren, trat Methylierung ein. Durch länger andauernde, ausschließliche Ernährung (8 Wochen) mit Milch kann die Methylierung nicht mehr verhindert werden. Kaninchen sind nicht imstande, Methylpyridin zu bilden, auch nicht nach längerer Ernährung mit Fleisch, resp. Milch. (Ztschr. f. physiol. Ch. 62. 133—35. 23/9. [16/8.] Berlin. Tierärztl. Hochschule. Physiolog. Inst.) BRAHM.

E. Abderhalden und E. S. London, *Studien über den Eiweißstoffwechsel.* Auf Grund ihrer Verss. über das Verhalten des parenteral zugeführten Eiweißes an Fistelhunden konnten Vff. keinen Einfluß der subcutanen Eiweißzufuhr beobachten. Einzelheiten sind im Original einzusehen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 62. 237—42. 23/9. [16/8.] Berlin. Tierärztl. Hochschule u. St. Petersburg. K. Inst. f. experim. Mediz. patholog. Lab.) BRAHM.

Emil Abderhalden, E. S. London und Ludwig Pincussohn, *Über den Ort der Kynurensäurebildung im Organismus des Hundes.* Zur Feststellung der an der B. der Kynurensäure beteiligten Organe beim Hunde konnten Vff. bei Hunden mit Eckscher Fistel, die mit Milch, resp. mit Brot und Milch ernährt waren, nachweisen, daß Kynurensäure im Harn vorhanden war. Nach *Tryptophangaben* trat eine deutliche Steigerung der Kynurensäureausscheidung auf. Bei normalen Hunden zeigten sich individuelle Unterschiede in bezug auf die ausgeschiedene Kynurensäuremenge bei gleicher Kost. Vff. schließen aus ihren Verss., daß die Leber nicht der Ort der Kynurensäurebildung ist und vielleicht gar nicht daran beteiligt ist. (Ztschr. f. physiol. Ch. 62. 139—41. 23/9. [16/8.] Berlin. Tierärztl. Hochschule. Physiolog. Inst. u. St. Petersburg. Inst. f. experim. Mediz. patholog. Lab.) BRAHM.

Zin-nosuke Hoshiai, *Über das Verhalten des Pyridins im Organismus des Huhns.* Auf Grund von Fütterungsverss. an Hühnern konnte Vf. nachweisen, daß das *Pyridin im Organismus des Huhnes* die gleiche *Umwandlung* wie im Organismus des Hundes erleidet, nämlich in *Methylpyridin*. (Ztschr. f. physiol. Ch. 62. 118—19. 23/9. [13/8.] Kyoto. Univ. Mediz.-chem. Inst.) BRAHM.

Gärungschemie und Bakteriologie.

A. v. Lebedew, *Versuche zur Aufklärung des zellenfreien Gärungsprozesses mit Hilfe des Ultrafilters.* Nach früheren Verss. (vgl. Biochem. Ztschr. 10. 454; C. 1908. II. 339) verschwindet bei der *Vergärung des Zuckers durch Preßsaft*, wenn etwa die Hälfte des Zuckers vergoren ist, immer ein Teil des Zuckers, ohne die entsprechende Menge CO₂ zu liefern, oder nach der Hydrolyse wieder aufzutreten. Dieses Verschwinden von Zucker ist nunmehr auch beobachtet worden, wenn an Stelle von frischem Preßsaft der auf dem BECHHOLDSCHEN Ultrafilter (Eisessigkolloidumfilter verschiedener Dichte) zurückbleibende, nahezu inaktive (koenzymfreie) Rückstand mit Glucoselagg. zusammengebracht wurde. Die Behauptungen von KOHL (Über das Wesen der Alkoholgärung, Leipzig 1909, S. 10) sind nach den Verss. des Vfs.

unhaltbar. — Glykogenfreier Preßsaft enthält noch mindestens 2 hydrolysierbare Zuckerverb., von denen die eine hochmolekular und phosphorfrei ist, während die andere auch noch durch sehr dichte Kolloidumfilter hindurchgeht und bei der Hydrolyse *Phosphorsäure* abspaltet. Die letztere Substanz ist wahrscheinlich ein Zuckerphosphorsäureester; sie wird aus dem durch das Ultrafilter filtrierten Saft durch Aceton als Fl. abgeschieden, reduziert FEHLINGsche Leg. u. gibt mit Phenylhydrazin ein in verfilzten gelben Nadeln kristallisiertes *Osazon*, F. 148—149° unter Zers., wahrscheinlich von der Zus. $C_{14}H_{19}N_5O_6P$ und folgender Konstitutionsformel: $C_6H_5NHNH \cdot PO(OH) \cdot O \cdot C_4H_9(OH)_3 \cdot C(NNHC_6H_5) \cdot CH(NNHC_6H_5)$, mit p-Nitrophenylhydrazin ein tiefrotes *Osazon*, F. 190—192° unter Zers. Über das in W. unl. Bleisalz gereinigt, stellt der Zuckerester eine fast wasserklare, dicke Fl. dar, welche bei 100° verkohlt. Nach Ansicht des Vf. ist er vielleicht das *Koenzym der Zymase* und wahrscheinlich eine *Zwischenverbindung* der Spaltung der Glucose in A. und CO_2 bei der *alkoholischen Gärung*. (Biochem. Ztschr. 20. 114—25. 23/8. [1/7.] Berlin. Chem. Lab. d. Landwirtschaftl. Hochschule.) MEISENHEIMER.

F. Schönfeld, *Die Unterscheidung von obergäriger und untergäriger Gärung und Hefe*. Vf. schildert den verschiedenen Verlauf und das äußere Bild der ober- und untergärigen Gärung und empfiehlt zur Unterscheidung von obergäriger und untergäriger Hefe eine Reihe von Unterscheidungsmerkmalen, Schütteln mit W. in einem hohen Glaszylinder, Verrühren mit W. im Glasschälchen, Gärvers. mit Raffinose, die morphologisch-biologische Prüfung und den Auftrieb. Der zweckmäßig benutzte Gärapparat wird ebenfalls beschrieben, der zur Unterscheidung von Hefenauftrieb, bezw. der Hefendecke der Obergärung und Decke der Untergärung dient. Einzelheiten siehe im Original. (Wchschr. f. Brauerei 26. 521—24. 2/10. Vortrag.)

BRAHM.

Orla Jensen, *Vorschlag zu einer neuen bakteriologischen Nomenklatur*. Im Anschluß an seine früheren Vorschläge (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 22. 97. 305; C. 1909. I. 304. 672) teilt Vf. die Bakterien, mit Außerachtlassen der Aktinomyceeten, Schwefel- und Fadenbakterien, nach ihrem *physiologisch-chemischen Verhalten* in 2 Ordnungen, die Cephalotrichinae u. Peritrichinae ein. Zur ersteren gehören nach dem Nahrungsbedürfnis die *Autotrophen* mit der Gattung Nitrosomonas, Nitromonas, Methanomonas, Carboxydomonas, Hydrogenomonas, die alle aerob sind, und von denen die erste Gattung $(NH_4)_2CO_3$ zu N_2O_3 , die zweite N_2O_3 zu N_2O_5 oxydiert, die dritte KW-stoff, die vierte CO und die fünfte H verbrennt. Zu den Cephalotrichinae sind ferner zu zählen die Gattungen: Acetimonas, aerob, oxydiert A. zu Essigsäure, Azotomonas, aerob, assimiliert den N der Luft, Denitromonas, aerob, fluoresciert in der Regel und wirkt öfters denitrifizierend, Liquidomonas, aerob, in der Regel fluoreszierend und bisweilen denitrifizierend, Liquidovibrio, aerob, öfters leuchtend, Liquidococcus, Solidococcus, Solidovibrio ist fakultativ anaerob, reduziert öfters Sulfate zu H_2S , Spirillum und Sporospirillum, fakultativ anaerob. Alle vom Acetimonas ab aufgezählten, sowie die folgenden Peritrichinae bedürfen in der Regel nicht organischer N-Quellen: Denitrobakterium, aerob, in der Regel denitrifizierend, Bakterium, fakultativ anaerob, spaltet in der Regel gewisse Zuckerarten unter Gasentw. (Bernsteinsäurebakterien), Butyribacillus, obligat anaerob, spaltet gewisse Zuckerarten unter Gasentw. (Buttersäurebakterium), Cellulobacillus, obligat anaerob, vergärt Cellulose. In der Regel bedürfen organische N-Quellen die folgenden drei obligat anaeroben Peritrichinae: Pectobacillus, vergärt Pectinstoffe, Putribacillus (anaerobe Fäulnisbakterien), Botulobacillus, bildet Ektotoxine, die auf das Zentralnervensystem einwirken; ferner die fakultativ anaeroben: Caseobacterium (Milchsäurebakterien, die meist das Casein angreifen), Streptococcus (Milchsäurebakterien, die meist das Casein nicht angreifen), Micrococcus, Sarcina,

Sporosarcina, Propionibakterium spaltet Lactose u. Lactate unter B. von reichlichen Mengen Propionsäure, Liquidobakterium (aerobe Fäulnisbakterien ohne Sporen); aerob sind: Bacillus (aerobe Fäulnisbakterien mit Sporen), Urobacillus hydrolysiert Harnstoff und der fakultativ aerobe Thermobacillus (thermophile Bacillen). Vf. schlägt vor, die charakteristischen Eigenschaften der Arten durch Zahlen auszudrücken; mit den Hunderterzahlen wird das Verhalten der Bakterien zu Zuckerarten und mit den Tausenden ihre Fähigkeit, Fett, Raffinose, Stärke zu zers., bezeichnet. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 24. 477—80. 9/10. Kopenhagen.)
PROSKAUER.

S. A. Severin, *Zu der Notiz von Dr. A. Löhnis: Die Benennung der Milchsäurebakterien* (vgl. Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 18. 97; C. 1907. I. 1347). Vf. stellt die von LÖHNIS gegen seine Benennung des Bac. lactis acidi erhobenen Einwände richtig und stimmt andererseits dessen Vorschlägen bei, die Formen des Streptobacillus lebenis α und β als Streptobacillus non viscosus und viscosus zu bezeichnen. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 24. 487 bis 488. 9/10. Moskau.)
PROSKAUER.

Eduardo Carapelle und Vincenzo Ferrara, *Einfluß besonderer indifferenten Stoffe auf die Umwandlung der pathogenen Bakterien im Impfstoffe. Öle und Schweineschmalz*. Die mit Fetten emulsierten Nährsubstrate wirken abschwächend auf die Bacillen des Milzbrands und der Büffelseuche; am ausgeprägtesten tritt dies bei den tierischen Fetten, weniger bei den vegetabilischen hervor. Es ist möglich, Meerschweinchen gegen den Bacillus der Büffelseuche mit Kulturen zu impfen, welche von mit Schweineschmalz untermischten Nährböden stammen, die sich in jeder Beziehung wie die von MANFREDI versuchten, mit Butter untermischten verhalten. Die Fettsäuren schwächen, isoliert genommen, ebenfalls die erwähnten Bacillen ab. Das Triolein hat die schwächste Wrkg. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 51. 564—72. 25/9. Palermo. Hyg. Inst. d. Univ.)
PROSKAUER.

H. E. Kersten, *Über einen neuen säure- und alkoholfesten Erdbacillus nebst kurzen Bemerkungen über die zu seiner Isolierung angewandte Methode. (Antiforminmethode nach Uhlenhuth und Kersten.)* (S. 848.) Mittels Antiformin wurde ein Bacillus aus Erdböden isoliert, der Indol und H_2S bildet u. auf zuckerhaltigen Nährböden Gas entwickelt. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 51. 494 bis 497. 25/9. Eberswalde.)
PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Schade, *Über Stalldesinfektion*. Das Abwaschen der Stallwände und der Stalldecke mit einer desinfizierenden Fl. ist nicht so wirksam als das Verstäuben der Fl. mittels eines geeigneten App. Die von STAZZI (Clinica veterin. 1909. Nr. 5 bis 7) erprobte GORSAGE-OTTOLENGHISCHE Mischung wird zur Verwendung auch in Deutschland empfohlen; sie wird hergestellt, indem Kalkmilch (8 Gewichtsteile CaO werden mit 15 Gewichtsteilen W. gelöscht) mit Sodalg. (25 g Na_2CO_3 in 80 cem W.) vermischt wird; die Mischung enthält 5% NaOH. (Milch-Ztg. 38. 460—61. 25/9.)
RÜHLE.

H. E. Kersten, *Ein Beitrag zur Sputumdesinfektion*. Cyllin (Pharmaz. Ztg. 48. 903; Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 58. 412; C. 1903. II. 1465; 1908. II. 267) tötet in einer $\frac{3}{4}$ %ig. Lsg. nach 24-stdg. Einw. Tuberkelbacillen ab; dagegen

vernichtet diese Lsg. im frischen Sputum in 12 Stdn. nicht diese Bacillen, scheint sie aber in ihrer Virulenz abzuschwächen. Im trockenen Sputum werden dagegen die Tuberkelbacillen sicher vernichtet. Bei 6-stdg. Einw. einer $\frac{3}{4}\%$ ig. Lsg. konnte eine Abtötung nicht erreicht werden. Daher ist das Cyllin in der von der Firma angegebenen Verdünnung zur Sputumdesinfektion nicht gut verwendbar. — Das *Chloronaphtholeum* Dr. DREHEES, „ein verseiftes Kreosotpräparat“, soll in 3% ig. Lsg. verwendet werden; es tötet die Tuberkelbacillen im frischen Sputum in dieser Konzentration selbst nach 24-stdg. Einw. nicht ab u. verändert sie in keiner Weise. Sein unangenehmer Geruch u. sein Preis dürften außerdem der Einführung des Präparates in die Praxis hinderlich sein. (Desinfektion 2. 543—49. Oktober. [3/8.] Eberswalde. Brandenburgische Landesirrenanst.)

PROSKAUER.

Georg Lockemann und F. Croner, *Über die Entwicklung von Formaldehyd für Raumdésinfektion und eine Methode zu seiner Bestimmung*. Statt der von EVANS und RUSSEL, sowie DOEBB und RAUBITSCHER und anderen (vgl. Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 45. 77; Desinfektion 2. 1; C. 1907. II. 1199; 1909. I. 1030) empfohlenen Entw. von Formaldehyd durch Übergießen von festem KMnO_4 mit Formalin schlagen Vff. diejenige durch Zusammenbringen von KMnO_4 mit Paraform, bezw. festem Formaldehyd u. W. vor. Diese letzteren Stoffe wirken zwar nicht sofort aufeinander, wohl aber nach $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stde. ein. Die Rk. wird beschleunigt durch Zusatz von Alkali oder alkal. reagierenden Salzen (Alkalicarbonat, Borax, Kalk, Baryt etc.), oder durch leicht oxydierbare Stoffe anorganischer oder organischer Natur. Auch durch feines Zerreiben und Verrühren der Mischung tritt die Rk. schneller ein.

Um die günstigsten Mengenverhältnisse von Paraform, KMnO_4 und W. ausfindig zu machen, war es erforderlich, zunächst eine Methode zur Best. der bei der Rk. entwickelten Gase anzuarbeiten. Vff. verfahren dabei wie folgt: In ein kleines tariertes Becherglas von etwa 6 cm Durchmesser u. 10 cm Höhe wird das trockene Reaktionsgemisch gebracht u. ersteres auf ein passendes, 2—3 cm hohes Glasgestell auf den Boden eines zylindrischen Glasgefäßes von etwa 12 cm Durchmesser und 20 cm Höhe gestellt, welches mit einem aufgeschliffenen Deckel verschlossen werden kann. Hierzu kann das äußere Gefäß eines BRÜHLSchen App. zur fraktionierten Dest. oder eines BISCHOFFSchen App. für anaerobe Züchtungen dienen; die Ansatzöffnungen des Glaszylinders werden mit Gummistopfen verschlossen. Die Öffnung des aufgeschliffenen Deckels wird mit einem durchbohrten Gummistopfen versehen, der ein Glasrohr mit einem daran befestigten elastischen Gummiballon trägt. Auf den Boden des App. hat man zu Anfang eine abgemessene Menge des Absorptionsmittels für CH_2O u. CO_2 gegossen. Als geeignetstes Absorptionsmittel bezeichnen Vff. eine alkal. Hydroxylaminlg. Das Reaktionsgemisch im kleinen Becherglas wird mit der erforderlichen Menge W. übergossen, ein umgekehrtes großes Becherglas darüber gestülpt und der Deckel mit dem Gummiballon auf den eingefetteten Schliff des Zylindergefäßes gesetzt; durch Klemmerschrauben wird der Deckel mit dem Gefäßrand fest verbunden. Die entwickelten Gase werden von dem übergestülpten Becherglase aufgefangen und unten durch die Absorptionsflüssigkeit geführt, während sich der Gummiballon mit der aus dem Gefäße verdrängten Luft anfüllt. Nach 2 Stdn. wird die Absorptionsflüssigkeit in das große Becherglas gespült und mit n. HCl unter Zusatz von Phenolphthalein zunächst auf farblos, dann nach Zusatz von Methylorange weiter auf rot titriert. Aus diesen Daten lassen sich die Mengen des entwickelten CH_2O und der CO_2 leicht berechnen. Durch Wägen des Rückstandes in dem kleinen Becherglase läßt sich das verdampfte W. ermitteln, und schließlich kann man noch durch Titration eines wss. Auszuges des Rückstandes die darin verbliebenen Mengen CO_2 und Ameisensäure berechnen.

Auf diese Weise wurde festgestellt, daß bei dem Mischungsverhältnisse von 10 Tln. Paraform mit 26—30 Tln. KMnO_4 und 22—25 Tln. W. die günstigste Ausbeute an CH_2O , nämlich 40—45% des angewendeten Paraforms, und 65—70% W. als Dampf, geliefert wird. Für die Desinfektion von Räumen erwiesen sich bei Verss. im Großen, nach obigen Verhältnissen hergestellte Gemische sehr wirksam, wenn etwa 10 g Paraform für 1 cbm Raum verwendet wurden. (Desinfektion 2. 549—51. Oktober. Berlin. Inst. f. Infektionskrankh.) PROSKAUER.

Gutekunst, Die Vergiftung durch Gemüsekonserven in gerichtlich medizinischer Hinsicht. Die nach dem APPERTSchen Verf. hergestellten Gemüsekonserven vermögen vor allem zu einer solchen Verderbnis zu gelangen, daß sie die Gesundheit des Menschen nicht nur zu schädigen, sondern auch zu vernichten geeignet sind. Bei der rationellen und den Gesetzen entsprechenden Herst. der Gemüsekonserven sind Vergiftungen durch metallische Gifte nahezu ausgeschlossen; kommen Gemüsekonservenvergiftungen durch Metalle vor, so werden sie zumeist aus einer groben Fahrlässigkeit bei der Herst. resultieren. Die Gemüsekonserven vermögen vor allem durch Toxine, d. h. die Stoffwechselprod. der Zersetzungs-, Fäulnis- usw. Bakterien, zu einer solchen Verderbnis zu gelangen, daß sie die Gesundheit des Menschen in hohem Maße zu schädigen u. zu gefährden geeignet sind. Die Toxine können sich in solchen Gemüsekonserven bilden, welche mangelhaft konserviert oder während der Konservierung oder später undicht geworden sind. Die durch Zers. verdorbenen Konserven vermag man zu einem großen Teil äußerlich, uneröffnet durch die charakteristischen Merkmale der Bombage, nach dem Öffnen durch den zumeist veränderten, verdorbenen Geruch u. Geschmack, durch Schaum-(Gas-)bildung in der Konserve zu erkennen. Irrationale Verwendung und Zubereitung verdorbener Gemüsekonserven vermag bei Vergiftungsfällen mitschuldig zu sein; durch gehöriges Aufkochen wird die Vergiftungsgefahr vermindert. Die Krankheitserscheinungen der einzelnen Vergiftungsfälle lassen zusammen mit den chemischen und bakteriologischen Unterss. zumeist einen Rückschluß auf die Art der Vergiftung zu. (Vrtiljschr. f. ger. Med. u. öffentl. Sanitätswesen 38. 252—75. Okt. Weinsberg.) PROSKAUER.

X. Liégeon, Herstellung des Port-Salut-Käses. Es wird Kuhmilch (Säuregrad 18—20) verwendet, mitunter nach schwacher Entrahmung. Im Sommer wird sie bei 30—32°, im Winter bei 33—35° mit Lab dick gelegt u. hierauf während 10 bis 12 Min. unter Bewegung der M. auf 35—42° erwärmt. Die beim Formen, Salzen und Reifen des Käses einzuhaltenden Vorschriften werden angegeben. Der Käse ist ein halbgebrannter Käse, der sich lange hält und zum Export eignet. Er ist ein Zwischenglied zwischen den Weichkäsen und den gebrannten Käsen, wie dem Gruyère. (La Laiterie 1909. 75; Milch-Ztg. 38. 459—60. 25/9.) RÜHLE.

Gaffky und Abel, Gutachten der wissenschaftlichen Deputation für das Medizinalewesen betreffend die Frage, unter welchen Voraussetzungen Fleckeiern als verdorben, und unter welchen sie als gesundheitsschädlich anzusehen sind, sowie ob und unter welchen Vorsichtsmaßregeln etwa Fleckeiern für Menschen geseßbar sein würden. Fleckeiern, d. h. Eier, in welchen sich bei der Durchleuchtung, dem sog. „Klären“, sichtbare Schimmelpilzwucherungen entwickelt haben, sind ausnahmslos als verdorben anzusehen. Beobachtungen über Gesundheitsschädigungen durch den Genuß von Fleckeiern scheinen zwar nicht vorzuliegen; es läßt sich aber nicht ausschließen, daß unter besonderen Umständen, namentlich bei bereits bestehenden krankhaften Veränderungen der Verdauungsorgane, der Genuß von Fleckeiern, in denen sich Pilze, wie Aspergillus- u. Mucorarten, entwickelt haben, gesundheitsschädlich wirkt.

Die von der Pilzwucherung offensichtlich durchsetzten Teile sind als genießbar nicht anzusehen. Die für das bloße Auge unveränderten oder wenig veränderten Teile sind zwar nicht als ungenießbar, aber stets als minderwertig zu betrachten und daher vom freien Verkehr auszuschließen. Falls ihre Verwendung als Nahrungsmittel oder zur Herst. von Nahrungs- und Genußmitteln zugelassen wird, müssen Vorkehrungen dahin getroffen werden, daß der Käufer über die Beschaffenheit der Eier und der mit ihnen hergestellten Waren nicht im Zweifel gelassen wird. (Vrtljshr. f. ger. Med. u. öffentl. Sanitätswesen 38. 332—49. Okt. Berlin.)

PROSKAUER.

F. W. J. Boekhout und J. J. Ott de Vries, *Über Tabaksfermentation*. Vff. weisen nach, daß der Sauerstoff bei 100° oxydierend auf Tabaksblätter einwirkt, wobei CO₂ gebildet und O festgelegt wird. Der Einfluß der Ggw. von W. bei dieser Temp. äußert sich dahin, daß in derselben Zeit mit W. nach 8 u. 16 Std. viel mehr CO₂ gebildet wird, als bei Abwesenheit von W., und daß im ersteren Falle eine Bindung von mehr O stattfindet. Ferner ist festgestellt worden, daß O schon bei 33° oxydierend auf Tabaksblätter einwirkt, und daß die Oxydation durch Zunahme der Temp. beschleunigt wird. Eine Änderung der Substanz entsteht durch die B. von CO₂ und anderer flüchtiger Verb., wobei die N-freien Extraktivstoffe, unter anderem die Pentosane, sich vermindern, und Furfurol entsteht. Die Tabaksfermentation ist ein chemischer Prozeß, welcher seine Ursache in der Einw. des O der Luft findet (Oxydationsprozeß), wobei das in der Pflanze vorrätige Eisen als Katalysator auftreten kann.

Der Eisengehalt holländischen Tabaks beträgt 6—9 mg Fe₂O₃ für 10 g Blätter, Delitabak enthält nach VON BYLEET 0,03—0,34% Fe₂O₃. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 24. 496—511. 9/10. Hoorn [Holland]. Bakter. Abt. landw. Vers.-Stat.)

PROSKAUER.

Pharmazeutische Chemie.

W. Göbbling, *Pharmazeutische Chemie*. Bericht über den Stand im Jahre 1908. (Apoth.-Ztg. 24. 736—37. 29/9. 746—47. 2/10. 754—55. 6/10. 762—64. 9/10. 771 bis 773. 13/10.)

BLOCH.

L. Rosenthaler, *Variationsstatistik als Hilfswissenschaft der Pharmakognosie*. Es wird auf Grund der Darlegungen des Niederländischen Arzneibuches die Anwendung der statistischen Methoden für die Pharmakognosie besprochen. (Apoth.-Ztg. 24. 689—91. 15/9.)

HEIDUSCHKA.

Umberto Saporetti, *Sterilisation der Lösungen für subcutanen Gebrauch und Tyndallisation*. Zusammenstellung der für die Sterilisation in den Apotheken wichtigen Tatsachen. Des weiteren werden die Ergebnisse von Untersuchungen mit Bacillus Micoides Flüge mitgeteilt, welche die Unwirksamkeit der Tyndallisation bestätigen. Zum Schluß ist eine Zusammenstellung der hauptsächlichsten Arzneimittel, die sich für die Sterilisation im Autoklaven eignen, angeführt. Nur im strömenden Wasserdampf können Adrenalin, Ergotin, Ergotinin und Tropococain sterilisiert werden. Kolloidale Metalle lassen sich nicht sterilisieren, sie müssen aseptisch behandelt werden. (Boll. Chim. Farm. 48. 587—93. August 1909. [18/11. 1908.] Florenz.)

HEIDUSCHKA.

Neue Arzneimittel und pharmazeutische Spezialitäten. Ferralbol ist ein Eisen-eiweißpräparat, welches nach RAPP eine feste Bindung von Hühnereiweiß und Fe

darstellt und neben 3% Fe 1% Lecithin enthält. — *Diaphanit* ist ein zur Röntgenunters. des Magendarmkanals dienendes Präparat aus Magneteisenstein, Salep und Kakao. — *Gynoval* ist der Isovaleriansäureisobornylester der Farbenfabriken Elberfeld. — *Leukofermantin-MERCK* ist ein Tiereserum, dessen Antifermentgehalt gegenüber dem tryptischen Leukoferment des Menschen so weit angereichtert wird, daß er dem des normalen menschlichen Bluteserums mindestens gleichkommt. Wird bei allen eitrigen Prozessen angewandt, die zur Abszeßbildung führen. — *Osonal* und *Sedlozon* sind geschützte Namen für die Na_2O_2 u. NaHCO_2 enthaltenden Sauerstoffbäder von SEDLITZKY in Hallein und Berchtesgaden. — *Phosiron* ist das neutrale Eisensalz der komplexen Phosphorweinsäure, welches 19% Fe u. 6,5% P enthält, unl. in W. u. verd. SS., aber l. in Alkalien ist. — *Cocainolcrème* enthält Anästhesin, β -naphtholdisulfosaures Al, Zinkacetat und Thymol. — *Sanovagin* werden Globuli genannt, die Anästhesin, β -naphtholdisulfosaures Al, Zinkacetat, Dijodsalicylsäuremethylester, Quecksilberoxycyanid u. Thymol enthalten. — *Panthol* ist medizinische Dauerhefe, ein zum innerlichen Gebrauch bestimmtes Hefepreparat, welches nur aus abgetöteten Hefezellen mit ca. 95% gärfähigen Zellen besteht. — *Tanargentan* ist ein mit Tanargan identisches Tannin-Silbereiweißpräparat mit ca. 10% Ag und 15% Tannin, unl. im Magensaft, wl. im alkal. Darmsaft. Ein für die Kinderpraxis bestimmtes Präparat enthält ca. 1,5% Ag und 25% Tannin.

Dr. Zuckers Sauerstoffbäder bestehen aus Natriumperborat, aus dem der O durch die Einw. von Enzymen freigemacht wird. — *Jodneol*, eine braunschwarze Salbe, besteht nach VOGTHERE aus 9,98% neutralen Fetten, 7,23% medizinischer Seife, 46,29% Lanolin, 1,34% freiem Jod, 1,55% NaJ, 4,92% organisch gebundenem Jod und 26,69% W. — *Linoval* ist eine 93% Vaseline, 5% flüchtige Fettsäuren, 1% NH_3 und 1% Lavendelöl enthaltende Salbengrundlage, die bei der Leinölraffinierung hergestellt wird, 15% W. aufnehmen kann u. hauptsächlich für die Tierpraxis bestimmt ist. — *Plasmase* ist ein subcutan anzuwendendes Kräftigungsmittel für Tiere, eine gelblichweiße Fl. von schwach saurer Rk. — *Adrenochrom* ist nach E. DIESING eine Schwefelverb. der Nebennieren und wird innerlich bei Hautkrankheiten angewandt. — *Afermol* ist trocknes Bluteserum, das besonders aus Pferden unter großen Vorsichtsmaßregeln gewonnen wird. — *Substitol* ist trocknes Fibrin, gewonnen aus dem ungeronnenen Blut gesunder Tiere. Vgl. hierzu die Patente von S. BERGEL Nr. 212112 u. 212113 (S. 489). — *Formcallistan* ist nach FALKENSTEIN eine Verb. von Formaldehyd mit Pflanzenschleim. — *Fumi-form* heißen 2 g schwere Tabletten aus gereinigtem Asphalt mit kleinen Zusätzen von Myrrhe und Benzoe, die auf einem besonderen App. in geschlossenen Räumen verdampft, und deren Dämpfe von an Lungentuberkulose Erkrankten eingeatmet werden. — *Jodcallistan* ist nach FALKENSTEIN eine Verb. von Jod mit Pflanzenschleim. — *Phymochrom (Thymochrom)* ist nach E. DIESING eine Arsenverb. der Thymusdrüse. — *Robylan* sind Pastillen mit 10% Lecithinalbumin und 6% organisch gebundenem Fe. — *Zincochinol* wird durch Sättigen der Oxychinolinsulfosäure mit ZnO oder Zinkcarbonat als gelbes, in W. fast unl. Pulver gewonnen. — *Auxilium medici* heißt das von der Firma KÖNIGSWARTER & ERELL in den Handel gebrachte haltbar gemachte H_2O_2 . — *Neopyrenol* ist ein von GOEDECKE & Co. in Leipzig hergestelltes Pyrenol, welches nach dem Verf. des DRP. Nr. 199690 (C. 1908. II. 359) mit Hilfe von Hydrochinon in W. l. gemachtes Thymol, außerdem Siambenzoesäure, Natriumbenzoat u. Natriumoxybenzoat enthält. — *Bromovose* ist eine organische Verb. von Brom u. Eiweiß in fl. Form, welche weder A., noch freien HBr enthält. — *Ferrovose* enthält eine organische Verb. von Fe u. Albumin. — *Hectine* ist benzolsulfo-p-aminophenylarsensaures Na, lange Nadeln, ll. in W. — *Hectargyre* ist eine Verb. von Hg mit Hectine. — *Kolynos*, eine neue Zahnerème, bestehend aus 33 g Seife, 25 g CaCO_3 , 20 g absol. A., 15 g Glycerin, 3 g Benzoe-

säure, je 2 g Eucalyptusöl und Pfefferminzöl, 0,5 g Saccharin und 0,25 g Thymol, vermag nach E. WALTER, Greifswald, in kurzer Zeit Diphtheriebacillen, Streptokokken und Pneumokokken abzutöten. — *Leurose* ist ein neuer Name für die LEUBE-ROSENTHALSche Fleischsolution. — *Ossiostose* ist der Handelsname für Phosphorkalkmilch nach WATTENBERG. — *Pneumocol* ist ein Sirupus sulfo-kreosoto-guajacolicus. — *Purjodal* ist ein NaJ enthaltender Sarsaparillsirup. — *Tubertoxyl-Durodenalkapseln* enthalten Alt-Tuberkulin-KOCH, Atoxyl u. Kreosotcarbonat. — *Chinothein* entsteht nach A. GABRIELLI aus der Vereinigung molekularer Mengen von Chinin und Antipyrin unter Zusatz von 5% Kaffein. (Pharmaz. Ztg. 54. 397. 19/5. 406. 22/5. 443. 5/6. 453. 9/6. 472. 16/6. 480. 19/6. 532. 7/7. 558. 17/7. 591. 31/7. 662. 25/8. 715. 11/9. 727. 15/9. 758. 25/9. 793. 6/10.) DÜSTERBEHN.

F. Zernik, *Pergenol*. Dieses als „festes Wasserstoffperoxyd“ bezeichnete, von den Chemischen Werken, vorm. Dr. HEINE. BYK in Berlin in den Handel gebrachte Präparat soll ein Gemisch von molekularen Mengen Natriumperborat und Natriumtartrat sein, welches beim Lösen in W. sofort in H_2O_2 , neutrales Natriumtartrat und Borsäure zerfällt, wobei sich die Borsäure und das Natriumtartrat weiter zu Borotartrat verbinden. 100 g Pergenol liefern 12 g H_2O_2 und 22 g $B(OH)_3$. Die Pergenoltabletten enthalten außerdem etwas $NaHCO_3$. Die vom Vf. ausgeführte Unters. hat die obigen Angaben der Fabrik bestätigt. (Apoth.-Ztg. 24. 664. 8/9. Berlin. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

J. F. Suyver, *Eumictin*. Die Unters. dieses Heilmittels, dessen Wirksamkeit nach Angabe der Fabrikanten auf seinem hohen Gehalt an Hexamethylentetramin (Urotropin) beruht, ergab, daß es lediglich Salol und Santalol, aber kein Urotropin enthält. Letzteres ist nicht zu verwundern, da Urotropin in Ölen nahezu unl. ist. (Pharmaceutisch Weekblad 46. 1027—29. 11/9. Amsterdam.) HENLE.

J. H. Franklin, *Unguentum Paraffini*. Es werden die Resultate zahlreicher Verss. mitgeteilt, Unguentum Paraffini durch eine bessere Salbengrundlage (Mischungen von weißer Vaseline mit verschiedenem festen Paraffin, Ceresin, Carnaubawachs u. Bienenwachs) zu ersetzen. (Pharmaceutical Journ. [4] 29. 143—44. 31/7.) HEIDUSCHKA.

F. Hensel, *Über die „Verseifungszahl“ des Eucericins*. Wird wasserfreies Eucericin mit alkoh. $\frac{1}{2}$ -n. Kalilauge gekocht, so tritt stets ein geringer Verbrauch von KOH ein, der einer VZ. von 1,54—1,68 entspricht. Vf. legt dar, daß diese VZ. wohl nur auf eine Oxydation der im Eucericin enthaltenen ungesättigten Cholesterinstoffe zurückzuführen ist. (Apoth.-Ztg. 24. 651. 4/9. [August.] Vege sack b. Bremen.) DÜSTERBEHN.

Mineralogische und geologische Chemie.

M. Bauer, *Über künstliche Edelsteine*. Vf. gibt einen kurzen historischen Überblick über die Synthese von Edelsteinen, besonders über das von VERNEUL beschriebene Verf. der *Rubindarstellung*, dessen Prodd. (Aluminiumoxyd mit 2% Chromoxyd) von echten Steinen mit Sicherheit kaum unterschieden werden können. In gleicher Schönheit ist der dem orientalischen Topas entsprechende gelbe Korund dargestellt worden. Die Nachahmung des *Saphirs* stößt auf Schwierigkeiten, weil dessen Farbstoff nicht feuerbeständig ist, u. man bei Zusatz von 0,1% Kobaltoxyd zwar schöne Blaufärbung, aber nicht die physikalischen Eigenschaften des echten Saphirs erhielt. Was als künstlicher Alexandrit geliefert worden ist, zeigt zwar

die Eigenschaft, daß bei Lampenlicht die grüne Färbung in das Violette übergeht, doch fehlt das Beryllium, vielmehr liegt bloß ein künstlicher Korund vor. Die synthetischen Smaragden endlich sind grüne Gläser oder sogenannte Dubletten, bei denen zwischen zwei ungefärbten Schichten eine gefärbte (grüne Gelatine) liegt. Beim Diamant ist man noch weit von der Herst. brauchbarer Prodd., d. h. solcher von zum Schleifen geeigneter Größe entfernt. (Chem.-Ztg. 33. 1004—5. 23/9. Marburg.) ETZOLD.

B. Szilard, *Tabellen der wichtigsten Uran- und Thormineralien*. Die Tabellen enthalten Namen und Zus. der Uran- und Thormineralien nebst Bemerkungen über ihren Gehalt an U, bezw. Th, ihre Krystallform, ihr Vorkommen etc. Beigefügt ist eine Karte, aus der man die Verteilung dieser Mineralien über die Erde ersehen kann. (Le Radium 6. 233—40. August. [15/5.*] Paris. Fac. des sciences, Lab. CURIE.) BUGGE.

J. E. Pogue, *Geologie und Struktur der altvulkanischen Gesteine der Davidson County, Nordkarolina*. Unter Beifügung von Analysen werden saure Tuffe und Breccien, Rhyolithe, Dacite, andesitische Tuffe und Breccien sowie gangförmige Gabbros und Diabase beschrieben, denen auf Grund ihrer Ähnlichkeit mit in Pennsylvanien unter cambrischem Sandstein auftretenden Gesteinen präcambrisches Alter zugeschrieben wird. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 28. 218—38. September. SHEFFIELD Scientific School of Yale Univ.) ETZOLD.

J. Stoller, *Die Erdöllagerstätten von Boryslaw-Tustanowice*. Beschreibung dieses Ölfeldes der galizischen Ostkarpathen, hauptsächlich in geologischer Hinsicht. (Petroleum 5. 11—14. 6/10.) BLOCH.

L. Ubbelohde, *Bemerkung zu den Abhandlungen von M. Rakusin über das optische Drehungsvermögen der natürlichen Erdöle im polarimetrisch leeren Zustande und über den Paraffingehalt der Erdöle als Kriterium zur Beurteilung des relativen geologischen Alters derselben*. (Vgl. RAKUSIN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1211. 1640; C. 1909. I. 1779 u. S. 146.) Der Vf. äußert sich zu einigen Ansichten von RAKUSIN, so gegen diejenige, daß das Drehungsvermögen mit dem spezifischen Gewicht u. Mol.-Gew. der Erdöl-KW-stoffe zunimmt. Die optische Aktivität dürfte nicht auf die Erdöl-KW-stoffe, sondern auf eine Beimischung zurückzuführen sein, die von Cholesterin, bezw. seinen Zersetzungsprodd. her stammt. Unrichtig ist, daß die hochaktiven Rohöle in der Erde der Zone des Mutteröles am nächsten lagern müssen, und daß im Muttererdöl selbst der Sitz der opt.-akt. Substanz in konz. Zustand zu suchen ist. Der Vf. kritisiert die angenommene Analogie zwischen Dest. und Filtration. Die verschiedene Zähigkeit könnte nur dann der Grund für eine ungleiche Filtrationsgeschwindigkeit sein, wenn es sich um isolierte KW-stoffe handelt, nicht um eine Lsg. von KW-stoffen verschiedener Zähigkeit ineinander. Die Trennung wird lediglich bewirkt durch die Adsorption, welche das Filtermaterial ausübt. Eine Änderung des Drehungssinns findet bei der Dest. nur von links nach rechts statt, nicht bei bereits rechtsdrehenden (dem stabilen Zustand) nach links. Schließlich kritisiert der Vf. noch die Äußerungen RAKUSINS über die Rolle der optischen Aktivität und des Erdmagnetismus bei der Begründung der organischen Entstehung. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3242—47. 25/9. [31/7.] Chem. Inst. der Techn. Hochschule Karlsruhe.) BLOCH.

Analytische Chemie.

Léonce Fabre, *Die automatische Bestimmung und Registrierung des Heizwertes von Gasen*. Beschreibung der Konstruktion u. Wrkg. von automatischen Registrier-calorimetern mit Abbildungen. (Moniteur scient. [4] 23. II. 649—52. Oktober.)
HÖHN.

Stanley B. Benedict, *Über die Bestimmung des Gesamtschwefels im Harn*. Der Vf. konnte die Verflüchtigung von S sowohl bei FOLINS, als bei KONSCHEGGS Methode konstatieren, wenn er nach der Methode von GILL und GRINDLEY (Journ. Americ. Chem. Soc. 31. 52; C. 1909. I. 1040) arbeitete, dagegen ließ sich im Destillat kein Nd. mit BaCl_2 erhalten, wenn zwischen Flasche und Vorlage eine KJELDAHLSche Kugel eingeschaltet war, welche ein mechanisches Mitreißen verhinderte. — Um die zweifelhaften Werte bei Anwendung von HNO_3 und die Unbequemlichkeiten beim Schmelzen mit Na_2O , zu umgehen, hat der Vf. eine Substanz aufgesucht, welche bei bestimmter Temp. kräftig oxydiert und sich dabei in eine neutrale, nicht oxydierende Verb. zers., die sich mit dem oxydierten S zu einer beständigen Verb. kombiniert. Er hat eine solche im *Cuprinitrat* gefunden, verwendet als Reagens ein Gemisch von 200 g kristallisiertem Kupfernitrat (dessen eventueller SO_4 -Gehalt vorher festgestellt werden muß), 50 g NaClO_3 oder KClO_3 und 1000 ccm W. und verfährt folgendermaßen: Er gibt 10 ccm Harn in eine 7—8 cm-Porzellanschale, fügt 5 ccm von dem Reagens zu, verdunstet über freier Flamme so, daß die Temp. unterhalb des Kp. der Lsg. gehalten wird, u. kein Verspritzen eintritt, vergrößert, wenn der Inhalt trocken ist, die Flamme ein wenig, bis der Rückstand schwarz geworden ist, dann in 2 Stufen bis zur vollen Bunsenflamme und erhitzt zur Zers. der letzten Spuren von Nitrat und Chlorat den Inhalt so 10 Min. lang zur Rotglut, nachdem der schwarze Rückstand, welcher zuerst schm., trocken geworden ist. Er verkleinert die Flamme dann, läßt die Schale mehr oder weniger vollständig erkalten, fügt zum Rückstand 10—20 ccm verd. HCl (1:4), erwärmt schwach, bis sich der Inhalt vollständig und klar gel. hat, wäscht am besten durch ein kleines Faltenfilter in einen Erlenmeyerkolben, verd. auf 100 bis 150 ccm, fügt 10 ccm BaCl_2 -Lsg. von 10% tropfenweise zu, läßt 1 Stde. stehen und filtriert durch einen gewogenen Goochziegel. So können 12 Bestst. bis zur Fällung in weniger als 1 Stde. durchgeführt werden, und die Methode gibt untereinander und mit FOLINS Werten befriedigend übereinstimmende Resultate. Ein Verlust von S während der Operationen findet nicht statt. Mit Na_2SO_4 ausgeführte Verss. lassen die Ggw. von 1—2 g NaCl als nicht schädlich erscheinen. (Sehr verd. Sulfatlsgg. geben zu niedrige Werte, wenn nicht eine beträchtliche Menge eines Elektrolyten zugegen ist.) Die Dauer des Stehens der BaSO_4 -Ndd. (1, 24 u. 48 Stdn.) ist wahrscheinlich nicht von Einfluß auf das Resultat.

Zur *Best. des Schwefels in Cystin* behandelt man 10 ccm einer Lsg. (aus 0,5 g Cystin, gel. in etwa 10 ccm $\frac{1}{1}$ -n. HCl , verd. auf 100 ccm) mit 5 ccm des Kupfernitrat-Kaliumchloratreagenses, fügt einige Tropfen Zuckerlsg. zu u. verfährt wie oben angegeben. (Journ. of Biol. Chem. 6. 363—72. August. [22/6.] Bowne Hall Lab. Physiol. Chem. Syracuse Univ.)
BLOCH.

V. Rothmund und A. Burgstaller, *Über die Genauigkeit der Chlorbestimmung nach Volhard*. Da widersprechende Angaben (Literatur vgl. Original) darauf hinzuweisen scheinen, daß unter gewissen Bedingungen diese Methode fehlerhafte Resultate ergibt, haben Vf. eine systematische Feststellung der Bedingungen ihrer vollständigen Genauigkeit unternommen. — Es erwies sich ein Zusatz von mehr

als 5 cem einer kaltgesättigten chlorfreien Eisenalaunlg. als Indicator auf 100 cem Gesamtvolumen als unzumutbar, da sonst der auch nach Zusatz eines beträchtlichen Überschusses an HNO_3 verbleibende grüne Stich der Fl. das Erkennen der Rotfärbung verzögert; desgl. bewirkte auch die Ggw. ziemlicher Quantitäten salpetriger S. einen ziemlich erheblichen Fehler. Die Erzielung genauer Resultate ohne Abfiltrieren vom AgCl ist nur bei relativ großen (über 3 Millimole) Chlormengen in nicht zu verd. Lsgg. möglich; günstig wirkt ein großer Silberüberschuß; die Methode ist dann auch in $\frac{1}{10}$ -n. Lsgg. noch brauchbar; sehr ungünstig dagegen wirkt der Zusatz von mehr Rhodanidlg. als erforderlich und Zurückmessen mit Silberlg.

Zur Erreichung sicherer Resultate auch in verdünnteren Lsgg. und bei viel kleineren Chlormengen mußte eine Vermehrung der Korngröße des AgCl u. Herabsetzung seiner Löslichkeit u. Lösungsgeschwindigkeit dadurch günstig sein. Beides wird durch Zusammenballen des Niederschlages erreicht, wozu sich das Schütteln der Chlorsilbermilch mit Äther (vergl. ALEFELD, Ztschr. f. anal. Ch. 48. 79; C. 1909. I. 582) als praktisch erwies. Ähnlich wie Ä. verhalten sich auch andere mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeiten, wie Chloroform, CS_2 , Lg., Toluol etc., während mit W. völlig mischbare oder auch eine so geringe Menge Ä. (weniger als 1 Tl. auf 12 Tle. W.), daß eine zweite fl. Phase nicht auftreten kann, diesen Erfolg nicht hat. Jedenfalls ist eine Grenzschicht zweier fl. Phasen als Ursache davon anzusehen; Vf. vermuten, daß die Erscheinung elektrischer Natur ist u. auf der Wrkg. der Potentialdifferenz an der Grenzfläche der beiden fl. Phasen auf die geladenen AgCl -Teilchen beruht. — Man verfährt also, indem man zu der mit überschüssigem AgNO_3 versetzten salpetersauren Chloridlg. eine hinreichende Menge Ä. zufügt, bis zur vollständigen Klärung in der Kälte schüttelt und direkt mit Rhodanidlg. unter Zusatz von Eisenalaun titriert. — Die so modifizierte VOLHARDSche Methode ist auch bei sehr kleinen absol. Cl-Mengen, wie sie besonders in der Wasseranalyse zur Best. gelangen, völlig brauchbar und zuverlässig u. der unbequemen Variante mit Filtration vorzuziehen; auch wird durch den Ä. die Schärfe des Endpunktes der Titration begünstigt. (Ztschr. f. anorg. Ch. 63. 330 bis 336. 14/9. [16/7.] Prag. Phys.-chem. Inst. der deutschen Univ.) BUSCH.

F. A. Gooch und Claude C. Perkins, *Die gravimetrische Bestimmung des freien Jods durch Einwirkung von metallischem Silber*. Um festzustellen, welche Form des Silbers am besten zur Aufnahme des Jods bei der Analyse geeignet ist, wurde eine $\frac{1}{10}$ -n. J-Lsg. (12,7 g J und 18 g KJ in 1 l) mit einer gewogenen Menge von fein verteiltem Silber so lange geschüttelt, bis die Jodfarbe verschwunden war; die Differenz zwischen dem Gewicht des angewandten Ag und dem des Ag-AgJ-Rückstandes sollte dann ein Maß für das freie Jod sein. Als beste Form des Ag, die sich auch am leichtesten rein herstellen läßt, erwies sich das auf einer kleinen oszillierenden Platinkathode aus AgNO_3 abgeschiedene Elektrolytmetall, bei dessen Bereitung die Anode in eine poröse Zelle eingeschlossen wird; auch das aus einem Ag-Salz durch Zn oder aus Silbersulfid durch H reduzierte Ag kann zu diesem Zwecke dienen, wenn es vorher mit KJ behandelt ist, um etwa vorhandenes, nicht reduziertes Silbersalz in AgJ zu verwandeln; auch durch H aus dem Oxyd erhaltenes Ag ist brauchbar. Die Einw. der Luft muß bei der Behandlung der Jodlg. mit Ag ausgeschlossen werden, da durch dieselbe aus dem KJ J frei gemacht und so ein zu großer Jodwert gefunden wird. In einer Wasserstoffatmosphäre dagegen ist das Verf. brauchbar; die für die Absorption von ca. 0,65 g J in 50 cem Fl. erforderliche Zeit betrug 15–25 Min.; die Fehler schwankten bei 11 Bestst. zwischen den äußersten Grenzen von +0,0005 und -0,0004 g; auch in bicarbonathaltiger Lsg. wurden sehr genaue Resultate erhalten. — Das Verf. ist bei vielen

analytischen Operationen anwendbar, sowie auch bei der gravimetrischen Gehaltsbest. der in der volumetrischen Analyse gebräuchlichen Jodlsg. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 28. 33—39. Juli; Ztschr. f. anorg. Ch. 63. 318—24. 14/9. [18/6.] New-Haven, U.S.A. The Kent Chem. Lab. of Yale Univ.) BUSCH.

Stephan Bugarszky und Béla Horvath, *Eine neue Methode zur quantitativen Bestimmung der Jodide und des freien Jods.* Die Methode gründet sich auf die reversible Rk.: $J_2 + 5Br_2 + 6H_2O \rightleftharpoons 2HJO_3 + 10HBr$, die man zur Best. des freien, bezw. des aus den Jodiden im Sinne der Reaktionsgleichung:



abgeschiedene J benutzen kann, wenn man das Br 1 Stde. lang bei 100° einwirken läßt, u. die auf 100 ccm des Reaktionsgemisches entfallende Menge J nicht größer als 0,01 g, die Konzentration des Br zur selben Zeit ca. $\frac{1}{10}$ -n. ist: wenn man auf diese Weise besorgt, daß die Rk. in der Richtung des oberen Pfeiles praktisch vollständig verläuft, muß man noch für die gänzliche Entfernung des Br-Überschusses sorgen, was durch einfaches Verkochen (4—5 Min.) ohne Verschiebung des Gleichgewichtszustandes erreicht wird, um die Menge des zur Jodsäure oxydierten J auf dem üblichen jodometrischem Wege bestimmen zu können. Wenn die zu untersuchende Lsg. ursprünglich alkal. sein sollte, muß sie mit H_2SO_4 schwach, nämlich auf eine unter 0,01-n. bleibende Konzentration angesäuert werden. Die Ggw. von Chloriden und Bromiden stört die Resultate auch bei sehr großem Überschuß nicht. Verwendet man bei der Best. käufliches Br, so muß man den J-Gehalt desselben ein für allemal feststellen; im KAHLBAUMSchen Br fanden Vff. 0,007% J.

Die Methode ist besonders geeignet zur *Best. des Jodgehalts der Trink- und Mineralwässer*, sowie gewisser Arzneimittel; vor anderen Methoden hat sie den Vorzug, daß man mit ihr den J-Gehalt des W. gleich bestimmen kann, ohne daß man es vorher weich zu machen oder von den organischen Stoffen zu befreien braucht; man muß es nur vor dem Hinzusetzen des Br ansäuern. Die Ggw. von Ammoniumsalzen, Nitraten und Nitriten stört nicht, desgleichen nicht die Ggw. von Mangano-, Ferro- und Ferrisalzen, da letztere mit einer im Vergleich zu der Reaktionsgeschwindigkeit der Wrkg. von Jodsäure und Jodionen praktisch vernachlässigbaren Geschwindigkeit J abscheiden; in letzterem Falle muß man aber die Titration für vollendet betrachten, sobald sich die Stärkelsg. das erste Mal entfärbt hat.

Vff. haben nach dieser Methode den J-Gehalt einiger Mineralwässer bestimmt; die Resultate sind aus folgender Tabelle zu ersehen; die für die D.¹⁰ angegebenen Werte sind auf die D. des destillierten W. von derselben Temp. bezogen:

	D. ¹⁰	1000 g W. enthält Jod in g	
		nach der Best.	nach Signatur der Flasche
1. Csizer Jod-Bromquelle . .	1,0104	0,0282	0,0454
2. Tassiloquelle Bad Hall . .	1,0106	0,01908	0,02619
3. Malnaser Marienquelle . .	1,0092	0,00304	0,00398
4. Lipiker Thermalquelle . .	1,0015	0,00052	0,0177

Der Unterschied zwischen der auf der Flasche signierten und der gefundenen J-Menge ist bei 1., 2. u. 3. mit der Schwankung erklärbar, die sich in der Zus. der Mineralwässer zu zeigen pflegt; bei 4. ist entweder die Angabe der Signatur (analytisch von LUDWIG) fehlerhaft, oder die Analyse auf ein aus einer anderen Quelle

stammendes W., als welches in der im Handel befindlichen Flasche enthalten ist, durchgeführt; Bestst. von LECCO (Ztschr. f. anal. Ch. 35. 318; C. 96. II. 314) und KOVALD stimmen gut mit der der Vf. überein. — Bei der Unters. des Seewassers der Adria fanden Vf.: D. 1,0255, Cl-Gehalt 20,2, gesamtter Salzgehalt 37,6 g in 100 ccm und 0,000075 g J in 1000 ccm. (Ztschr. f. anorg. Ch. 63. 184 bis 196. 16/8. [18/6.] Budapest. Chem. Inst. der Tierärztl. Hochsch.) BUSCH.

Vincenzo Paolini, *Eine neue Methode zum Nachweis und zur Bestimmung von Jod in organischen Substanzen. Bestimmung von Jodoform in Gaze.* Beim Erhitzen von jodhaltigen organischen Substanzen mit Zinkstaub u. H_2SO_4 geht das gesamte Jod in HJ über, die mit dem überschüssigen Zn Zinkjodid bildet. Die Rk. läßt sich zur Best. von Jod in den verschiedensten pflanzlichen u. tierischen Prod. verwenden. — Zur Best. von Jodoform in Gaze erhitzt man 10 g Gaze mit 40 g Zinkstaub u. 60 ccm 25%ig. H_2SO_4 2—3 Stdn. auf dem Wasser- oder Sandbade, gibt dann noch 40—50 ccm H_2SO_4 zu u. erhitzt noch einige Stdn. Die Reduktion des Jodoforms geht dabei rasch vor sich, und das Ende der Rk. wird durch völliges Weißwerden der Gaze angezeigt. Man dekantiert 4—5-mal mit W., füllt zu 1 l auf, schüttelt 100 ccm der Lsg. mit 100 ccm CS_2 oder Chlf. u. einigen ccm Kaliumnitritlg., wäscht die Schwefelkohlenstofflg. durch 3-malige Dekantierung u. titriert das Jod mit einer $\frac{1}{10}$ -n. Thioisulfatlg. bei Ggw. von $NaHCO_3$. (Moniteur scient. [4] 23. II. 648. Oktober. Rom. Inst. f. Pharmazeut. Chem. d. Univ.) HÖHN.

Eilhard Alfred Mitscherlich, *Ein Beitrag zur Stickstoffbestimmung. Erwiderung auf SCHENKES Kritik (S. 655).* Bei vergleichenden Verss. nach den Verff. von SCHENKE, von DENSCH (Mitteil. d. Kaiser Wilhelm-Inst. f. Landw. 1. Heft 2 und 4) und vom Vf. ergab das erstere Werte, die besonders bei der Nitritbest. bedeutend hinter den wirklichen zurückblieben. (Chem.-Ztg. 33. 1058. 5/10.) RÜHLE.

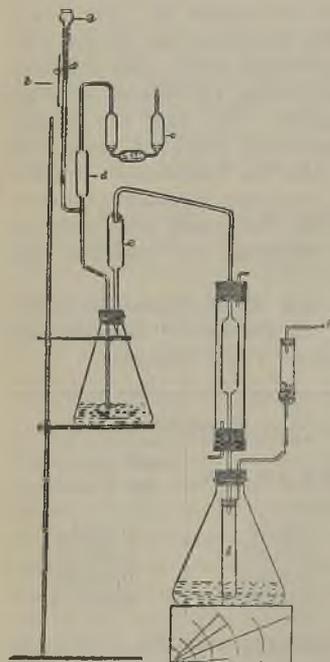


Fig. 54.

F. E. Weston und H. B. Ellis, *Abgeänderter Apparat zur Bestimmung von Stickstoff nach dem Kjeldahlverfahren.* (Vergl. Fig. 54.) Nach dem Verdünnen der H_2SO_4 u. Kühlen läßt man NaOH durch Tropftrichter a (gestützt durch einen starken Cu-Draht b) einlaufen. Kugel d (etwa 10 ccm) soll verhindern, daß NaOH in das mit starker H_2SO_4 gefüllte Rohr c gelangt. Rohr c soll den Eintritt von NH_3 beim Luftdurchsaugen verhindern. f stellt die Verbindung zur Pumpe her; g ist ein Reagensrohr mit kleinem Loch am Boden. Während der Dest. saugt man stetig Luft an, was die Dest. erleichtert. (Chem. News 100. 50. 30/7. The Polytechnic Regent Street W.) BLOCH.

Remo Corradi, *Über eine Modifikation des Kjeldahlprozesses zur Bestimmung des Stickstoffs in Nahrungsmitteln.* Vf. bemerkt zu dem Einwande VERDAS (S. 1008) folgendes: Bei der Ablesung des N taucht der gradierte Zylinder so weit in das W. ein, daß das W. in diesem Zylinder u. in dem Gefäße, in dem er

eintaucht, gleich hoch steht. (Boll. Chim. Farm. 48. 593. August. [4/8.] Palermo. Chem. Lab. d. Militärhospitals.) HEIDUSCHKA.

Otto Poppenberg und **Erich Stephan**, *Stickstoffbestimmung in Pulverarten*. (Vgl. WOHL, POPPENBERG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 676; C. 1903. I. 893.) Eine einwandfreie *Best. des Gesamtstickstoffs* in Pulvern u. Sprengstoffen erhält man nur durch die vollständige Verbrennung der Substanz und Abspaltung des N als elementares Gas. Die Vf. haben das folgende, sich an die Methode von DUMAS anschließende Verf., unter Berücksichtigung des explosiven Charakters der zu unters. Stoffe ausgearbeitet: In einer kleinen Eisenbombe wird das Pulver in einer Kohlendioxidatmosphäre verschossen u. durch beigemischtes CuO zur Verbrennung gebracht, so daß neben CO₂ u. H₂O nur geringe Mengen von CO u. H entstehen. Um auch diese völlig zu verbrennen, werden die Gase aus der Bombe durch ein kurzes, mit CuO gefülltes u. erwärmtes Rohr geleitet; das einzige in der KOH des Eudiometers nicht absorbierbare Gas ist dann der N. — Die Bombe (vgl. S. 1506) unterscheidet sich von der gewöhnlichen Calorimeterbombe durch einen 2. Gasauslaß am unteren Teil. Zur Analyse mischt man ca. 1 g Pulver mit 1—1,5 g CuO im Wäagegläschen u. beschickt damit eine den Zünddraht enthaltende Eisenhülse. Abbildung der Apparatur und Beleganalysen im Original. (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 4. 350—51. 15/9. Charlottenburg. Lab. d. Militärtechn. Akad.)

HÖHN.

Frank Browne, *Die Untersuchung des Graphits*. Die Unters. einer Probe „Acheson“-Graphit ergab die Richtigkeit der früheren (Chem. News 98. 51; C. 1908. II. 1066) Beobachtung, daß sich das vorschriftsmäßig behandelte Fe₃O₃ während der Unters. nicht verändert. Es wurde festgestellt, daß solches Fe₃O₃, nachdem es 1 Jahr benutzt worden war, noch immer brauchbar war. Die untersuchte Probe Graphit enthielt 0,158% Mineralstoffe, 0,170% H₂O, 99,672% C. (Chem. News 100. 162. 1/10. Hongkong.) RÜHLE.

Max Bermann, *Die Funken als Erkennungszeichen der Stahlorten*. (Vgl. S. 751.) Vf. berichtet als Antwort auf THALLNER über die Erfolge, welche er mit seiner Methode in der Praxis hatte. Die Funkenprobe ist danach eine äußerst empfindliche Methode zur *Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes im Stahl*, falls man über eine genügende Anzahl analysierter Vergleichsproben verfügt. (Stahl u. Eisen 29. 1441 bis 1442. 15/9. [6/8.] Budapest.) GROSCHUFF.

Ernest Robert Marle, *Die Bestimmung von Carbonaten in Gegenwart von Nitriten, Sulfiden oder Sulfiten mit Hilfe von Kaliumdichromat*. Lösliche Carbonate und die fein verteilten Carbonate solcher Basen, die 1. Chromate bilden, werden beim Kochen mit Kaliumdichromat quantitativ zers.; die Chromate des Ni, Cu und Ba sind wl. oder unl. — Bei langer Dest. einer Lsg. eines Nitrits mit Kaliumdichromat destilliert 60—70% der salpetrigen S. über, obwohl das Gemisch der beiden Lsgg. anscheinend keine freie salpetrige S. enthält; die Menge der salpetrigen S. steigt mit zunehmender Konzentration des Nitrits, ist aber von der Konzentration des Dichromats fast unabhängig; sie kann beim Kochen unter Rückfluß im Destillationsgefäß zurückgehalten werden, so daß sie die Best. von gleichzeitig vorhandenem Carbonat nicht hindern würde. Der Rest der salpetrigen S. setzt sich zu HNO₃ und NO um; da letztere zum Teil in der Dichromatlsg. gel. bleibt, destilliert bei dem kurzen Kochen, das eine CO₂-Best. verlangt, nur eine zu vernachlässigende Menge hiervon. Da Sulfide oder Sulfite ein durch Dichromat nicht völlig zu zersetzendes basisches Chromcarbonat fällen, muß in ihrer Ggw. die Rk. durch Zusatz von verd. H₂SO₄ zu Ende geführt werden; eine Gasentw. findet in

keinem der beiden Fälle statt. Der anzuwendende App. besteht aus einem Kolben, der einen Tropftrichter u. einen Rückflußkühler trägt; zwischen Kühler u. Kaliapp. befindet sich ein Trockenapp., jenseits des Absorptionsapp. ein Aspirator. (Journ. Chem. Soc. London 95. 1491—97. Sept. Southampton. HARTLEY Univ. College. Chem. Department.) FRANZ.

J. Bristowe P. Harrison, *Über die quantitative Bestimmung der freien Salicylsäure im Wismutsalicylat*. Auf Grund seiner Verss. kommt Vf. zu dem Schluß, daß Ä. und Chlf. die geeignetsten Lösungsmittel für die freie Salicylsäure sind. Davon hat Ä. vielleicht den Vorzug, da er 3-mal schneller die Salicylsäure extrahiert als Chlf. Allerdings zers. Ä. das Wismutsalicylat in stärkerem Maße als Chlf., aber der Grad der Zers. ist konstant, und es läßt sich daher dieser Fehler korrigieren. — Vf. bespricht noch näher die schon früher von ihm angegebene kolorimetrische Bestimmungsmethode mittels FeCl_3 . Er empfiehlt, eine Verdünnung von 1 ccm Liq. ferri perchlorati fortis B. P. auf 100 ccm zu verwenden, und zwar reicht 1 Tropfen davon auf die von 1 g Wismutsalz durch Ä. extrahierte Menge freier S. aus. Bei dieser kolorimetrischen Best. sollte die in den NESSLER'SCHEN Röhren zu vergleichende Fl. nicht mehr als 2 mg auf 100 ccm enthalten. — Durch weitere Verss. wurde noch festgestellt, daß mindestens 2 verschiedene Prodd. des Wismutsalicylats sich im Handel befinden. Das eine ist annähernd ein wahres Salz, das andere dagegen eine mehr oder minder feste Verb. der S. u. Base. Bei letzterem Prod. ist es sehr schwierig, eine exakte Best. der freien S. durchzuführen. (Pharmaceutical Journ. [4] 29. 156—58. 31/7.) HEIDUSCHKA.

Paul Liechti, *Die Prüfung von Mehlen auf Grund ihres Gehaltes an Katalase*. (Vorläufige Mitteilung.) Zur Beurteilung der Qualität eines Mehles empfiehlt Vf. die Fähigkeit, aus H_2O_2 Sauerstoff abzuspalten. Da die Katalase nur in der Kleie und im Keim vorhanden ist, lassen sich diese Bestandteile infolgedessen leicht im Mehle nachweisen. (Chem.-Ztg. 33. 1057. 5/10. Bern. Schweiz. agrikulturnchem. Anst.) BRAHM.

Vaubel, *Die Milchkontrolle in Hessen*. (Vortrag auf der 14. ordentlichen Hauptversammlung des Verbandes selbständiger öffentlicher Chemiker Deutschlands, E. V., am 12. und 13/9. 1909 in Darmstadt.) Die auf dem Gebiete der Milchkontrolle in den verschiedenen Teilen Hessens bestehenden Vorschriften, sowie die Art der Ausübung der Kontrolle werden einer kritischen Besprechung unterzogen. Die Vorprüfung der Milch seitens des Probenehmers mittels des Lactoskopos oder nach dem Augenschein bei gleichzeitiger Verwendung des Lactodensimeters liefert keine zuverlässigen Ergebnisse. Am besten ist die Erhebung einer großen Zahl von Milchproben ohne Vorprüfung und deren Unters. im Kontrollaboratorium. Die strikte Forderung, daß die Milch immer 3 oder 2,8% Fett haben müsse, entspricht nicht den tatsächlichen Verhältnissen u. ist undurchführbar (vgl. auch Vf., S. 756). (Ztschr. f. öffentl. Ch. 15. 347—52. 30/9. [12/9.*]) RÜHLE.

Angelo de Dominicis, *Neue und empfindlichere spektroskopische Prüfung des kohlenoxydhaltigen Blutes*. Das Verf. beruht auf der spektroskopischen Unters. mit reflektiertem Lichte des nach KUNKEL'SCHER Vorschrift behandelten Blutes. 2 ccm des zu prüfenden Blutes werden in 10 ccm W. gel. und mit 10 ccm einer wss. 3%ig. Gerbsäurelsg. gemischt, daneben wird n. Blut in gleicher Weise behandelt. Nach 24 Stdn. untersucht man beide Proben mit reflektiertem Lichte spektroskopisch. Das n. Blut verwandelt sich in Methämoglobin u. vielleicht ein kleiner Teil davon auch in saures Hämatin; es erscheint ein Streifen im Rot, während das

Hämoglobinspektrum kaum zu sehen ist. Das CO-enhaltende Blut weist, je nach der Quantität des CO, keinen Streifen im Rot, bezw. denselben schwächer auf, während die Streifen des Hämoglobins viel intensiver sind. — Dieses Verhalten zeigt, daß die Rk. der Gerbsäure eine zuverlässige ist; die für längere Zeit sich haltenden Proben können mittels des Spektroskops mit reflektiertem Lichte immer nachgeprüft werden. (Vrtljschr. f. ger. Med. u. öffentl. Sanitätswesen 38. 326. Oktober. Pavia. Gerichtl. med. Inst. d. Univ.)
PROSKAUER.

H. Garnett und J. Grier, *Bemerkung über die Bestimmung von Gingerol im Ingwer*. Vf. extrahierte das Gingerol mit verschiedenen Lösungsmitteln, wie Petroleum (Kp. 70—90°), Ä., A. u. Aceton, u. fand, daß Ä. am vorteilhaftesten ist. Die erhaltene äth. Lsg. wird dann verdampft, der Rückstand nach u. nach mit PAe. ausgekocht, die filtrierte PAe.-Lsg. mit 60%ig. A. ausgeschüttelt und nach dem Verjagen des A. aus der so erhaltenen Lsg. die zurückbleibende Fl. mit Chlf. oder CS₂ behandelt. Das Chlf. oder den CS₂ verdampft man, trocknet den verbleibenden Rückstand auf dem Wasserbade u. wägt ihn. (Pharmaceutical Journ. [4] 29. 159 bis 160. 31/7.)
HEIDUSCHKA.

G. Meillère, *Über die Darstellung von Hypobromit aus Kaliumbromid und Eau de Javelle*. Bezugnehmend auf die Mitteilung von JOB und CLARENS (S. 1385) weist Vf. darauf hin, daß diese Darstellungsweise des Hypobromitreagenses für die Harnstoffbest. von ihm wiederholt empfohlen worden sei. Vf. läßt 2 g KBr in 50 ccm Eau de Javelle von 30 Vol. aktiven Chlors lösen. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 30. 211. 1/9.)
DÜSTERBEHN.

G. Pinohbeck, *Bemerkung über die Trennung des Strychnins vom Brucin*. Bei der Nachprüfung der U. S. P.-Methode fand Vf., daß man bei Verwendung einer Lsg. von N₂O₄ in HNO₃ gute Resultate erhält. Die nähere Ausführung dieser modifizierten U. S. P.-Methode ist folgende: Die gesamten Alkaloide, die auf gewöhnliche Weise aus 2 g Droge, 5 ccm des fl. Extraktes oder 25 ccm Tinktur erhalten werden, löst man in 15 ccm 3%ig. H₂SO₄, erwärmt die Lsg. auf 25°, versetzt mit 1,5 ccm einer 1% N₂O₄ enthaltenden, rauchenden HNO₃ (D.¹⁵⁸ 1,435), läßt 15 Min. unter gelegentlichem Umrühren stehen, fügt dann 10%ig. Sodalslg. im Überschuß zu und schüttelt 1-mal mit 10 ccm und 2-mal mit je 5 ccm Chlf. aus. Die Chlf.-Lsg. wird mit 2%ig. NaOH-Lsg. ausgewaschen, das Chlf. bis auf ca. 1 ccm abdestilliert, 2 ccm Amylalkohol hinzugegeben und die Alkaloidlg. durch Überleiten warmer Luft verdampft. Den Rückstand trocknet man bei 110° bis zum konstanten Gewicht. (Pharmaceutical Journ. [4] 29. 144—45. 31/7.)
HEIDUSCHKA.

H. Herzfeld, *Über Terpentinöl und Terpentinölersatzmittel*. Vf. ist im Gegensatz zu MARCUSSON (vgl. S. 1386) der Ansicht, daß das von ihm empfohlene H₂SO₄-Verf. gute Ergebnisse liefert, zumal wenn man geringere Mengen H₂SO₄ anwendet, die sich nach den zu verarbeitenden Mengen Terpentinöl richten. MARCUSSONS Resultate sind nur dadurch erklärlich, daß er beim Mischen der Öle mit H₂SO₄ nicht genügend gekühlt hat. Auf die Verwendung sogen. regenerierten Terpentinöls hat Vf. schon vor längerer Zeit (Ztschr. f. öffentl. Ch. 1907. 433; C. 1908. I. 305) hingewiesen. — Bei normalem Terpentinöl sind die Fehler beim HNO₃-Verf. stets größer als beim H₂SO₄-Verf., es ist aber vielleicht zweckmäßig, jenes als Ergänzung neben diesem zu benutzen. Gute Dienste leistet das HNO₃-Verf. bei Ggw. von CCl₄, der sich erst bei 50—60° in der S. löst, dann aber auch beim Erkalten gel. bleibt. Kienöle, die keine Rk. mit wss. SO₂-Lsg. geben, sind Vf. noch nicht vorgekommen. Einen App., wie MARCUSSON und WINTERFELD

ihn angeben, hat Vf. schon vor mehreren Jahren konstruiert; er war sogar mit einem Thermometer versehen, das bei dem der Genannten fehlt. (Chem.-Ztg. 33. 1081. 9/10.)
HELLE.

W. B. Cowie und T. O. Broadbent, *Vorläufige Mitteilung über die refraktometrische Prüfung von galenischen Präparaten*. Vf. bestimmte die Refraktometerzahlen von fl. Extrakten (Cascaraextrakt) und fand, daß sie im gleichen Verhältnis wie die D. und der Extraktgehalt der Prodd. fallen und steigen. — Für die Ausführung der Best. der Refraktometerzahl wurden 10 ccm des Extraktes auf die Hälfte eingedampft, 2,5 ccm 90%ig. A. hinzugefügt u. mit W. auf das ursprüngliche Vol. gebracht (bei 15,5°). Von dieser Mischung verd. man dann 5 ccm mit 22,5%ig. A. auf 25 ccm und verwendet diese Verdünnung zur Best. (Pharmaceutical Journ. [4] 29. 159. 31/7.)
HEIDUSCHKA.

W. A. H. Naylor und E. J. Chappel, *Die Bestimmung des Extraktes und des Glycerins in alkoholischen galenischen Präparaten*. Vff. führen diese Best. mit Hilfe einer besonders konstruierten Flasche (Fig. 55) folgendermaßen aus: 5 ccm des galenischen Präparates werden in die vorher gewogene Flasche gegeben, diese wird durch B mit 2, mit W. beschickte WOULEFFSche Flaschen verbunden u. der ganze App. bis auf 18—20 cm evakuiert. Dann läßt man vorsichtig einen gewaschenen Luftstrom durch den App. hindurchgehen und erwärmt die Flasche in einem Glycerinbad auf 130—140°. Ist nun der A. und das W. überdestilliert, so leitet man bei A 3 Stdn. lang Dampf ein, der Druck wird immer auf 18—20 cm gehalten. Nach Ablauf dieser Zeit läßt man Luft in den Apparat, trocknet die Flasche bei 110° und wiegt. Das Destillat wird auf 5—10 ccm eingedampft, der Rückstand filtriert und das *Glycerin* mit Hilfe der von RICHARDSON u. JAFFÉ (Journ. Soc. Chem. Ind. 17. 330; C. 98. II. 135) modifizierten HEHNERschen Methode bestimmt. (Pharmaceutical. Journ. [4] 29. 139—41. 31/7.)
HEIDUSCHKA.

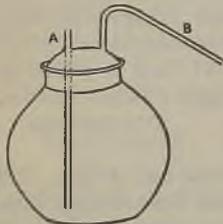


Fig. 55.

G. Warnecke, *Untersuchung von Kresolseifenlösungen*. Vf. schlägt vor, die sogenannte Hebammen-Kresolseifenlsg. wie folgt zu prüfen. Man destilliert 20 ccm der Lsg. aus einem tarierten 50 ccm-Kolben, bis dichte Nebel im Kolben entstehen, und gelbe Tropfen übergehen, und fängt das Destillat in einem graduierten Reagenrohr auf. Die Dest. soll bei 96—100° beginnen, die Temp. dann rasch auf 196—199—204° (bis 208°) steigen. Die Vorlage enthält 2 Fll., eine obere, anfangs milchig getrübbte Schicht von 3 ccm W. und A., übergegangen bei 96—100°, eine untere, wasserhelle, klare Schicht von 1 ccm m-Kresol, übergegangen zwischen 100 und 196°, und 9 ccm m-Kresol, übergegangen zwischen 199 und 204° (208°). Der grünlichbraune Rückstand (Kaliseife) beträgt 7 g; derselbe wird durch 10 ccm Phosphorsäure und 10—20 ccm W. in der Wärme zersetzt, die Jodzähl der abgeschiedenen Leinölsäure, die 7 ccm betragen soll, bestimmt und die wss. Unterlage auf Chlorid und Sulfat geprüft. Ist zur Darst. der Kresolseifenlsg. rohe Kallilauge benutzt worden, so entsteht eine starke Trübung, bezw. Fällung von AgCl, eventuell auch von BaSO₄. (Apoth.-Ztg. 24. 650—51. 4/9.) DÜSTERBEHN.

W. Will, *Beitrag zur Prüfung von Sprengstoffen auf Schlagwettersicherheit*. Vf. hat zur Prüfung von Sprengstoffen auf Schlagwettersicherheit eine kleine Versuchsstrecke konstruiert, die aus einer 3 m langen, elliptischen Röhre von 60 cm

lichter Höhe u. 45 cm Breite besteht; Länge der Explosionskammer = 1 m. Als explosible Gasmischungen wurden benutzt ein Gemisch mit 9% Methan (aus technischem Aluminiumcarbid; von H durch Verbrennung mittels Palladiumasbest unter Zusatz der berechneten Menge O befreit), das dem in Gelsenkirchen u. Neunkirchen verwendeten Gemisch entspricht, ferner ein 2,8%iges Petroläther- u. ein 9,8%iges Leuchtgasgemisch etc. Für die Grenzladungen wurden Werte erhalten, die mit den in der großen amtlichen Strecke mit den gleichen Sprengstoffen erschossenen in Parallele stehen. Die Grenzladungen nehmen mit dem Querschnitt des Prüfungstollens ab. Die geringste Ladung erforderte stets das Gasgemisch, das etwa die zur völligen Verbrennung zu CO_2 und H_2O nötige Sauerstoffmenge enthält; dabei war auch die Explosionswrkg. die stärkste. Flammenlänge u. -dauer waren umso größer, je größer der Gehalt an brennbaren Gasen war. Für jeden Sprengstoff ist ein anderes Gas-Luftgemisch das empfindlichste, je nachdem die Explosionsgase überschüssigen O oder noch brennbare Gase enthalten.

Mittels einer im Original beschriebenen Vorrichtung wurden *Photographien der Explosionsflammen von Sprengstoffen* erhalten, u. zwar gleichzeitig zwei, von denen die eine die Flammenform, die andere die Dauer der Lichterscheinung wiedergibt. Im allgemeinen ergab sich, daß Flammen von großer Ausdehnung u. Dauer den nicht schlagwettersicheren Sprengstoffen zukommen u. umgekehrt, wenn auch unter denen mit kleiner Flamme u. geringer Dauer verhältnismäßig wenig schlagwettersichere gefunden werden. Die Photographien (Reproduktionen im Original) zeigen, daß häufig nicht nur eine Flamme auftritt, sondern zwei der ganzen Erscheinung nach wesentlich voneinander abweichende, u. zwar folgt auf eine kleinere Flamme von kurzer Dauer oft eine viel umfangreichere, in wechselnder Entfernung von der Mündung auftretende, die oft erst lange nach dem Verlöschen, manchmal auch in direkter Fortsetzung der ersteren erscheint und stets eine viel längere Dauer hat. Die 2. Flamme bildet sich aus den z. T. noch unverbrannten Explosionsgasen nach deren Mischung mit Luft, wenn noch eine zur Verbrennung genügend hohe Temp. herrscht. Bei Schwarzpulver u. Pikrinsäure tritt eine mächtige sekundäre Flamme auf, während sie bei den eigentlichen Sicherheitssprengstoffen in der Regel ganz fehlt. Wessige Sprengstoffe, welche ein 2. Flammenbild geben, zeigen auch verhältnismäßig großes Zündvermögen gegen Kohlenstaub. Bei Zusatz von NaCl oder NaHCO_3 verschwindet die sek. Flamme, und damit wächst die Sicherheit gegen Kohlenstaub bedeutend. (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 4. 323—27. 1/9.; 343—51. 15/9. Neubabelsberg. Zentralstelle f. wissenschaftl.-techn. Unters.)

HÖHN.

Julius Tóth, *Die Bestimmung der flüchtigen organischen Säuren des Tabaks und das Verhalten der Oxalsäure*. Erwiderung auf KISSLINGs Kritik (S. 564). (Chem.-Ztg. 33. 1061. 5/10. [15/9.] Budapest.)

RÜHLE.

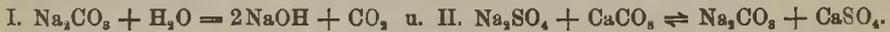
Technische Chemie.

Rudolf Carl, *Technische Elektrochemie*. Bericht über den Stand in den Jahren 1906, 1907 und 1908. (Österr. Chem.-Ztg. [2] 12. 231—39. 15/9. Berlin.) BLOCH.

E. E. Basch, *Dampfkesselchemie*. Die chemische Wasserreinigung hat zurzeit einen großen Umfang angenommen. Die Vermeidung von Kesselsteinbildung durch rechtzeitige Erneuerung der Kesselfüllung kann nur bei wasserlöslichem Kesselstein erreicht werden, also nur in den verhältnismäßig seltenen Fällen, in denen das natürliche oder enthärtete Speisewasser ungewöhnlich reich an NaCl oder Na_2SO_4 ist, so daß schon innerhalb der üblichen Betriebsperioden eine Über-

sättigung des Kesselwassers an diesen Salzen entstehen kann. Für die Beantwortung der Frage, bei welcher Konzentration der anfressend wirkenden Salze der Angriff auf die Kesselwand beginnt, fehlen zurzeit noch die nötigen Grundlagen. Bei den Nitraten oder Nitriten ist es wesentlich, ob im Kessel Stein und Schlamm vorhanden sind oder nicht. Treten infolge Wasserenthärtung keine festen Ablagerungen im Kessel auf, und reagiert das Kesselwasser stets alkal., so sind die Kesselbleche mit großer Wahrscheinlichkeit vor Angriffen geschützt.

Bei dem bisher gebräuchlichsten Verf. der Wasserreinigung, bei dem Na_2CO_3 zur Beseitigung des CaSO_4 dient, gehen in das Kesselwasser über Na_2SO_4 und kleine Mengen Na_2CO_3 . Vf. bespricht eingehend zwei Umsetzungen, die die Na_2CO_3 im Kessel erleidet, nämlich:



Es darf angenommen werden, daß die durch Gleichung I. dargestellte Umsetzung bei höherem Druck und der entsprechenden Temperatur stattfindet, und es scheint, daß diese Zersetzung bei einer über 160° liegenden Temperatur beginnt. Bei der Enthärtung durch Permutit (SIEDLER, S. 154) ist die Carbonathärte des Wassers in NaHCO_3 umgesetzt, das im Kessel CO_2 abspaltet; die entstandene Soda kann weiter nach I. umgesetzt werden. Wenngleich durch die stetige Zuführung von NaHCO_3 ein gewisser Ausgleich stattfindet, indem die CO_2 sich mit vorhandenem NaOH verbindet, so ist doch das Endergebnis vom Betriebsdruck abhängig, und ein langsames Ansteigen der Na_2CO_3 - und NaOH -Alkalität nicht zu vermeiden; demgegenüber bietet das Kalk-Sodaverf. die Möglichkeit, die Alkalitäten auf ein Mindestmaß zu beschränken. Die durch Gleichung II. beim Lesen von links nach rechts dargestellte Umsetzung kann im Kessel unter geeigneten Bedingungen eintreten und somit B. von Kesselstein trotz guter Enthärtung des W. veranlassen. Schlamm von CaCO_3 ist im Kessel stets vorhanden, da die letzten Anteile der Härtebildner erst im Kessel ausfallen. Na_2SO_4 erfährt eine beständige Zunahme seiner Konzentration im Kesselwasser, wodurch nach dem Gesetze der Massenwirkung die Beständigkeit von CaSO_4 neben Na_2CO_3 begünstigt und somit das Eintreten obengenannter Umsetzung ermöglicht wird. (Ztschr. f. angew. Ch. 22. 1933—37. 1/10. [14/8].)

RÜHLE.

E. Roth, Zur Frage der Wasserversorgung und Abwässerbeseitigung in gewerblichen Betrieben. Vf. bespricht die durch die Gewerbeordnung getroffenen Best. und begründet die Forderung, daß jede Betriebsstätte mit einer ausreichenden Menge eines einwandfreien u. für die Arbeiter bequem erreichbaren W. ausgestattet ist. Dies gilt für alle gewerblichen Anlagen, ganz besonders aber für die Staubbetriebe im engeren und weiteren Sinne. Dieselbe Aufmerksamkeit wird bei der Prüfung der Projekte genehmigungspflichtiger, sowie sonstiger gewerblicher Anlagen seitens der Gewerbeaufsichtungsbeamten, wie der Medizinalbeamten der Frage der Entwässerung, der Beseitigung der Abwässer zuzuwenden sein. Vf. geht die einzelnen Betriebe durch u. erläutert dabei die jeweilig in Betracht kommenden Verhältnisse. Soweit überwiegend organische Verunreinigungen in Frage kommen, ist die beste Abwässerreinigung auch hier die Reinigung durch Berieselung von Wiesen und Ackerflächen mit Vorentschlammung, falls nicht die anorganischen Beimischungen (hoher Gehalt an SS., Chlor, Zinksalzen etc.) — oder besondere örtliche Verhältnisse diese Art der Reinigung ausschließen. Je zusammengesetzter die Abwässer sind, um so weniger einheitlich gestaltet sich ihre Reinigung. Auf der anderen Seite wird durch ein Zusammenleiten der Abwässer der verschiedenen Betriebsabteilungen, wie in chemischen Fabriken, vielfach eine Abstumpfung der verschiedenen Abwässer zu erzielen sein. In solchen Fällen empfiehlt sich die

Anlage großer Misch- und Absatzbehälter für sämtliche Abwässer, die in doppelter Ausführung vorhanden sein müssen, um die Abwässermengen eines Tages aufzunehmen. Ganz bedenklich sind die Phenole, Ferrocyan, Rhodan, SO_2 etc. enthaltenden Abwässer bei der NH_3 -Gewinnung aus Gaswasser. Diese sogen. „Teufelswässer“, die bei der Abtreibung des NH_3 aus dem Gaswasser durch Wasserdampf übergehen u., außer H_2S , CO_2 , CN , Rhodan u. noch andere schwefelhaltige Verbb. enthalten, müßten entweder wieder in den Betrieb genommen oder in anderer Weise unschädlich gemacht werden. Die übrigen Abwässer müssen so weit verd. werden, daß jede Schädigung des organischen Lebens ausgeschlossen ist, was wieder einen sehr wasserreichen Vorfluter voraussetzt. Wo diese Gewähr nicht gegeben ist, müssen sie durch Eindampfen oder Verbrennen, event. auch durch Verwendung zum Ablöschen von Koks unschädlich gemacht werden. Geringe Mengen von Phenolcalcium werden im W. unter dem Einflusse der Luft- CO_2 u. des O in eine Masse von teeriger Beschaffenheit übergeführt, deren weiteres Schicksal nicht bekannt ist.

Die Klärung der Abwässer ist dann als eine ausreichende zu erachten, wenn keinerlei giftige oder schädliche Stoffe dem Flußlauf zugeführt werden und eine spätere Fäulnis ausgeschlossen ist. Außerdem aber muß der Vorfluter für hauswirtschaftliche und industrielle Zwecke jederzeit brauchbar bleiben und da, wo er auch Trinkwasserzwecken zu dienen bestimmt ist, oder außerdem landwirtschaftliche und fischereiliche Interessen in Frage kommen, auch diesen Zwecken erhalten bleiben. In erster Linie wird dahin zu streben sein, daß die Fabrikabwässer in die gemeinsame Kanalisationsanlage aufgenommen werden, soweit erforderlich nach vorangegangener Vorklärung und Vorverarbeitung, durch welche alle diejenigen organischen und anorganischen Stoffe entfernt werden, welche die Reinigung in der gemeinsamen Kläranlage erschweren oder unmöglich machen.

Vf. geht schließlich auf die gesetzliche Regelung dieser Fragen ein. (Vrtljshr. f. ger. Med. u. öffentl. Sanitätswesen 38. 351—83. Oktober. Potsdam.) PROSKAUER.

Müntz und E. Lainé, *Untersuchungen über die Reinigung der Abwässer durch die bakterienhaltigen Torflager*. (Moniteur scient. [4] 23. II. 589—606. September. — C. 1908. I. 1099; 1909. I. 1362.) DÜSTERBEHN.

Francis J. G. Beltzer, *Gegenwärtiger Stand der Industrie der Alkalisilicate*. Es werden die Methoden zur Darst. und Fabrikation von Alkalisilicaten, insbesondere von Alkasil, $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + 9\text{H}_2\text{O}$, beschrieben, und es wird die praktische Verwendung dieser Silicate geschildert, vor allem ihre Anwendung zum Waschen und Bleichen von Textilmaterialien und von verschiedenen Cellulosestoffen. (Revue générale de Chimie pure et appl. 12. 285—98. 3/10.) HENLE.

Léon Guillet und Ch. Griffiths, *Über die Zementation des Eisens durch Kohlenstoff im Vakuum*. Vf. zeigen, daß reiner C im Vakuum nicht zementierend wirkt, wenn man das Fe vor den beim Glühen entstehenden Gasen schützt; läßt man den Kontakt mit den Gasen zu, so tritt die Zementation ein; sie wächst mit steigendem Druck. (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 125—27. [12/7.*].) LÖB.

Francois J. G. Beltzer, *Studien über die rationelle und industrielle Aufarbeitung der kobalt-, nickel- und arsenhaltigen Silbererze von „Cobalt-Townsite“ (Canada-Ontario)*. Ausführungen rein technischen Inhalts. (Moniteur scient. [4] 23. II. 633 bis 647. Oktober.) HÖHN.

L. Neustadtl und B. Ehrenfreund, *Über die Vergärung der Melassemaischen*. Vf. schlagen vor, die gravimetrische Best. des Restzuckers in vergorenen Melasse- XIII. 2.

maischen durch folgende einfache *polarimetrische* Best. zu ersetzen: Man kocht 25 cem Maische zur Verjagung des A., klärt im 100 cem-Kölbehen mit 5 cem Bleiessig, füllt auf 100 cem auf u. polarisiert das Filtrat im 200 mm-Rohr bei 20°. Bei der vorgenommenen polarimetrischen Unters. des gesamten Gärverlaufes von Melassemaischen in kurzen Zeitabschnitten zeigte sich, wie erwartet, zunächst infolge Inversion des Rohrzuckers, sowie weil Dextrose schneller vergärt als Lävulose, eine Abnahme der Rechtsdrehung, sowie Auftreten und Zunahme der Linksdrehung bis zur Beendigung der Inversion. Von diesem Punkt ab nahm zwar mit dem Fortschreiten der Vergärung der Lävulose die Linksdrehung ab, jedoch nicht ständig. Vielmehr erfuhr sie alsbald wieder eine geringe Zunahme, worauf dann erst eine ständige Abnahme erfolgte, die zuletzt einer geringen Rechtsdrehung Platz machte. Letztere sank schließlich auf +0,2 bis +0,1 herab und blieb dort stehen (vgl. die Kurven im Original). Diese nochmalige Zunahme der Linksdrehung beruht auf der erst nach der Inversion des Rohrzuckers erfolgenden Spaltung der in der Melasse zu 1% und mehr enthaltenen, rechtsdrehenden *Raffinose* ($[\alpha]_{D^{20}} = +104,5$), bei der neue Mengen der stark linksdrehenden Lävulose ($[\alpha]_{D^{20}} = -71,4$) + Melibiose gebildet werden. Der in der Nachgärung erfolgende weitere Zerfall der Melibiose in d-Glucose + d-Galaktose bewirkt keine wesentliche Veränderung des Drehungsvermögens, da sich dieses aus demjenigen ihrer Zerfallsprodd. nahezu summiert. Das schließliche Auftreten einer Rechtsdrehung wird dadurch verursacht, daß das Rotationsvermögen der gebildeten d-Galaktose dasjenige der Lävulose übertrifft, sobald diese genügend weit vergoren ist. Das endliche Herabsinken der Rechtsdrehung auf +0,2 bis +0,1 beruht darauf, daß nunmehr am Schluß die d-Galaktose als die am schwersten vergärbare Zuckerart zers. wird. (Chem.-Ztg. **33**. 1056 bis 1057. 5/10. Hodolein. Lab. der Spiritus- und Pottaschefabrik.) HAHN.

Theo Dietrich, *Über die Wirkung von Eisen auf Bier*. Beobachtungen über das Vorkommen von Eisen im Ale einer Alebrauerei. Bei der Unters. sämtlicher Prodd. zeigte es sich, daß die Ales aus dem Gärraum u. aus dem Keller weniger Fe enthielten als die Würze, dadurch bedingt, daß das ursprünglich in Lsg. befindliche Fe sowohl während der Gärung, als während des Lagern unl. abgeschieden wird. Auch das Carbonisieren des Bieres bewirkt eine Auflösung des Fe, wodurch dem Biere eine rötliche Färbung verliehen wird, die durch Umwandlung des gebildeten Eisenoxydulsalzes in ein Eisenoxydsalz, das ausfällt, wieder verschwindet. Auch stark Fe-haltiges W. das zum Waschen von Spänen und Filtermasse benutzt wird, ist ein Anlaß zur Verunreinigung des Bieres durch Eisen. (Wehschr. f. Brauerei **26**. 544—45. 9/10.) BRAHM.

O. Neumann, *Ergebnisse von Untersuchungen an Gersten in- und ausländischer Provenienz der Jubiläumsausstellung 1908*. Im Verlauf einer Reihe von Untersuchungen von Gersten verschiedener Provenienz konnte Vf. den Nachweis führen, daß der Einfluß des Eiweißgehaltes einer Gerste auf Malz- und Extraktausbeuten bei Gersten verschiedenster Provenienz gleichmäßig zum Ausdruck kommt. Die Schwere des Kornes ist über 42 g in N-Trockensubstanz nicht mehr höher zu bewerten. Auch schwere Gersten von kräftiger Keimungsenergie gebrauchen nicht längere Zeit zu ihrer Auflösung als relativ schwächere. Einzelheiten sind im Original einzusehen. (Wehschr. f. Brauerei **26**. 465—69. 25/9. Berlin. Versuchs- u. Lehranstalt f. Brauerei-Stickstofflab.) BRAHM.

W. Windisch und E. Bischkopff, *Der Einfluß des Lagerns und Trocknens auf die Gerste*. Zur Aufklärung der Veränderungen des Gerstenkornes während der Lagerung und der dabei stattfindenden Trocknung stellten Vff. ausgedehnte,

über einige Jahre verteilte Verss. an. Es wurde besonders der Wassergehalt, die Keimungsenergie und die Zunahme der letzteren durch das Trocknen berücksichtigt, ferner die proteolytische Wirksamkeit, der Einfluß der Lagerung und der Trocknung auf die Gesamtlöslichkeit. Es wurde gefunden, daß der Säuregehalt der wss. Gerstenauszüge durch das Lagern und Trocknen sehr stark zurückgeht. Auch wurde versucht, Beziehungen zwischen l. und koagulierbarem Eiweiß bei Gruppierung nach Anbaugebieten der untersuchten Gersten zu finden. Der koagulierbare Stickstoff steigt bei verschiedenen Jahrgängen mit dem l. Stickstoff und fällt auch mit dem l. Stickstoff. Für die l. Phosphorsäure wurde bei 62% aller Gersten eine Zunahme konstatiert, ebenso für die diastatische Kraft. Die Proteolyse zeigte bei $\frac{1}{3}$ der untersuchten Gersten eine Abnahme. Hinsichtlich der Kohlenhydrate zeigen die Unterss., daß bezüglich des direkt reduzierenden Zuckers die Anzahl der Gersten, deren Gehalt durch das Lagern und Trocknen abnimmt, 53% beträgt. Dem stehen 45% mit Zunahme durch das Trocknen gegenüber. Die über 2 Jahre sich erstreckenden Verss. zeigen, daß die Trocknung auf die Gersten einen günstigen Einfluß ausübt, daß aber auch die Resultate von Witterung, Boden, Sorteneigenschaft und Ernährung abhängig sind. Einzelheiten sind im Original einzusehen. (Wechschr. f. Brauerei 26. 449—59. 18/9. 469—79. 25/9. 524—30. 2/10. 534—42. 9/10. Inst. f. Gärungsgew. Techn.-wissenschaftl. Lab.) BRAHM.

Joseph Fries, *Der Stickstoffgehalt der Gerste und die Extraktausbeute des Malzes*. Auf Grund einer Reihe von praktischen Verss. zeigt Vf. an der Hand von graphischen Tabellen, daß mit steigendem Stickstoffgehalt der Gerste innerhalb der gleichen Provenienz die Ergiebigkeit des Malzes, d. h. die Extraktausbeute, abnimmt, vorausgesetzt, daß die Gerste auch sonst normal, insbesondere vollkörnig ist, und die Ausdarrung des Malzes annähernd die gleiche ist. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 32. 500—3. 25/9. München. Franziskaner Leistbrauerei. Betriebslab.) BRAHM.

J. A. Le Clerc und Robert Wahl, *Chemische Studien über amerikanische Gersten und Malze*. Die Zus. verschiedener amerikanischer zwei- und sechsreihiger Gersten (Bay Brewing, Utah Winter etc.) und die Veränderungen, die sie während des Mälzprozesses erleiden, werden eingehend untersucht u. die Ergebnisse in vielen Tabellen festgelegt. Die Vf. vergleichen die verschiedenen Sorten in bezug auf den Gehalt an Stärke, Extrakt, Kleie, Endosperm, Protein, Faser, Pentosanen, Hülsen, Keimling und Mineralstoffen u. heben die Unterschiede zwischen zwei- und sechsreihigen, sowie klein- und großkörnigen Varietäten hervor. Von interessanten Veränderungen während des Mälzens werden die Zunahme an Zucker, Lecithin, löslichem Eiweiß und Keimling, die Abnahme von Stärke, Asche, Phosphorsäure, Kali, Magnesia, Kalk, Kleie, Hülsen, Endosperm, Faser, Fett und Gesamtprotein konstatiert. (Bulletin Nr. 124 des U.-S. Departement of Agriculture. Bureau of Chemistry. 75 Seiten. 24/4. Sep.) MEISENHEIMER.

O. G. Gabrilowitsch, *Zur Frage des Extraktionswachses*. Russisches Wachs gilt oft als minderwertig oder verfälscht, wenn es den für das ausländische Wachs festgestellten Normen nicht entspricht. Wie die untenstehende Tabelle zeigt, weicht aber russisches Wachs in seinen Konstanten von der Norm ab.

Rohes, russisches Wachs ergibt bei nur 1-stdg. Kochen mit alkoh. NaOH eine zu niedrige Verseifungszahl; die Esterzahl muß durch dreimaliges Kochen mit alkoh. Lauge während 2, 3 u. 4 Stdn. bestimmt werden, wobei eine nochmalige Wiederholung der Analyse erforderlich ist. Eine n. Jodzahl wird meist erhalten, wenn das betreffende Wachs durch Absetzen und Filtrieren gereinigt ist. Besondere Vorsicht ist bei den durch Extraktion gewonnenen Wachsen geboten; sie geben die

technische Probe nach WEINWURM auf Abwesenheit von unverseifbaren Verunreinigungen erst nach 3-stdg. Kochen mit alkoh. KOH. Die Verseifungszahl wird erst nach 4-stdg. Kochen auf dem Sandbade richtig erhalten; sie betrug in der ersten Stunde 64—70, in der zweiten 70—80, in der vierten 80—90. Vf. stellt für Extraktionswachs als Mittelzahlen nach eigenen Analysen und nach denen anderer

	Minimum	Maximum	Mittel aus 100 Analysen
D.	0,95	0,97	0,96
F.	60°	64°	62°
Säurezahl	18	22	20
Verseifungszahl	88	100	94
Verhältniszahl	3,88	3,55	3,7

Autoren auf: D. 0,955, F. 63,5°, SZ. 19, VZ. 90 und Verhältniszahl 3,8. Beim Bleichprozeß von Wachs konnte Vf. eine Vergrößerung der Säure- u. Verseifungszahl feststellen. Vf. tritt für eine Hebung der russischen Wachsindustrie, insbesondere auch für eine Verbreitung des Extraktionsverf. ein, da infolge der primitiven Gewinnungsweise des Wachses gegenwärtig noch große Mengen in Form von Abfällen einfach verbrannt werden. (Russ. Führer d. d. Fettind. 1909. 56; Seifensieder-Ztg. 36. 1131—32. 22/9. und 1179—80. 29/9.) ROTH-Cöthen.

Emile Koechlin, *Über Bleichen und Färben von Leinen, Hanf und Jute*. Leinen wird im Prinzip wie Baumwolle gefärbt, doch ist es mit Rücksicht auf die im Leinen enthaltenen natürlichen Verunreinigungen nötig, das Material mit 5 bis 10% Soda zu kochen und in vielen Fällen noch zu bleichen. Die färberischen Eigenschaften und Rkk. des Hanfes sind denen des Leinens ziemlich ähnlich. Vor dem Färben wird der Hanf leicht gebleicht. Die färberischen Eigenschaften der Jute stehen zwischen denen der Baumwolle und denen der Wolle; die in ihr enthaltenen Pektinsubstanzen bilden in Verb. mit der Cellulose eine Beize für basische und auch für gewisse saure Farbstoffe. (Färber-Ztg. 20. 304—5. 1/10.) HENLE.

A. Kertesz, *Neue Herstellungsweise lichtechter Militärtuche*. Ein außerordentlich lichtechtes Grau läßt sich auf loser Wolle in der Weise erzeugen, daß man dieselbe mit Indigo grundiert und dann olivegrau färbt und die so erhaltene Ware vermischt mit der gleichen Menge einer mit einem Metallhydroxyd hellgrau gefärbten Wolle; für diese letztere Färbung verwendet man zweckmäßig ein Bad, das 3% Dichromat, 0,2% CuSO₄ u. 6% Milchsäure enthält. (Färber-Ztg. 20. 297—98. 1/10. Mainkur.) HENLE.

P. Kraus, *Die moderne Echtheitsbewegung in der Teerfarbenfabrikation*. Kurze Besprechung der üblichen Echtheitsprüfungen, sowie der unter verschiedenen Umständen bei den einzelnen Materialien gestellten Echtheitsansprüche. Hervorzuheben ist, daß namentlich im Tapetendruck die Lichtechtheit der angewandten Farbstoffe noch durchweg unbefriedigend ist. (Ztschr. f. angew. Ch. 22. 1880—81. 24/9. [16/9.*]; Chem.-Ztg. 33. 1006—7. Tübingen. Vortrag vor der Hauptversammlung des Ver. deutsch. Chem. Frankfurt a. M. 1909.) HÖHN.

Kurt Gebhard, *Wirkung des Lichtes auf Farbstoffsysteme. I. Alizarinfarbstoffe*. (Vgl. Ztschr. f. angew. Ch. 22. 433; C. 1909. I. 1277.) Beim Zerstören der Farbstoffe durch Licht handelt es sich wahrscheinlich um Autoxydationsvorgänge; das Licht wirkt nicht nur beschleunigend oder verzögernd auf die Autoxydation, son-

dern es löst sie auch in vielen Fällen erst aus. — Vf. behandelt zunächst die Einw. des Lichtes auf *Alizarin*. Die Sprengung des Kerns kann durch photochemische Hydrolyse oder Autoxydation erfolgen. Im ersteren Fall würden theoretisch Phthalsäure und Brenzcatechin, im zweiten Phthalsäure und Tetraoxybenzol entstehen. Je nach den Versuchsbedingungen erfolgt entweder Hydrolyse oder Autoxydation; meist verlaufen beide nebeneinander. Dabei kann die eine Rk. hemmend auf die andere wirken; z. B. bleicht unter bestimmten Verhältnissen die Farbstofflg. bei Luftabschluß schneller als bei Luftzutritt. Manchmal bleicht der Farbstoff auf Zusatz von sehr wenig KOH schneller aus als in Ggw. von überschüssigem KOH. Behandelt man während des Bleichens mit KOH, so wird die Färbung wieder stärker (durch Zurückdrängen der Hydrolyse). Ggw. von W. beschleunigt die Rk. Ebenso beschleunigen verschiedene Zusätze, wie Oxalsäure oder neutrales K-Oxalat bei Luftabschluß das Bleichen. Die Konzentration der Zusätze beeinflusst das Vorwiegen von Autoxydation oder Hydrolyse; z. B. bewirkt eine sehr verd. Lsg. von $KAsO_3$ in erster Linie Hydrolyse, während bei einer konz. Lsg. die Autoxydation stark überwiegt.

Der Farbwechsel, bezw. die Entstehung schmutziger und trüber Färbungen kann seine Ursache haben in molekularer Umlagerung, Änderung der Dissoziationsverhältnisse, Oxydation unter Aufnahme weiterer OH-Gruppen oder Peroxyhydratbildung, Zersetzungsprodd. des Farbstoffs, und hängt ab von Natur des Farbstoffs, Art des Anfärbens, den dabei verwandten Zusätzen u. dem Substrat. — Der Einfluß der Substituenten auf die Lichtempfindlichkeit der Oxyanthrachinone hängt von ihrer Stellung, Anzahl u. Natur ab. Die Lichtempfindlichkeit nimmt mit der Anzahl der OH-Gruppen zu, wird aber bei bestimmten Stellungen der OH-Gruppen wieder geringer. Farbstoffe, bei denen die Substituenten symmetrisch angeordnet sind, sind lichtechter als solche mit unsymmetrischem Bau. Eintritt von SH, bezw. Ersatz von OH durch SH erhöht die Lichtempfindlichkeit; ebenso wirkt in dieser Richtung der Chinolinkern, stärker die Aminogruppe, noch stärker die substituierte NH_2 -Gruppe. Die Nitrogruppe wirkt günstig auf die Lichteinheit. — Die p-Stellung ist am ungünstigsten für die Lichteinheit, während letztere durch die m-Stellung erhöht wird. (Ztschr. f. angew. Ch. 22. 1890—93. 24/9. [17/8.]) HÖHN.

W. Göbbling, *Die technische Darstellung des Thioindigos*. Zusammenstellung der Literatur über *Thioindigo*, verwandte Farbstoffe u. die zur Darst. verwendeten Zwischenprodd. (Chem. Ind. 32. 565—71. 1/10.) HÖHN.

Kurt Gottlob, *Kautschuk*. Vortrag über Chemie und Verarbeitung desselben. (Österr. Chem.-Ztg. [2] 12. 219—22. 1/9. [22/5.*] Prag.) BLOCH.

Louis Edgar Andés, *Über Terpentinersatzmittel*. Vf. formuliert die Bedingungen, denen ein Terpentinersatzmittel zu genügen hat, folgendermaßen: Höchstmögliche Lösungsfähigkeit, bezw. Vermischbarkeit mit Harzen und Ölen; gleichmäßige, nicht zu schnelle Verflüchtigung in angemessener Zeit bei gewöhnlicher u. erhöhter Temp. ohne Hinterlassung eines, wenn auch nur geringe Mengen betragenden Rückstandes; möglichst hoher Flammpunkt über 21° ; angenehmer oder doch nicht unangenehmer Geruch, der mit dem Trocknen, also mit dem Verflüchtigen verschwindet. Als Rohstoffe für derartige, das Terpentinöl in seiner Verwendung in Lacken und Ölanstrichen völlig ersetzende Prodd. kommen besonders solche Erdöldestillate in Betracht, die einen höheren Gehalt an ungesättigten cyclischen KW-stoffen aufweisen. So lassen sich nach Vf. wirklich brauchbare Terpentinersatzmittel aus *Borneorohöl* (*Borneonaphtha*) herstellen. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 16. 248—49. Oktbr.) ROTH-Cöthen.

Ed. Graefe, *Braunkohlenteerindustrie*. Bericht über den Stand im Jahre 1908. (Chem.-Ztg. 33. 1053—55. 5/10. Webau.) BLOCH.

William Cullen, *Über die beim Gebrauch brisanter Sprengstoffe entstehenden Gase*. Vf. hat bei Stollentreibungen vor und unmittelbar nach dem Sprengschuß Luftproben untersucht u. kommt zu folgenden Resultaten: Bei der Detonation der *Sprenggelatine* entsteht unter allen gewöhnlichen Bedingungen *Kohlenoxyd* in großen, unter Umständen gefährlichen Mengen; die sogenannten Neutralisatoren (oder schwadenbeseitigenden Mischungen) scheinen keinen Einfluß zu haben. Bei Verdämmung mit Ton scheint weniger CO zu entstehen, als bei gewöhnlicher Sandverdämmung. Frisch bereitete Sprenggelatine gibt bezüglich des Auftretens schädlicher Dämpfe keine besseren Resultate als 3 Monate alte. Reichlicher Zusatz von Sauerstoffträgern zur Sprenggelatine scheint die Ergebnisse zu verbessern. Elektrische Momentzündung gibt anscheinend bessere Resultate, als die gewöhnliche Sprengschnur-Zeitzündung; die gewöhnlich angewandte Menge Zündschnur verdirbt die Luft im Bergwerk in hohem Grade. (The Quarry 14. 98; Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 4. 351—52. 15/9. Ref. PLEUS.) HÖHN.

E. H. Weiskopf, *Die Bestimmung von Kohlenoxyd in den Bergwerksgasen*. Die Arbeit schließt sich an die Unterss. von CULLEN (vgl. vorstehendes Ref.) an, und umfaßt die gasanalytische Unters. der Explosionsprodd. u. der Bergwerksluft, die Best. des CO und die Umrechnung der erhaltenen Zahlen. Zur Best. des CO in den Bergwerksgasen entschied sich Vf. nach vielen Verss. mit verschiedenen Methoden für die *Jodpentoxydmethode*. Beschreibung u. Abbildung der angewandten Apparatur s. Original. (Journ. of the Chemical, Metallurgical and Mining Soc. of South Africa 9. 258; Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 4. 352—54. 15/9. Ref. PLEUS.) HÖHN.

Patente.

Kl. 12a. Nr. 215005 vom 8/10. 1908. [21/10. 1909].

Apparatebau-Gesellschaft „Köhn“, G. m. b. H., Berlin, *Verfahren zur Verdampfung von Flüssigkeiten*. Die bei der Dest. gewonnenen Dämpfe werden ohne vorherige Kondensation durch ein Überhitzersystem und darauf in überhitztem Zustande mit dem Destillationsgut in Berührung gebracht.

Kl. 12g. Nr. 214885 vom 18/1. 1908. [18/10. 1909].

Franz Wolfson, Leipzig, *Verfahren zur Ausführung chemischer Reaktionen*. Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß die miteinander in Rk. zu bringenden Stoffe mit oder ohne Benutzung eines indifferenten Mediums, z. B. Paraffin, verknetet werden, die M. sodann nach einer der üblichen Galvanisierungsmethoden mit einer Metallhülle überzogen und schließlich erhitzt wird.

Kl. 12i. Nr. 214948 vom 3/1. 1908. [21/10. 1909].

Consolidierte Alkali-Werke, Akt.-Ges., Westeregeln, Prov. Sachsen, *Verfahren zur Entfernung des Chlormagnesiums aus Kalihrlösungen*. Das Verf. zur Entfernung des Chlormagnesiums aus Kalihrlösgg. unter Zusatz von Carnallit ist dadurch gekennzeichnet, daß während der Abscheidung des Kaliumchlorids Temperaturerniedrigung vermieden und die vom Chlorkalium abgeschiedene Rohsalzlg.

lediglich unter Ausnutzung ihrer Eigenwärme zur Abscheidung des Carnallits eingedampft wird.

Kl. 12 m. Nr. 214886 vom 25/10. 1908. [18/10. 1909].

A. Rosenheim, R. J. Meyer, Berlin, und I. Koppel, Berlin-Pankow, *Verfahren zur Abscheidung und Trennung des Thoriums von den Cerit- und Yttererden*. Es wurde gefunden, daß Lsgg. von Thoriumsalzen auch bei Ggw. eines großen Überschusses von freier Mineralsäure durch *Kieselfluorwasserstoff* oder l. Silicofluoride vollständig in Form des Silicofluorids gefällt werden, während die das Thorium in seinem natürlichen V. begleitenden Elemente der Cerit- u. Yttererden fast vollständig in Lsg. bleiben. Demgemäß versetzt man die stark saure Lsg., welche die gewünschten Erden enthält, mit wss. Kieselfluorwasserstoffsäure oder mit der Lsg. eines Silicofluorids u. erhält die Lsg. einige Zeit im Kochen, worauf das Thorium vollständig ausfällt. Der Nd. wird mit konz. Schwefelsäure zers. und das so entstehende Sulfat nach bekannten Methoden weiter gereinigt.

Kl. 12 o. Nr. 214714 vom 26/2. 1908. [19/10. 1909].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Halogenanthrachinonen*. In der französischen Patentschrift 384 471 ist ein Verf. zur Darst. von Halogenanthrachinonsulfosäuren beschrieben, das darin besteht, daß man Anthrachinonsulfosäuren in konz. oder anhydridhaltiger Schwefelsäure mit Halogenen oder halogenentwickelnden Mitteln behandelt. Es wurde nun gefunden, daß die auf diese Weise erhältlichen Halogenanthrachinonsulfosäuren ihre Sulfogruppen gegen Halogen austauschen, wenn sie in Ggw. von W. mit Chlor oder Brom behandelt werden. Das Natriumsalz der *1,4-Dichloranthrachinon-β-monosulfosäure* gibt mit Kaliumchlorat und Salzsäure das entsprechende *Trichloranthrachinon*, feine, gelbliche Nadeln (aus Eg.), F. 237°. — Aus dem Natriumsalz der *1,4-Dichloranthrachinon-α-sulfosäure* entsteht ein *Trichloranthrachinon* vom F. 253—254°, gelbliche Nadeln (aus Eg.). — *1,4-Dichlormonobromanthrachinon* (aus *1,4-Dichloranthrachinon-β-sulfosäure*) schm. bei 233°. Die Prodd. dienen als Ausgangsmaterialien zur Darst. von Farbstoffen.

Kl. 12 o. Nr. 214781 vom 3/10. 1907. [22/10. 1909].

(Zus.-Pat. zu Nr. 212782 vom 8/11. 1906; C. 1909. II. 767.)

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Derivaten des 2,3-Diketodihydro-(1)-thionaphthens*. Die Abänderung des durch Patent 212 782 geschützten Verf. besteht darin, daß man an Stelle der dort genannten Dihalogenderivate hier die entsprechenden im Thiophenring nicht halogenierten *β-Ketodihydro-(1)-thionaphthene* verwendet und diese mit kernnitrosierten aromatischen Aminen oder deren Derivaten kondensiert. Die Kondensation wird erleichtert durch geringe Mengen von Alkalien, alkal. reagierende Salze, Ammoniak oder organische Basen. — Aus *β-Oxy-(1)-thionaphthen* und *p-Nitrosodimethylanilin* entsteht die Verb. $C_6H_4 \begin{matrix} S \\ \diagup \quad \diagdown \\ CO \end{matrix} > C : N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$, dichroitische grünrote Prismen (aus Bzl.), F. 176°; Lsg. in A. rotviolett, in Bzl. gelblichrot; in h. Chlf. und Eg. all., in Ä. und Eg. wl.; Lsg. in konz. Schwefelsäure orange (unter Zers.). Beim Verreiben mit 15%iger Salzsäure entsteht *2,3-Diketodihydro-(1)-thionaphthen* neben *Dimethyl-p-phenylendiamin*. — Das Kondensationsprod. aus *β-Oxy-(1)-thionaphthen* und *5-Methyl-β-oxy-(1)-thionaphthen* schm. bei 200° u. liefert mit 15%ig. Salzsäure *5-Methyl-2,3-diketodihydrothionaphthen* vom F. 143°. — Das Kondensationsprod. aus *β-Oxy-(1)-thionaphthen* und *p-Nitrosomonoäthylanilin* kristallisiert aus Bzl. in weichen, verfilzten Prismen von carminroter Farbe, F. 158°. — Das Prod. aus

3-Oxy-(1-)-thionaphthen und *p-Nitrosodiphenylamin* krystallisiert aus Bzl. in grün glänzenden Prismen, F. 193°; unzers. l. in konz. Schwefelsäure mit gelboranger Farbe.

Kl. 12o. Nr. 214887 vom 22/5. 1907. [21/10. 1909].

(Zus.-Pat. zu Nr. 212906 vom 24/8. 1905; C. 1909. II. 1182.)

Emilio Blecher, Carlos Lopez, Hamburg, und Carl Distler, München, Verfahren zur Herstellung von Gemischen aromatischer Nitroverbindungen aus Solventnaphtha. Die *Solventnaphtha* wird in einzelne Fraktionen zerlegt, die, um vorwiegend ölige Nitrokörper zu erhalten, jede einzeln im Sinne des Verf. des Patentes 212906 mit einem Salpeterschwefelsäuregemisch zunächst unter Kühlung, hierauf unter Erwärmung vornitriert u. zuletzt nach Ersatz des Säuregemisches durch ein frisches, erheblichere Mengen Schwefelsäure enthaltendes Salpeterschwefelsäuregemisch, ebenfalls anfangs unter Kühlung und hierauf unter Erwärmung, zu Ende nitriert werden. Aus 50 g der Fraktion vom Kp. 135—140° wurden durch Nitrieren 87 g feste Nitrokörper gewonnen. Aus 50 g der Fraktion vom Kp. 140—145° wurden 80 g feste und 22 g ölige Nitrokörper erhalten, während durch gleiches Nitrieren von 50 g einer Fraktion von 150—155° 35 g feste und 50 g ölige Nitrokörper erhalten worden sind. Aus 50 g der Fraktion vom Kp. 160—165° wurden durch Nitrieren erhalten 76 g feste Nitrokörper.

Kl. 12p. Nr. 215049 vom 8/5. 1902. [21/10. 1909].

(Zus.-Pat. zu Nr. 212845 vom 20/3. 1902; vgl. C. 1909. II. 945.)

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zur Darstellung von Indoxyl und Derivaten desselben. Die Abänderung des durch das Hauptpatent geschützten Verf. besteht darin, daß man das Alkalioxyd nicht fertig gebildet anwendet, sondern erst in der Erdalkalioxyd und Ätzalkali enthaltenden Schmelze durch Zugabe von Alkalimetall erzeugt. Dies erreicht man, indem man Alkalimetall, z. B. metallisches Natrium, in die Alkalikalk- oder Alkalikalkglycimmischung einträgt. Es entsteht hierbei sehr wahrscheinlich zunächst nach den Angaben der Patentschrift 122544, Kl. 40b, eine Legierung von Kaliumnatrium, welche auf die Mischung von Ätzalkali u. Kalk unter B. von Alkalioxyd einwirkt.

Kl. 12q. Nr. 215050 vom 12/4. 1908. [21/10. 1909].

F. Hoffmann-La Roche & Co., Basel, Verfahren zur Darstellung von Guajacol-5-monosulfosäurecarbonat und dessen Salzen. Das Verf. zur Darst. von *Guajacol-5-monosulfosäurecarbonat* und dessen Salzen ist dadurch gekennzeichnet, daß man *Guajacolcarbonat* ohne äußere Wärmezufuhr mit konz. Schwefelsäure behandelt und die gebildete Sulfosäure als solche oder in Form ihrer Salze in üblicher Weise abscheidet. Die freie *Guajacolcarbonatsulfosäure* ist derb krystallinisch, farblos bis schwach rötlich gefärbt, sehr hygroskopisch und schm., nach einmaliger Reinigung mit konz. Salzsäure, schwefelsäure- und salzsäurefrei bei 115—117° unkorrigiert (unter Kohlensäureentw.). In W., A. und Ä. ist die Sulfosäure ll.; ihre wss. Lsg. gibt mit verd. Eisenchloridlsg. keine Färbung (Unterschied von der *Guajacolsulfosäure*); beim Erwärmen der wss. Lsg. spaltet sich Kohlensäure ab. Das Kaliumsalz kann leicht in deutlichen Krystallnadeln von neutraler Rk. erhalten werden. Es ist ll. in W.; seine wss. Lsg. gibt mit Eisenchlorid keine Färbung, wohl aber tritt eine solche nach längerem Erwärmen auf dem Wasserbade auf, wobei sich unter Kohlensäureabspaltung 5-guajacolsulfosaures Kalium bildet.

Kl. 22a. Nr. 215264 vom 13/10. 1908. [22/10. 1909].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Treptow b. Berlin, Verfahren zur Darstellung eines beizenfärbenden Monoazofarbstoffes. Die Diazoverb. des *o-Chlor-*

p-nitranilins wird mit *Salicylsäure* kombiniert. Der so erhaltene Farbstoff erzeugt auf Wolle unter Zuhilfenahme von Chrombeize ziegelrote Töne von bemerkenswerter Echtheit.

Kl. 23a. Nr. 214937 vom 12/8. 1906. [19/10. 1909].

Vereinigte Chemische Werke, Akt.-Ges., Charlottenburg, *Verfahren zum Bleichen von Fetten, fetten Ölen, Wachsen, Wollfett, Fettsäuren u. dgl.* Das Verf. zum Bleichen von *Ölen, Fetten, Wachsen, Wollfett* u. dgl. besteht darin, daß man die angeführten Stoffe vorteilhaft bei Temp. von etwa 100° mit organischen *Superoxyden* behandelt. Die organischen Superoxyde sind in *Ölen, Fetten, Wachsen, Harzen, Mineralölen, Mineralfetten* u. dgl. i. und zerfallen namentlich beim Erwärmen, aber auch bereits in der Kälte unter Ausübung einer Bleichwrkg. Bei dem Verf. ergibt sich besonders der Vorteil, daß Emulsionen, die sich sonst bei Anwendung wss. Bleichmittel bilden und große Schwierigkeiten in der Fabrikation verursachen, vollkommen vermieden werden. Das Öl bleibt vollkommen blank; es tritt keinerlei Ausscheidung, Salzbildung etc. ein, und es erübrigt sich daher jegliches Filtrieren oder Dekantieren des gebleichten Öles. In einigen Fällen hat es sich als vorteilhaft gezeigt, nach der Behandlung mit organischen Superoxyden eine weitere Behandlung mit anderen Reinigungsmitteln, z. B. Alkalilauge o. dgl., vorzunehmen. Das Verf. ist auch für *Fettsäuren* anwendbar. Es haben sich alle bekannten Superoxyde als geeignet erwiesen, z. B. *Acetyl-, Benzoyl-, Acetonsuperoxyd*, die bei der Einw. von Stickstofftetraoxyd auf organische Verbb. entstehenden Oxydationsprodd., die nach neueren Anschauungen gleichfalls als Superoxyde aufzufassen sind.

Kl. 24e. Nr. 213852 vom 6/5. 1908. [22/10. 1909].

Oberbayerische Kokswerke und Fabrik chemischer Produkte, A. G., Beuerberg (Oberb.), *Verfahren und Vorrichtung zur Entgasung und Vergasung von Torf und ähnlichen Stoffen.* Bei dem Verf. werden drei Gasgeneratoren derart nacheinander beschickt, daß der eine heiß geht, der zweite sich im normalen Zustande befindet, während der dritte den frischen, neuen Brennstoff erhält, wobei der Betrieb so geleitet wird, daß der in dem frisch beschickten Generator entwickelte Wasserdampf in die hochglühende Brennstoffsicht des am heißesten gehenden Generators geschickt wird und hier mit dem glühenden Kohlenstoff Wassergas bildet, während die aus dem Teer aufsteigenden Teer- und Ammoniakdämpfe gesondert aufgefangen werden.

Kl. 26a. Nr. 214661 vom 6/1. 1906. [18/10. 1909].

Martin & Pagenstecher, G. m. b. H., und **Karl Meitzler**, Mülheim a. Rh., *Verfahren und Vorrichtung zur kontinuierlichen Herstellung von Leuchtgas.* Bei dem Verf. wird die Kohle in eine aufrechtstehende Retorte oben eingeführt und nach erfolgter Dest. der Koks am unteren Ende entfernt, und die stärkste Heizzone liegt etwa in der Mitte der Retorte, während die Temp. nach oben sowohl als wie nach unten abnehmen. Es ist dadurch gekennzeichnet, daß die Ableitung der Gase in einer Zone erfolgt, welche zwischen den Entwicklungsräumen der leicht u. schwer entwickelbaren Gase liegt, so daß diese beiden Gasarten gegeneinander strömen, sich aber innerhalb der Retorte nicht vermengen können.

Kl. 26a. Nr. 214726 vom 3/10. 1907. [18/10. 1909].

Charles Henry Rieder, St. Louis (Miss., V. St. A.), *Apparat zur Erzeugung von Brenngas aus Mineralcarbonaten.* Der App. besteht aus mehreren schrägen, übereinander angeordneten Retorten, von denen die unteren zur Aufnahme der Mineralcarbonate und die obere zur Aufnahme von Kohlen dienen. Die Retorten

sind nach derselben Seite geneigt und an ihren unteren Enden so miteinander verbunden, daß die in den unteren Retorten sich entwickelnde *Kohlensäure* auf dem kürzesten Weg in die oberste Retorte gelangt, in welcher sie durch die glühende Kohle zu *Kohlenoxyd* reduziert wird.

Kl. 26 a. Nr. 214662 vom 28/5. 1907. [16/10. 1909].

Walther Feld, Zehlendorf, Verfahren zum Ausfällen von Ammoniak aus Destillationsgasen. Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß man unter Benutzung der gleichfalls in den Gasen enthaltenen *Kohlensäure* oder des *Schwefelwasserstoffs* die Gase mit einer starken Lsg. oder einer Suspension eines solchen Salzes wäscht, welches wie die *Ferrocyanide* der Alkalien, *Erdalkalien*, der *Magnesia*, des *Mangans* oder *Zinks* mit *Ammoniumsalzen* wl. oder unl. *Doppelsalze* bildet, zum Zwecke, das *Ammoniak* als unl. *Doppelsalz* auszufällen. Soll neben dem *Ammoniak* auch *Cyanwasserstoff* aus dem Gase ausgewaschen werden, so gibt man dem *Ammoniakwaschmittel* geeignete *Zusätze* von solchen Mitteln (z. B. *basische Verbb.* der Alkalien, *Erdalkalien* oder der *Magnesia* zusammen mit einer *Eisenverb.*), welche *Cyanwasserstoff* zu binden vermögen. Falls das Gas weniger *Kohlensäure* enthält, als zur *Ausfällung* nötig ist, so setzt man *Kohlensäure* oder *Kohlensäure enthaltende Gase* zu oder behandelt die *Lauge* abwechselnd mit dem *Leuchtgas* und mit *Kohlensäure enthaltenden Gasen*. Bei Gasen, welche mehr *Cyanwasserstoff* enthalten, als dem *Ammoniak* entspricht, setzt man vor oder während des *Waschens* der Fl. *Oxyde*, *Hydrate*, *Cyanide* oder *Carbonate* der Alkalien, *Erdalkalien*, der *Magnesia* oder des *Ammoniaks* zu, wobei man die *Ammoniakverb.* auch *gasförmig* der Fl. zuführen kann.

Während man das Verf. unter Benutzung von *Ferrocyaniden* der *Erdalkalien*, der *Magnesia*, des *Mangans* oder des *Zinks* bei verschiedenen *Temp.* ausführen kann, und zwar sowohl, ehe die Gase unter ihren *Taupunkt* (etwa 80—90°) abgekühlt sind, wie auch, wenn sie kalt sind, muß bei Verwendung von *Alkaliferrocyaniden* das Gas wie die Fl. unter diejenige *Temp.* abgekühlt sein, bei welcher das *Ammoniumdoppelsalz* durch das entstehende *Kaliumcarbonat* zersetzt werden kann. Ein *Gehalt* des Gases an *Schwefelwasserstoff* ist bei der Verwendung von *Ferrocyaniden* der *Erdalkalien* oder der *Magnesia* als *Waschmittel* ohne Einfluß; bei Verwendung von *Alkaliferrocyaniden* zum *Auswaschen* des *Ammoniaks* ist es vorteilhafter, den *Schwefelwasserstoff* zuvor zu beseitigen, da man sonst l. *Alkalisulfide* neben *Alkalicarbonat* und dem unl. *Alkaliammoniumferrocyanid* erhält. Man kann die *Abscheidung* des *Doppelsalzes* dadurch begünstigen, daß man der *Lauge* *Salze* zufügt, wie z. B. *Calciumchlorid*, *Gips* oder andere *Salze* der Alkalien, *Erdalkalien* und der *Magnesia*, welche mit *Ammoniak* und *Kohlensäure* oder mit *Ammoniak* und *Schwefelwasserstoff* *Ammoniumsalze* erzeugen.

Kl. 30 h. Nr. 214805 vom 25/8. 1908. [15/10. 1909].

Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zur Darstellung von gereinigten Extrakten aus abführend wirkenden Drogen. Das Verf. zur Darst. von gereinigten *Extrakten* aus den abführend wirkenden Drogen *Radix Rhei*, *Cortex Cascarae sagradae*, *Folia Sennae*, *Aloe*, *Cortex Frangulae* ist dadurch gekennzeichnet, daß man die alkoh. *Auszüge* dieser Drogen vorteilhaft nach dem *Konzentrieren* in der *Luftleere* mit Ä. behandelt, die nach der *Ätherbehandlung* sich ergebenden *geklärten Laugen* unmittelbar oder in der *Luftleere* *eindampft* und mit *Milchzucker* oder einem ähnlichen Mittel auf eine bestimmte *Wirkungsstärke* einstellt.

Kl. 30 h. Nr. 215140 vom 16/11. 1907. [22/10. 1909].

Samuel Knopf, Wien, Verfahren zur Herstellung von als Salbengrundlagen verwendbaren Körpern. Bei dem Verf. werden *Mineralöle* mit Hilfe von *Seifen*

unter Zusatz von überschüssiger *Ölsäure* und von A. emulgiert. Es ist dadurch gekennzeichnet, daß man etwa 40 Tle. *Ölsäure* mit ungefähr 20 Tln. A. und 8 Tln. Kalilauge (1 : 1) innig vermenget, sodann 100—200 Tle. Mineralöl zufügt und hierauf die durchsichtige Mischung durch Zusatz von Ceresin, Paraffin oder Wachs oder durch Verdünnung mit W. in Ggw. dieser Zusätze oder ohne diese in feste salbenartige Prodd. überführt.

Kl. 39b. Nr. 214518 vom 23/10. 1907. [19/10. 1909].

Rütgerswerke Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Gummiwaren unter Zuhilfenahme von Naphthalin und von Naphthalinpräparationen*. Bei dem Verf. wird *Naphthalin* (bezw. naphthalinhaltige Präparationen) in gleicher Weise wie sonst Wachse, Paraffine, Ceresine, Fette und Öle als Homogenisierungsmittel u. zur Austreibung von Luftbläschen bei der Herst. von Gummimischungen bzw. Mischungen der Gummiarten, wie Gutta, Balata, Besk u. dgl., und zwar in Mengenverhältnissen bis zu 10% des Gehalts an Gummi bzw. Gummiarten in der Mischung verwendet und verbleibt während der Vulkanisation in der Mischung. Der Ersatz der bisher zu gleichen Zwecken verwendeten Wachse, Paraffine etc. durch Naphthalin bietet wahrscheinlich infolge der bei den üblichen Vulkanisationstemp. auf Naphthalin noch ausbleibenden substituierenden Einww. des Schwefels Vorteile, indem beispielsweise bei Anwendung gleicher Mengenverhältnisse paraffinhaltige Gummimischungen in der Vulkanisation blasig werden, während naphthalinhaltige Gummimischungen glatt und blasenfrei ausfallen.

Kl. 39b. Nr. 214962 vom 5/12. 1906. [21/10. 1909].

C. F. Boehringer & Söhne, Waldhof b. Mannheim, *Verfahren zur Herstellung celluloidartiger Massen*. Den cyclischen Acetalen, also den Kondensationsprodd. aus Ketonen oder Aldehyden mit mehrwertigen Alkoholen, kommt in hohem Maße die Eigenschaft zu, *Nitrocellulose* zu lösen, so daß die genannten Körper als Ersatz des Camphers in der Celluloidfabrikation verwendbar sind. Unter mehrwertigen Alkoholen sind verstanden: nur reine Polyhydroxyverb. von der allgemeinen Formel, $\text{CH}_2\text{OH} \cdot (\text{CHOH})_x \cdot \text{CH}_2\text{OH}$, worin x gleich Null sein kann. Es sind also nach vorliegender Erfindung diejenigen Substanzen als Campherersatz verwendbar, die z. B. aus Aceton, Formaldehyd, Benzaldehyd einerseits u. Glykol, Trimethylenglykol, Glycerin, Erythrit, Adonit, Arabit, Mannit, Dulcit etc. andererseits durch Kondensation entstehen, z. B. *Methylenäthylenäther*, *Äthylidenglykoläther*, *Methylen-glycerin*, *Acetonglycerin*, *Benzylidenglycerin*, *Erythridiformal*, *Diacetonarabit*, *Triacetonnannit*.

Kl. 40a. Nr. 214734 vom 20/10. 1908. [18/10. 1909].

Dominic Crispo, Antwerpen, *Verfahren zur Gewinnung von Kupfer aus das Kupfer in metallischem Zustande enthaltenden Rückständen bei Verwendung von verdünnter Schwefelsäure und Mangansuperoxyd zur Auflösung des Kupfers*. Bei dem Verf. wird *Eisenpersulfat* in genügender Menge der M. hinzugefügt, welches als Kontaksubstanz wirkend die Auflösung des Kupfers beschleunigt.

Kl. 40a. Nr. 214735 vom 12/11. 1907. [19/10. 1909].

Hermann Mühlhngaus, Wiesbaden, *Verfahren und Vorrichtung zur Gewinnung von verflüchtigtem Zinnoxyd aus sinnhaltigen Rohstoffen durch die vereinigte Einwirkung von Kohlenstoff und Luft*. Es hat sich gezeigt, daß man eine größere Sicherheit in der vollkommenen Gewinnung des Endprod., *Zinnoxyd*, erreicht, wenn man die Einrichtung trifft, daß die Oxydationsprodd. aus dem schm. Gut nicht die in der Vorbereitung befindlichen MM. u. Zonen des Ofens zu durchdringen brauchen.

Kl. 40 a. Nr. 214767 vom 30/7. 1907. [18/10. 1909].

Fred Bennitt, Joliet, V.St.A., Verfahren zum Entschwefeln und Zusammensintern von metallhaltigem, pulverigem Gut, insbesondere von Erzen, durch Verblasen. Beim Verblasen werden die Erzteilchen, sowohl die, die sich in der Fläche befinden, an der die Verbrennungsprod. entweichen, wie auch die übrigen unbeweglich gehalten. Es wird so als Endprod. ein zusammengesinterter Erzkuchen, sog. „Bisquit“, gewonnen, d. h. ein poröses, schwammiges Prod., das so widerstandsfähig ist, daß es in der gebräuchlichen Weise gehandhabt werden kann, das aber immer noch mulmig genug ist, um ohne besonderen Kostenaufwand in Stücke von einer für die nachfolgende Verarbeitung geeigneten Größe gebrochen zu werden.

Kl. 40 a. Nr. 214811 vom 26/6. 1907. [16/10. 1909].

(Der diesem Pat. zugrunde liegenden Anm. ist die Priorität der französ. Anm. vom 26. 6. 1906 anerkannt.)

Lucien Jumau, Paris, Verfahren zur Gewinnung von reinem Kupfer aus Kupferlösungen mittels schwefliger Säure unter Erhitzung und Druck. Erhitzt man in einem geschlossenen Gefäß und unter Druck Kupfersulfat in Ggw. von schwefliger Säure bei einer Temperatur von mindestens 140°, so erfolgt Reduktion des Kupfersalzes zu reinem, metallischem Kupfer, während die schweflige S. oxydiert und in Schwefelsäure übergeführt wird.

Kl. 40 a. Nr. 214812 vom 3/4. 1908. [19/10. 1909].

August Göpfert, Wocklum b. Balve, Verfahren und Vorrichtung zum Entkupfern von Ablaugen der Metallbeiserei durch metallisches Eisen in terrassenförmig aufgestellten Fällgefäßen. Bei dem Verf. läßt man das Fällungsmittel zur Vermeidung der B. nitroser Gase auf (zweckmäßig mit bereits entkupferter Lauge verd.) frische Lauge einwirken.

Kl. 40 a. Nr. 214814 vom 28/1. 1908. [18/10. 1909].

Thomas Barton und Thomas Burns Mc Ghie, London, Verfahren zur Gewinnung von Arsen aus Erzen und Speisen. Es wird das Erz oder die Speise in fein verteiltem Zustand mit einem Alkalicarbonat geröstet u. hierdurch das Arsen als arsensaures Alkali gewonnen, während die in dem Ausgangsstoff zurückbleibenden Metalle gleichzeitig in eine Form gebracht werden, die ihrer Weiterbehandlung sehr günstig ist.

Kl. 42 i. Nr. 214295 vom 21/8. 1908. [12/10. 1909].

Emil Ott, Schlieren b. Zürich, Vorrichtung zur Bestimmung des Heizwertes und der Leuchtkraft von Gasen mittels der zur Entleuchtung der Flamme nötigen Luftmenge. Der Düse des verwendeten Bunsenbrenners wird ein Capillarrohr vorgeschaltet, um dem Meßapparat stets gleiche Gasvolumina zuzuführen; denn bei Capillaren hat das spezifische Gewicht keinen Einfluß auf das Volumen des durchströmenden Gases, wenn der Druck vor und hinter der Capillare stets gleichbleibt.

Kl. 57 c. Nr. 214623 vom 30/9. 1908. [14/10. 1909].

Robert Luther, Dresden, Verfahren und Apparat zur mehrstufigen Entwicklung photographischer Platten. Bei dem Verf. ist eine in einer späteren Entwicklungsstufe zu verwendende Flüssigkeitsmenge und die Dauer der späteren Entwicklungsstufe von der bis zum Erscheinen des Bildes in der voraufgegangenen Entwicklungsstufe verflossenen Zeit abhängig. Flüssigkeitsmenge und Dauer der folgenden Entwicklungsstufe werden automatisch bemessen.