

Chemisches Zentralblatt.

1909 Band II.

Nr. 21.

24. November.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Ernst Jänecke, *Isomorphie ternärer Mischungen bei Vorhandensein von Mischungslücken*. (Cf. SCHREINEMAKERS, Ztschr. f. physik. Ch. 50. 169; 51. 547; 52. 513; C. 1905. I. 198. 1549; II. 735.) Vf. gibt an der Hand zahlreicher schematischer Diagramme theoretisch eine Darst. der *Erstarrungsvorgänge ternärer Mischungen* von drei unabhängigen isomorphen Bestandteilen für den Fall, daß Mischungslücken im festen u. fl. Zustande schon bei den binären Systemen auftreten. Zeigt sich nur in einem der binären Systeme eine Mischungslücke, so sind acht verschiedene Typen möglich: je zwei (die sich durch die Temperaturrichtung, mit der sich die Lücke in das ternäre System fortsetzt, voneinander unterscheiden) mit einem Eutektikum, mit einem Übergangspunkt, mit einer Lücke im fl. Zustand und einem Eutektikum, mit einer Lücke im fl. Zustand und einem Übergangspunkt. Bei jedem dieser Typen werden noch eine Reihe von Einzelfällen unterschieden u. eingehend erörtert, bezüglich der auf das Original verwiesen werden muß. Von den Fällen, bei welchen zwei oder mehr der binären Mischungen Lücken zeigen, untersucht Vf. eingehender die folgenden: in einem der binären Systeme tritt im festen, in einem anderen im fl. Zustande eine Mischungslücke auf; zwei der binären Systeme zeigen eine Mischungslücke nur im festen oder nur im fl. Zustand. (Ztschr. f. physik. Ch. 67. 641—67. 12/10. [6/5.] Hannover. Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

Ernst Jänecke, *Die ternären Legierungen der Metalle Cu, Ag, Au; Cr, Mn; Fe, Co, Ni; Pd, Pt*. Vf. erörtert an schematischen Darst. der Krystallisationsbahnen qualitativ das Verhalten der ternären Mischungen von Cu, Ag, Au, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Pd, Pt, soweit es sich aus der Literatur über die entsprechenden binären Legierungen u. aus der allgemeinen Theorie der ternären Systeme (s. vorst. Ref.) folgern läßt. Der Inhalt läßt sich hier auszugsweise nicht wiedergeben. (Ztschr. f. physik. Ch. 67. 668—88. 12/10. [5/6.] Hannover. Techn. Hochschule.)

GROSCHUFF.

Arthur E. Hill und John P. Simmons, *Die Löslichkeit von Salzen in konzentrierten Säuren*. (Ztschr. f. physik. Ch. 67. 594—617. 24/9. — C. 1909. II. 952.)

LEIMBACH.

G. Keppeler, *Die Kolloidstoffe in den Tonen*. Polemik gegen ROHLAND (S. 672), dessen sachliche Ausführungen als höchst anfechtbar bezeichnet werden. Auch seine historische Darst. ist lückenhaft, da die Namen sehr verdienstvoller Forscher nicht genannt sind. (Ztschr. f. Elektrochem. 15. 781—82. 15/1. [21/8.] Hannover.)

SACKUR.

F. Foerster, *Allgemeines elektrochemisches Verhalten der Metalle*. Der Vf. berichtet eingehend über die neueren Forschungen betreffend die Metallauflösung u. -fällung. Es sei darauf hingewiesen, daß das Referat besonders die schwerer zu-

gänglichen Abhandlungen ausführlich behandelt. (Ztschr. f. Elektrochem. 15. 792 bis 810. 15/10.) SACKUR.

Curt Richter, *Dämpfung elektrischer Schwingungen beim Funkenübergang in verschiedenen Gasen*. Der Vf. bestimmt die Dämpfung nach der BJERKNESSENschen Resonanzmethode in *Luft, Kohlensäure, Sauerstoff, Stickstoff, Wasserdampf u. Leuchtgas* bei verschiedenen Drucken. Die Elektroden bestehen nicht, wie bei den meisten anderen Forschern, aus Zn, sondern aus Pt oder — bei H₂ und Leuchtgas — aus Messing. Sauerstoff zeigt die kleinste — von Luft wenig verschiedene — Dämpfung, dann folgten in kleinen Abständen Luft, CO₂ und N₂, in einem etwas größeren Leuchtgas und in einem sehr großen Wasserdampf. (Physikal. Ztschr. 10. 703—7. 15/10. [Juli.] Halle a/S.) W. A. ROTH-Greifswald.

F. Haber und G. Just, *Austritt negativer Elektronen aus reagierenden Metallen*. Die in den unverbundenen Metallen vorhandenen freien negativen Elektronen verschwinden beim Übergang der Metalle in Oxyde oder Salze. Da dieser Übergang molekular-mechanisch wohl ein turbulenter Vorgang ist, so kann man erwarten, daß die reagierenden Metalle freie Elektronen abgeben. Die Bedingungen für deren Nachweis sind bei den stark elektrisch affinen Alkalimetallen am geeignetsten, und tatsächlich ist es den Vf. geglückt, die Elektronenabgabe bei der Oxydation der Alkalimetalle nachzuweisen, nämlich durch folgende Verss. Die fl. *Legierung von Kalium und Natrium* wird negativ aufgeladen und in einiger Entfernung ein mit dem Elektroskop verbundene Messingscheibe angebracht. Überfährt man die Legierung mit einem Glasstabe oder der Scheide eines Rasiermessers, so daß das blanke Metall hervortritt und der Oxydation ausgesetzt wird, so läßt sich das Elektroskop negativ auf. Ist die Legierung positiv aufgeladen, so ist der Effekt Null oder außerordentlich klein. Der Reaktionsstrom hat also dasselbe Vorzeichen wie der lichtelektrische Strom; er tritt auch bei völligem Ausschluß von Licht ein. Auch Natriummetall und Lithiumamalgam geben die gleiche Erscheinung. Daß es sich nicht um eine reibungselektrische Erscheinung handelt, geht aus der Vertauschbarkeit von Glas u. Metall als Erreger hervor. In einer Wasserstoffatmosphäre geht von dem blanken Metall kein Strom aus; dieser setzt erst ein, wenn feuchte Luft hinzutreten kann. Bei Abwesenheit eines elektrischen Feldes tritt keine Aufladung ein. Bläst man jedoch während des Abstreichens Luft über die NaK-Legierung, so läßt sich ein mit dieser verbundenes Elektrometer auf mehrere Volt positiv auf. Offenbar besitzen die abgegebenen Elektronen nur geringe Geschwindigkeit; ihr Austritt wird erst bemerkbar, wenn sie durch ein elektrisches Feld oder durch einen Luftstrom fortgeführt werden. (Ann. der Physik [4] 30. 411—15. 14/10. [9/8] Inst. f. physik. Chem. und Elektrochem. Techn. Hochschule. Karlsruhe.) SACKUR.

P. Pascal, *Magnetische Rolle des Sauerstoffs in den organischen Verbindungen*. (Fort. von S. 1297.) Der Anteil des O an der magnetischen Empfindlichkeit hängt von der Art der Sättigung seiner Valenzen und der Struktur des in seiner Nachbarschaft befindlichen Moleküls ab. — 1. Einfluß der Bindungen des O: Der an zwei verschiedene Atome gebundene O ist in der Verb. diamagnetisch; seine atomistische Empfindlichkeit beträgt $-50 \cdot 10^{-7}$. Der doppelt an ein Kohlenstoffatom gebundene O ist paramagnetisch, wenn an dieses Kohlenstoffatom kein weiterer O gebunden ist; seine atomistische Empfindlichkeit beträgt alsdann $+20 \cdot 10^{-7}$. Ist aber ein zweites O-Atom einfach an das gleiche C-Atom gebunden, so ist der doppelt gebundene O diamagnetisch, und seine atomistische Empfindlichkeit =

— $35 \cdot 10^{-7}$. Diese Werte ergeben sich aus dem Studium einer Reihe von Alkoholen, Estern, SS., Aldehyden, Ketonen und Säureanhydriden.

2. Einfluß der Struktur: Jedes in einer O-haltigen Gruppe befindliche C-Atom, bei dem 3 Valenzen durch Kohlenstoff gesättigt sind, vergrößert die molekulare Empfindlichkeit um $-10 \cdot 10^{-7}$. Den gleichen Einfluß übt die Struktur der direkt mit dem Kohlenstoff der O-haltigen Gruppe oder mit dem O der Äther verbundenen Radikale aus. Hier wirken nur die in α -, γ -, δ - u. ε -Stellung zur funktionellen Gruppe befindlichen C-Atome. Jedes Atom, bei welchem drei Valenzen durch Kohlenstoff abgesättigt sind, addiert $-10 \cdot 10^{-7}$, jedes Atom, welches nur an Kohlenstoff gebunden ist, $-15 \cdot 10^{-7}$ zur molekularen Empfindlichkeit.

Dieser Einfluß des Kohlenstoffs scheint sich in den N-haltigen Gruppen in der gleichen Weise zu äußern. Die beste Übereinstimmung wird erzielt, wenn man die magnetische Empfindlichkeit des N zu $-58 \cdot 10^{-7}$ annimmt, ausgenommen, wenn das mit dem N verbundene C-Atom nur durch Kohlenstoff abgesättigt ist; in diesem Falle beträgt die magnetische Empfindlichkeit des N $-50 \cdot 10^{-7}$. — Unter Berücksichtigung aller dieser Regeln läßt sich die magnetische Empfindlichkeit einer Verb. mit einem Fehler von weniger als 1% berechnen. Die molekulare Empfindlichkeit, mit dem Faktor -10^{-7} , beträgt bei:

	Gefunden	Berechnet	
		Enol	Keton
<i>Acetessigester, frisch</i>	781	788	745
<i>Acetessigester, alt</i>	754	788	745
<i>Acetylaceton</i>	585	592,5	516,5
<i>Benzoylacetessigsäureäthylester</i> .	1200	1201,5	1148,5
<i>Methylacetessigsäureäthylester</i> .	886	921,5	888,5
<i>Äthylacetessigsäureäthylester</i> .	1014	1045	1012
<i>Isobutylacetessigsäureäthylester</i> .	1263	1292	1259
<i>Methylacetylaceton</i>	676	693	660

(C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 508—10. [13/9.*])

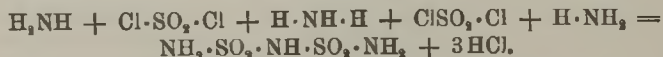
DÜSTERBEHN.

Rudolf Mewes, *Beiträge zu den Methoden der Gastrennung*. Mathematische Entw. der Theorie der Gastrennung durch Verflüssigung der Gase (vgl. auch DRP. 199 093 und 209 704; C. 1908. II. 211; 1909. I. 1621.) Vf. vergleicht die bestehenden Verf. von LINDE u. MIX u. SIEMENS in theoretischer und praktischer Beziehung mit seinem Verf. (Elektrochem. Ztschr. 16. 103—5. Juli. 137—39. Aug. 169—72. Septbr. 196—99. Oktbr. Berlin.) LÖB.

Karl Schaum, *Über die Begriffe „Absorption“ und „Extinktion“*. Auf dem Gebiete der Absorption herrscht infolge einer unzuweckmäßigen Nomenklatur ziemliche Verwirrung, besonders da die Begriffe „Absorption“ und „Extinktion“ häufig in gleichem Sinne gebraucht werden. Für die strahlende Energiemenge I ist Absorption A , Reflexionsvermögen R und durchgelassener Anteil D definiert durch die Gleichung: $I = A + R + D$. Als Extinktion bezeichnet man zweckmäßig den Koeffizienten $\frac{A}{I - R}$. Gefärbte Gläser haben daher z. B. große Absorption, Metalle große Extinktion. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 7. 406—8. Oktober.) SACKUB.

Anorganische Chemie.

Fritz Ephraim und Franz Michel, *Über die Reaktion zwischen Sulfurylchlorid und Ammoniak*. Die Vff. sehen den Grund für den komplizierten Verlauf dieser Rk. bei dem TRAUBE-HANTZSCHSchen Verf. (vgl. W. TRAUBE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 25. 2472; 26. 610; HANTZSCH mit HOLL und STUER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 3430; 38. 1022; C. 92 II. 648; 93. I. 825; 1901. II. 1158; 1905. I. 1095), bei welchem NH_3 in verd. SO_2Cl_2 eingeleitet wird in der weiteren Einw. des anfangs im Überschuß vorhandenen Sulfurylchlorids auf primär entstehendes Sulfamid nach: $\text{NH}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH}_2 + \text{Cl} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{Cl} = \text{NH}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{Cl} + \text{HCl}$, welches Chlorid dann durch NH_3 amidiert und in Iminosulfamid, $\text{NH}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH}_2$, übergeführt werden muß. Nun kann wieder SO_2Cl_2 einwirken, und es können noch längere Ketten und auch Ringe (Trisulfimid!) entstehen. Läßt man aber umgekehrt Sulfurylchlorid auf stets im Überschuß vorhandenes Ammoniak einwirken, so verläuft die Rk. anders, das gallertartige Prod. fehlt, und es entstehen primär nicht oder nur wenig Sulfamid und Sulfimid oder Sulfomelid, sondern ausschließlich Prodd., welche erst sekundär durch Spaltung Sulfamid liefern. Das überwiegend entstehende Prod. ist Iminosulfamid, nach:

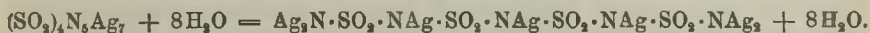


Unter abgeänderten Versuchsbedingungen scheint weitere Verkettung einzutreten; bevorzugt scheint die Kette $\text{NH}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH}_2$ zu sein.

Die Prodd. sind amorph und wurden in Form ihrer Silbersalze isoliert. Aus diesen Ketten entsteht erst sekundär durch Verseifung Sulfamid, wobei sich viel Aminosulfosäure, $\text{NH}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{OH}$, bildet. Iminosulfamid ist in k., saurer Lösung nicht so unbeständig, wie HANTZSCH und STUER angeben. Es ist sicher eine dreibasische S. und gibt leicht ein Trisilbersalz. Von dem HANTZSCHSchen Mono-silbersalz erhielten die Vff. ein schön kristallisiertes Pyridinadditionsprod., $\text{NH}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NAg} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$. In der Verb. $\text{NH}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH}_2$ lassen sich sämtliche H-Atome durch Ag ersetzen; auch ein saures Salz mit nur 6 Ag-Atomen erhielten die Vff. — Die Verbb. zeigen zuweilen enorm hohen, ganz unregelmäßigen Wassergehalt, von welchem (wie bei kolloidalen Metallhydroxyden) ein Teil selbst in geschlossenen Gefäßen u. bei niedriger Temp. abgegeben wird, die letzten Anteile beim Erhitzen nur schwierig und meist unter teilweiser Zers. des Rückstandes entweichen. Solche Zers. findet auch beim Kochen mit W. statt. Der Grad der Hydratisierung läßt sich nach dem Aussehen feststellen, je wasserhaltiger die Salze sind, um so weißer sind sie, je weniger W. sie enthalten, um so gelblicher sehen sie aus, was aber kein Zeichen von geringerer Reinheit ist. Die Ag-Salze verpuffen beim Erhitzen auf dem Platinblech schwach.

Versuche. Vgl. darüber zum Teil das Original. — Die Vff. trieben durch mit NH_3 -Gas gesättigtes Lg. einen kräftigen Strom von gut getrocknetem NH_3 durch und ließen durch einen Trichter unter Druck Sulfurylchlorid zutropfen, das mit dem 6 fachen Vol. Lg. verd. war. Das Zuleitungsrohr hatte einen T-förmigen Ansatz, durch welchen ein Glasschieber führt, mit welchem man das sich leicht verstopfende Zuleitungsrohr reinigen kann. Der Kolben stand in Eis und war mit Rückflußkühler versehen. Die (zweite) Hauptfällung des Silberniederschlags bildete ein amorphes, weißes, wenig lichtempfindliches Pulver, war ll. in HNO_3 u. in NH_3 , wl. in Pyridin, all. in Pyridinnitrat enthaltendem Pyridin, l. in einer h. Lsg. von AgNO_3 und hatte die Zus. $(\text{SO}_2)_4\text{N}_6\text{Ag}_6\text{H} + 11\text{H}_2\text{O}$; sie spaltete bei der Dest. mit

rauchender HCl bei $170^{\circ} \frac{3}{5}$ des N ab. Bei der fraktionierten Umkrystallisation aus der Mutterlauge entstand unter Verlust von viel Krystallwasser eine fast citronengelbe, sandige, deutlich krystallinische, glänzende Verb. $(\text{SO}_2)_4\text{N}_2\text{Ag}_6\text{H} + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Die Analyse steht mit den Formeln $\text{Ag}_3\text{N}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{NAg}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{NAg}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{NAg}_3 + 11\text{H}_2\text{O}$, bezw. $\text{N}(\text{SO}_2\cdot\text{NAg}_3)_2\cdot\text{SO}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{NAg}_3 + 11\text{H}_2\text{O}$ in Einklang. — *Aminosulfosäure*, $\text{NH}_2\cdot\text{SO}_3\text{H}$, wird durch Behandeln mit sd. KOH im WAGNER-KNOOPschen App. auch im Laufe von Tagen so gut wie nicht zers. — Eine dritte Fällung entsprach der Formel eines Salzes, in welchem alle H-Atome durch Ag ersetzt sind:



Die erste Fällung, ein weißes, wenig lichtempfindliches, amorphes Pulver, das wl. ist in h. W., hatte die Zus.: $(\text{SO}_2)_3\text{N}_2\text{Ag}_5\text{H}_3 + 5\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, und läßt sich deuten als äquimolekulares Gemisch von Sulfamid- und Iminosulfamidsilber, $\text{NH}_2\cdot\text{SO}_2\cdot\text{NAg}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{NH}_2 + \text{SO}_2(\text{NHAg})_2 + 5\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, gezwungener als Ammoniumsilbersalz $\text{AgHN}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{NAg}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{NAg}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{NH}(\text{NH}_4) + 5\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. — Bei langsamerem Eintropfen des Sulfurylchlorids und einem verstärkten NH_3 -Strom entstand der Hauptsache nach Iminosulfamid. Je mehr NH_3 zugesetzt war, um so stärker Ag-haltig waren die Ketten.

Die Ag-Salze geben mit Jodalkylen AgJ und angenehm riechende Verb., mit KJ u. wenig W. K_2CO_3 u. iminodisulfosaures Kalium, NK: $(\text{SO}_2\text{K})_2$. Aus der ersten Fällung entstanden in konz. Pyridinnitratlg. scheinbar rhombische Krystalle der Zus. $\text{N}(\text{Ag}(\text{SO}_2\cdot\text{NH}_4))_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{N}$; verpufft auf dem Platinblech unter Lichterscheinung und Zurücklassung von Ag; sintert bei 98° und zers. sich bei höherer Temp. unter Gasentw.; ll. in W.; l. in Methylalkohol. In der Mutterlauge findet sich *Silbernitratpyridin*, $\text{AgNO}_3\cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$; weiche, leicht zerreibliche Nadeln von campherähnlichem Glanz aus ziemlich konz. Legg. bei niedriger Temp., F. unscharf $63\text{--}65^{\circ}$.

Bei der HANTZSCHschen Sulfamid darst. fand sich in der Mutterlauge der Fällung des Rohsulfamidsilbers mit NH_3 eine rein weiße Verb. $(\text{SO}_2)_4\text{N}_2\text{Ag}_6\text{H}_3 + 4\text{H}_2\text{O} = (\text{NH}_4)(\text{Ag})\text{N}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{NAg}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{NAg}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{N}(\text{Ag})(\text{NH}_4) + 4\text{H}_2\text{O}$, oder: $2\text{SO}_2(\text{NHAg})_2 + \text{NH}_2\cdot\text{SO}_2\cdot\text{NAg}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{NH}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ vor. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3833—49. 23/10. [4/10.] Anorg. Lab. d. Univ. Bern.)

BLOCH.

Walter P. White, *Spezifische Wärmekapazität von Silicaten und Platin*. Für spezifische Wärmebest. bei Silicaten aufwärts bis zu 1500° erwies sich die Methode am besten, bei der man die erhitzte Substanz samt dem Tiegel aus dem Ofen in das Calorimeter fallen läßt. Der in der Ungleichmäßigkeit der Ofentemp. liegende Fehler läßt sich durch geeignete Konstruktion des Ofens verringern (s. das Original). Ebenso fällt der Fehler nicht ins Gewicht, der durch das Überführen aus dem Ofen in das Calorimeter entsteht, besonders wenn die benötigte Zeit durch eine elektrische Methode abgekürzt wird, und man sich über die Fehlergröße durch Bestst. mit dem leeren Tiegel vergewissert. Zum Ablesen der Tempp. dienen nur Thermolemente. Das Calorimeter wird vollständig mit W. umgeben, und eine ungewöhnlich starke Temperatursteigerung (bisweilen 23°) ist für die Genauigkeit der Bestst. von Vorteil. Da sich die spezifische Wärmekapazität mit der Temp. ändert und für Temperaturintervalle bestimmt wird, erhält man nur mittlere Werte, welche unter Berücksichtigung der Fehlerquellen bis auf weniger als 0,5% richtig sind, während die daraus ermittelten wahren Wärmekapazitäten minder genau sind. Bei den Silicaten nimmt die spezifische Wärme bis zu 700° beträchtlich zu, bei höheren Tempp. aber tritt eine Neigung zur Abnahme hervor. Mathematische und diagrammatische Ableitungen siehe im Original. Die beigegebenen Versuchsreihen erstrecken sich auf Platin, Wollastonit, Pseudowollastonit, Orthoklas, Diopsid,

Quarz, Quarzglas und weiches Rohrglas. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 28. 334—46. Oktober. CARNEGIE Institution. Washington.) ETZOLD.

Kurt Arndt und Willi Loewenstein, Über Lösungen von Kalk und Kieselsäure in geschmolzenem Chlorcalcium. ARNDT hatte früher beobachtet (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 427; C. 1907. I. 696), daß geschmolzenes Calciumchlorid sowohl Calciumoxyd wie Kieselsäure zu lösen vermag. Zur quantitativen Unters. dieser Löslichkeit wurde Calciumchlorid in einem elektrischen Ofen geschmolzen u. kleine Mengen von Calciumoxyd oder Kieselsäure unter ständigem Rühren zugegeben. Einige Zeit später wurden Proben der fl. Schmelze mit einem geeigneten Löffel entnommen, gewogen und analysiert. Es ergab sich, daß sich in 100 g Calciumchlorid zwischen 862—942° konstant etwa 16,2 g CaO auflösen können. Die Löslichkeit der Kieselsäure wächst dagegen mit steigender Temp., nämlich von 2,5% bei 800° bis auf 7,6% bei 950°. Aus diesen Zahlen berechnet sich die Lösungswärme zu —19225 cal. Die Kieselsäure treibt bei der Auflösung Chlor aus der Schmelze heraus, nämlich unter Mitwirkung von Sauerstoff, z. B. nach der Reaktionsgleichung: $\text{SiO}_2 + \text{CaCl}_2 + \text{O} = \text{CaSiO}_3 + \text{Cl}_2$. Die analytische Unters. der Schmelze auf CaO u. SiO_2 ergab jedoch, daß sich nicht das Metasilicat, sondern das Orthosilicat, Ca_2SiO_4 , bildet.

Es wurden ferner die Dichten und die Leitfähigkeiten der Schmelzen bestimmt und zwar nach der Methode von BRUNNER (Ztschr. f. anorg. Ch. 38. 350; C. 1904. I. 704) und ARNDT (Ztschr. f. Elektrochem. 12. 337; C. 1906. I. 1816). Die Leitfähigkeitsmessungen lassen darauf schließen, daß Calciumsilicat und Calciumoxyd die Leitfähigkeit des Calciumchlorids unabhängig voneinander und proportional ihrer Konzentration erniedrigen. Durch Extrapolation wird die Leitfähigkeit des reinen Calciumchlorids um 5% höher, als früher angegeben, gefunden. Die Auflösung von Calciumchlorid u. Calciumsilicat erhöht die Dichte des Calciumchlorids. (Ztschr. f. Elektrochem. 15. 784—90. 15/10. [26/8.] Elektrochem. Lab. Techn. Hochschule Charlottenburg.) SACKUR.

E. S. Shepherd und G. A. Rankin, Die binären Systeme von Tonerde mit Kieselsäure, Kalk und Magnesia. Wegen der Arbeitsmethoden muß auf das Original verwiesen werden, als Resultate wird folgendes angeführt: 1. Zwischen Tonerde und Kieselsäure ist im Kontakt mit der Schmelze nur die Verb. Al_2SiO_5 stabil. Es ist das der Sillimanit, in den die beiden anderen Mineralien Andalusit und Cyanit bei mehr als 1300° allmählich übergehen. — 2. Kalk und Tonerde bilden 4 Verbb., nämlich $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ (F. 1387°), $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (F. 1587°), $3\text{CaO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$. — 3. $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ und $3\text{CaO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ haben keinen festen F., die erstere Verb. ist bei etwa 1550° vollständig geschmolzen, die letztere bei etwa 1725°. — 4. Die beiden Verbb. $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ und $3\text{CaO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ haben je eine nicht stabile Modifikation, während $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ — und wahrscheinlich auch $3\text{CaO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ — beim F. nicht stabil sind. — 5. Wahrscheinlich kommt von allen diesen Aluminaten nur $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ im Portlandzement vor. — 6. Magnesia und Tonerde gehen die Verbindung $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ein. — 7. Das System $\text{MgO} - \text{CaO}$ ist wegen der Höhe der zu erzielenden Temp. der Unters. wenig zugänglich, augenscheinlich bilden sie keine Verb., auch kaum eine feste Leg., sondern krystallisieren nebeneinander aus.

Die optischen Eigenschaften der dargestellten Verbb. wurden von Fred. Eugene Wright studiert. Vom Calciumoxyd wurden keine Krystalle dargestellt, es ergab sich aber, daß die gewöhnlichen mikroskopischen Kryställchen bei 1400°, also mindestens 1000° unter ihrem F. plötzlich wachsen und Dimensionen von 0,01 bis 0,02 mm erreichen. — Verb. $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ wurde nie vollkommen homogen erhalten, sie bildet isotrope, farblose, glasglänzende Körner mit muscheligen Bruch, ohne

Spaltbarkeit u. mit Härte 6. — Verb. $5CaO \cdot 3Al_2O_3$, glasglänzend, mit muscheligen Bruch, Härte 5, isotrop, gehört dem regulären System an. — Die labile Verb. $5CaO \cdot 3Al_2O_3$ bildet glasglänzende, faserige bis prismatische, schwierig zu untersuchende, rhombische, schwach doppeltbrechende Krystalle mit Härte 5. — Verb. $CaO \cdot Al_2O_3$ ist auf Grund des optischen Verhaltens wahrscheinlich monoklin, glasglänzend, hat Härte 6,5 und bildet meist Zwillinge mit Andeutung von faseriger oder säuliger Ausbildung. — Verb. $3CaO \cdot 5Al_2O_3$ bildet runde Körner von entweder tetragonaler oder hexagonaler Symmetrie, besitzt Glasglanz und Härte 5. — Die labile Verb. $3CaO \cdot 5Al_2O_3$ bildet glasglänzende, wahrscheinlich rhombische Säulen mit prismatischer Spaltbarkeit und Härte 5,5–6. — *Aluminiumoxyd*, der *künstliche Korund* wurde nur in kleinen, gerundeten Körnern erhalten, welche Härte 9 und die optischen Eigenschaften des natürlichen Minerals besaßen. — *Siliciumoxyd* kommt augenscheinlich in 6 Phasen vor, nämlich als α -Quarz, β -Quarz, α -Tridymit, β -Tridymit, α -Cristobalit u. β -Cristobalit. Wurden reine SiO_2 -Schmelzen zu Krystallaggregaten abgekühlt, so besaßen dieselben den Brechungsindex 1,484 waren also Cristobalit (vgl. MALLARD, Bull. Soc. franç. Minéral. 13. 169), bezüglich der übrigen Phasen sei auf das Referat einer früheren Arbeit (S. 553) verwiesen. — Beim *Sillimanit* wurden die Brechungsindices stets merklich niedriger gefunden als beim natürlichen Mineral, auch schien zwischen den Fasern stets Glas zu sein. *Magnesiumoxyd* (*künstlicher Periklas*) wurde aus Schmelzen von Magnesiumchlorid u. Kieselsäure in besseren Oktaedern erhalten als aus der reinen Schmelze. Härte etwas über 6. — *Künstlicher Spinell*, $MgO \cdot Al_2O_3$, bildete sich aus der reinen Schmelze in kleinen, guten Krystallen. Härte über 8. Mitunter zu beobachtende Erniedrigung des Refraktionsindex scheint auf die Existenz fester Lsgg. zwischen beiden Komponenten hinzudeuten. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 28. 293 bis 333. Oktober. Washington. Carnegie Institution.) ETZOLD.

Otto Hahn und Lise Meitner, *Nachweis der komplexen Natur von Radium C*. Die β -Strahlen des Ra C haben einen Absorptionskoeffizienten von etwa $\lambda = 77 \text{ cm}^{-1}$. Um möglichst reines Ra C darzustellen, wird aus der schwach sauren Lsg. des aktiven Nd. das Ra B mit $BaSO_4$ ausgefällt und das Filtrat mit Tierkohle behandelt. Bestimmt man die Absorption (mit 0,045 mm dicken Al-Folien), so findet man eine deutliche Abweichung vom exponentiellen Verlauf, was auf die Komplexität des Ra C deutet, wie auch schon frühere Forscher aus anderen Gründen vermutet haben. Das Ra C scheint einen sehr schnell zerfallenden Körper zu enthalten, der mit den langsam wirkenden chemischen Methoden nicht zu fassen ist. Die Rückstoßmethode (Verh. Dtsch. Phys. Ges. 11. 55; C. 1909. I. 984) leistet bessere Dienste. Die Vf. arbeiten anfangs mit der Emanation von ca. 150 mg $RaBr_2$. Das innen versilberte Induktionsgefäß wird positiv, der zu induzierende Draht negativ geladen. Das Gefäß wird, um Verlusten möglichst vorzubeugen, beim Herausnehmen des Drahtes in fl. Luft getaucht. Der Draht wird in einem schnell evakuierten Gefäß auf eine positiv geladene Metallplatte gelegt, während die zu untersuchende Substanz auf der negativ geladenen Nickelelektrode aufgefangen wird. Der Abfall der dort aufgesammelten Aktivität ist bei schnellem Arbeiten anfangs sehr rasch, nach wenigen Minuten wird der Abfall langsam und konstant. Arbeitet man bei gewöhnlichem Druck, so sind die Wrkkg. geringer, aber man kann die Messungen rascher nach Unterbrechung der Exposition beginnen.

Zieht man von den gemessenen Werten der Aktivität den schließlichen logarithmischen Abfall von Ra C ab, so bleibt bei allen Kurven ein sehr rascher Abfall übrig, der zwischen 1 und 2,5 Min. liegt. Vielleicht sind zwei schnell zerfallende Prodd. vorhanden, da man bei raschem Arbeiten einen steileren Abfall erhält.

Dann mußte das eine Prod. eine Lebensdauer von wenigen Sekunden haben. Das bisherige Ra C mit der Periode von 19 Minuten wird Ra C₁ genannt, das schnell zerfallende Ra C₂. Vielleicht sendet Ra C₁ die weichere der beiden β -Strahlengruppen aus, während sich die schnelleren β -Strahlen und die α -Strahlen auf je eines der nachfolgenden rascher zerfallenden Prodd. verteilen. (Physikal. Ztschr. 10. 697—703. 15/10. [20/9.] Berlin. Chem. Inst.) W. A. ROTH-Greifswald.

Ernesto Pannain, *Über die Löslichkeit von Silber und seinen Legierungen in Säuremischungen* (vgl. S. 239 und 900). Die Verss. bestätigten, daß reines Silber in verd. H₂SO₄ unl. ist, und daß eine Legierung von Silber und Kupfer, die $\frac{1}{6}$ dieses Metalls enthält, sich analog verhält. Reine sd. H₂SO₄ löst Silber nur mit einer Konzentration von 60° Bé.; aber bei Ggw. von Verunreinigungen wird dieses Metall auch von verd. SS. angegriffen. Vf. folgert aus seinen Verss., daß es sich bei der technischen Trennung des Silbers von Gold nicht empfiehlt, H₂SO₄ unter 60° Bé. anzuwenden, weil erst bei dieser Konzentration ein Angriff stattfindet, der aber durch gleichzeitige Ggw. von HNO₃ erleichtert wird. Die Anwendung eines Gemisches dieser beiden SS. empfiehlt sich, da sich dann das Silber bei niedrigerer Temp. löst. Die zur Lsg. von Silber erforderliche Menge Salpetersäure ist bei Ggw. von H₂SO₄ nur die Hälfte von der, die zur Lsg. von Silber in reiner HNO₃ nötig ist. Bei Behandlung der Silberlegierungen mit verd. H₂SO₄, sowie bei der Darst. von Münzen u. dgl. oder bei der Scheidung des Silbers von unedlen Metallen überhaupt ist es erforderlich, die in der Handelsschwefelsäure und im W. gewöhnlich vorhandenen Verunreinigungen auszuschließen, wenn man den Angriff allein auf die unedlen Metalle beschränkt wissen will. (Gaz. chim. ital. 39. II. 234—39. 9/10. [März.] Rom. Chem. Lab. der K. Münze.) ROTH-Cöthen.

P. Oberhoffer, *Die Legierungen des Eisens*. Vf. diskutiert die bisherigen Arbeiten über die Zustandsdiagramme binärer u. ternärer Legierungen des Eisens. — Die B. der sogen. „ghost-lines“ (*Härteadern*) in stark phosphorhaltigen Stählen beruht darauf, daß die feste Lsg. von Fe₃P im Eisen bei der Abkühlung im Gegensatz zum Zementit erhalten bleibt. (Metallurgie 6. 612—18. 8/10. Aachen. Eisenhüttenmänn. Inst. d. Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

Organische Chemie.

H. Palomaa, *Studien über ätherartige Verbindungen*. I. Mitteilung: *Ätheralkohole (alkoxylierte Alkohole) vom Typus R·O·CH₂·CH₂·OH*. In seiner Dissertation (Helsingfors, 1908) hat Vf. gezeigt, daß der gegenseitige Abstand des Äthersauerstoffs und anderer Atome, bezw. Atomgruppen im Molekül auf die Reaktionsfähigkeit der letzteren von großem Einfluß ist, und daß die alkoxylierten Alkohole, SS. und Ester vielfacher synthetischer Verwendung fähig sind. Er beschreibt nunmehr in Ergänzung einer früheren Arbeit (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 3299; C. 1902. II. 1245) die folgenden *Derivate des Äthylenglykols*. — Die *Darst. der Na-Verb.* gelingt am besten in k. Toluol oder Xylol mittels metall. Na nach der vom Vf. genau mitgeteilten Vorschrift, wobei man schließlich im H-Strom auf 140° erhitzt, um die letzten Spuren der KW-stoffe zu entfernen; man erhält das Na-Glykolat dann als halbfeste, kristallinische, gelbliche M., die man durch allmähliches Zufügen von Alkyljodiden oder -bromiden in die Monoalkyläther verwandeln kann.

Äthylenglykolmonomethyläther (Methoxyl-2-äthanol-1), CH₃·O·CH₂·CH₂·OH. Nach unreinem Methylalkohol oder sog. Acetonöl riechende, leichtbewegliche Fl.; Kp._{767.5} 124,9°; mischbar mit W., Ä., Bzl.; D.₁₆¹⁶ 0,96928. — Ließ sich durch Be-

handeln mit Acylchloriden bei Ggw. von Pyridin in die folgenden Ester verwandeln: *Acetat* (*Essigsäure- β -methoxyäthylester*), $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, Kp. 144,5 bis 145°. — *Propionat*, $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_2$. In w. W. zll. Fl. von angenehmem, obstähnlichem Geruch; Kp._{741,3} 159,38—159,56°; D.₁₅¹⁵ 0,9867. — *Butyrat*, $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$. Angenehm riechende, in w. wl. Fl.; Kp._{767,8} 177,4—177,5°; D.₁₅¹⁵ 0,9645. — *Benzoat*, $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. In w. wl. Fl. von angenehmem Geruch; Kp.₇₆₀ 254—256°; D.₁₅¹⁵ 1,1067. — Der aus Na-Glykolat u. Äthylbromid ebenfalls zu 90% der Theorie erhaltene *Äthylenglykolmonoäthyläther* (*Äthoxyl-2-äthanol-1*), $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$, hat den Kp._{748,8} 134,7—134,9° und die D.₁₅¹⁵ 0,93535; nur bei Anwendung ungenügender Mengen Glykol treten gleichzeitig kleine Quantitäten des bei 123—124° sd. *Äthylenglykoldiäthyläthers*, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, auf. — *Äthylenglykolmono-propyläther* (*Propyloxyl-2-äthanol-1*), $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$. Bei der Darst. dieser Verb. aus Na-Glykolat u. Propyljodid entweichen reichliche Mengen eines mit rauchender Flamme brennenden Gases (*Propylen?*); der Ester ist eine nach Rüben riechende Fl. vom Kp._{758,4} 150,1—150,3°; D.₁₅¹⁵ 0,91432. — Der aus Na-Glykolat und Allylbromid in fast theoretischer Ausbeute gewonnene *Äthylenglykolmonoallyläther* (*Propen- Δ^2 -yl-oxyl-2-äthanol-1*), $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$, stellt eine leichtbewegliche, mit W. in jedem Verhältnis mischbare Fl. von pilzähnlichem Geruch dar; Kp._{766,4} 158,8 bis 159°; D.₁₅¹⁵ 0,96095. — Die *Acylderivate dieser drei Glykoläther* sind — mit Ausnahme des Allylderivats — unter Atmosphärendruck unzers. sd. Fl.; sie sollen, ebenso wie die isomeren Ester der Alkyloxysäuren, auf ihre Verseifungsgeschwindigkeit, sowie ihre baktericide u. pharmakodynamische Wrkg. untersucht werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3873—78. 23/10. [7/10.] Helsingfors. Chem. Lab. der Univ.)

STELZNER.

Ad. Grün und A. von Skopnik, *Synthese der dreifach gemischten Glyceride.*

(3. Mitteilung über die *Synthese der Fette*.) Da bisher nur die künstliche Darst. der zweifach gemischten Glyceride, $\text{C}_3\text{H}_5(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{R})(\text{O} \cdot \text{COR}')_2$, ausgeführt war, andererseits aber auch *Triglyceride mit drei verschiedenen Säureradikalen* in den natürlichen Fetten nachgewiesen worden sind, haben Vf. eine Synthese der Verb. vom Typus $\text{C}_3\text{H}_5(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{R})(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{R}')(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{R}'')$ ausgearbeitet. Sie gingen hierbei vom *Glycerin- α -chlorhydrin*, $\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Cl}$, aus u. ersetzten in diesem nacheinander die primäre OH-Gruppe, dann das Halogen und schließlich auch das sekundäre Hydroxyl durch miteinander nicht identische Säurereste. Das mit Laurinsäurechlorid erhaltene α -Lauro- α' -chlorhydrin, $\text{C}_{11}\text{H}_{23} \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Cl}$, ergab beim Austausch des Cl gegen OH das α -Monolaurin, $\text{C}_{11}\text{H}_{23} \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$, das von dem schon bekannten β -Monolaurin, $(\text{HO} \cdot \text{CH}_2)_2\text{CH} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_{11}\text{H}_{23}$, durch die tiefere Lage des F. u. die Unfähigkeit, mit Phenylisocyanat ein Urethan zu bilden, unterschieden ist. (Auch bei sorgfältigstem Ausschluß von Feuchtigkeit wurde immer *N,N'*-Diphenylharnstoff erhalten, was vielleicht durch eine H_2O -Abspaltung aus den benachbarten HO-Gruppen zu erklären ist.) Mit Thionylchlorid reagiert das α -Monolaurin im Gegensatz zur β -Verb. nur unvollkommen, doch konnte schließlich das gesuchte Lauro- α,β -dichlorhydrin, $\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_{11}\text{H}_{23}$, mittels PCl_5 erhalten werden; das nach Abspaltung des Laurinsäurerestes erhaltene Dichlorhydrin war von der α,α -Verb. verschieden, ließ sich aber andererseits nicht als die α,β -Verb. identifizieren, da es sich bei der Dest. auch in hohem Vakuum zers. — Die eigentliche Triglyceridsynthese gelang ohne Schwierigkeit durch Umsetzen des α -Laurochlorhydrins mit myristinsäurem Kalium und Behandeln des so erhaltenen α -Lauro- α' -myristins, $\text{C}_{11}\text{H}_{23} \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_{13}\text{H}_{27}$, mit Stearinsäurechlorid, wobei das α -Lauro- β -stearo- α' -myristin, $\text{C}_{11}\text{H}_{23} \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_{17}\text{H}_{35}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_{13}\text{H}_{27}$, resultierte. — Wie von der Theorie verlangt, existieren die dreifach gemischten Triglyceride in drei iso-

meren Formen, die Vff. durch Variierung in der Reihenfolge der eingeführten Acyle herstellen konnten. Die Isomeren zeigten in ihren Eigenschaften weitgehende Übereinstimmung, unterschieden sich aber durch die FF. u. z. T. auch durch das Krystallisationsvermögen; die FF. der Gemische lagen immer zwischen denen der einzelnen Komponenten, wie dies auch bei den meisten isomeren Paaren von zweifach gemischten Triglyceriden zu beobachten ist. — Die *Synthese der Fette* halten Vff. durch ihre sehr umfassender Anwendung fähige Methode für im Prinzip gelöst; da man aber bereits Anzeiger dafür aufgefunden hat, daß in manchen natürlichen Fetten *optischaktive Glyceride* vorkommen, so sollen die Synthesen auch mit aktivem Chlorhydrin wiederholt, sowie Spaltungsverss. ausgeführt werden.

Das *Glycerin- α -chlorhydrin* (Kp.₁₈ 130—131°) reagiert mit *Laurinsäurechlorid* bereits bei nur leichtem Anwärmen; das *α -Lauro- α' -chlorhydrin*, C₁₅H₂₉O₃Cl, ist ein bei Zimmertemperatur leichtfl., gelbliches Öl, das sich aus tiefsd. Lg. bei etwa —10° in Kryställchen abscheidet, welche das Lösungsmittel erst bei 80° vollständig abgeben. — Bei 10-stdg. Kochen mit PCl₅ in CCl₄ ging es in *α' -Lauro- α - β -dichlorhydrin*, C₁₅H₂₉O₃Cl₂, über, eine hellgelbe, ziemlich leicht bewegliche, in Ä. u. Lg. ll. Fl. — Das bei der Verseifung mit alkoh. Kali erhaltene *Glycerin- α - β -dichlorhydrin* ging unter 12 mm Druck bei 170°, unter 2 mm Druck bei 125—150° unter Zers. über, während das *α , α' -Dichlorhydrin* unter den gleichen Drucken bei 68 bis 69°, bezw. 47° unzers. sd. — Das *α -Monolaurin*, C₁₈H₃₆O₄, wurde durch 9-stdg. Erwärmen eines mit Quarzsand verriebenen Breis von Lauro- α -chlorhydrin und Ag-Nitrit im H-Strom auf 120° (Verf. von GRÜN u. THEIMER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1792; C. 1907. I. 1779) dargestellt; Blättchen aus Ä. + Lg., ll. in Ä., w. Lg., schwerer in A.; die Krystalle schm. bei 52°, während der wieder erstarrte Schmelzfluß schon bei 40—41° fl. wird. — Das *β -Monolaurin* aus *β -Lauro- α , α' -dichlorhydrin* hat den F. 58,5°; mit Phenylisocyanat liefert es bei 110—120° das *Urethan*, HO·CH₂·CH(O·CO·C₁₁H₂₃)·CH₂·O·CO·NH·C₆H₅; Krystalle aus eiskaltem Lg.; F. 73—74°; ll. in A., Ä., Bzl., wl. in Lg. — *α -Lauro- α' -myristin*, C₂₉H₅₈O₆, aus *α -Lauro- α' -chlorhydrin* und K-Myristinat bei 140° im H-Strom; sehr kleine Krystalle aus Lg.-Ä. von weniger als 0°; ll. in allen Fettlösungsmitteln; F. 40—42°, nach dem Wiedererstarren 34—35°. — Durch 1-stdg. Erwärmen von *α -Lauro- α' -myristin* mit Stearinsäurechlorid erhält man das *α -Lauro- β -stearo- α' -myristin*, C₄₇H₉₀O₆, das sich in sehr weichen Kryställchen ausscheidet, wenn man die trockene Ä.-Lsg. mit A. bis zur Trübung vermischt und den Ä. dann bei höchstens 0° über H₂SO₄ verdunsten läßt. Es schm. bei 37—38°, resp. nach dem Wiedererstarren bei 35°; all. in Ä., Lg., Chlf., CS₂, fast unl. in A. — *α -Stearo- α' -chlorhydrin*, Cl·CH₂·CH(OH)·CH₂·O·CO·C₁₇H₃₅, aus *α -Chlorhydrin* und Stearinsäurechlorid; körnige Krystalle aus Ä.-Lg.; F. 48—49°, nach dem Wiedererstarren bei 39—40°; ll. in w. Lg., Bzl., Ä. — *α -Stearo- α' -laurin*, C₁₇H₃₅·CO·O·CH₂·CH(OH)·CH₂·O·CO·C₁₁H₂₃, aus *α -Stearo- α' -chlorhydrin* u. K-Laurinat durch 10-stdg. Erhitzen im H-Strom auf 120° dargestellt; dichte, körnige Krystalle aus k. Ä.-Lg.; F. 52—53°, nach dem Wiedererstarren bei 45°; ll. in Bzl., Chlf., Ä. — *α -Stearo- β -myristo- α' -laurin*, C₁₇H₃₅·CO·O·CH₂·CH(O·CO·C₁₃H₂₇)·CH₂·O·CO·C₁₁H₂₃, aus dem Stearolaurin und Myristinsäurechlorid durch 1-stdg. Erhitzen auf 100° erhältlich; mattweiße, weiche Krystallkörner aus Ä. + Lg. in der Kältemischung; von gleicher Löslichkeit wie das Isomere; F. 48—49°, nach dem Erstarren bei 44—45°, nach längerem Lagern 46°. — Stearochlorhydrin liefert bei 10-stdg. Erhitzen mit K-Myristinat im H-Strom auf 140° das *α -Stearo- α' -myristin*, C₁₇H₃₅·CO·O·CH₂·CH(OH)·CH₂·O·CO·C₁₃H₂₇, in guter Ausbeute; körnige Krystalle aus Ä.-Lg. mit der für Diglyceride charakteristischen Löslichkeit, die bei 47° erweichen u. bei 52—53° schm., während die wieder erstarrte Schmelze den F. 44° zeigt. — Gab mit Laurinsäurechlorid bei 3-stdg. Erwärmen auf 100° *α -Stearo- β -lauro- α' -myristin*, C₁₇H₃₅·CO·O·CH₂·CH(O·CO·C₁₁H₂₃).

$\text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_{17}\text{H}_{33}$, das auch nach oft wiederholtem Umlösen aus verschiedenen Gemischen von Solvenzien nur undeutliche, weiche und gelblichweiße Krystalle bildete; es schm., frisch umkrystallisiert, bei 42° , nach dem Wiedererstarren schon bei 32° ; in den meisten Mitteln ist es ll., in A., wie nahezu alle Triglyceride, fast unl.; die hartnäckig festgehaltenen Lösungsmittel gibt es erst bei 80° vollständig ab. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3750—59. 23/10. [4/10.] Zürich. Chem. Univ.-Lab.)

STELZNER.

Ad. Grün, Über einige Umwandlungen der Ricinolsäure. Nach CHONOWSKY (S. 1634) sollen die Hauptprodd. der *Einwirkung von Schwefelsäure auf Ricinolsäure* zwei isomere *Glycidsäuren* sein, denen etwas *Dioxystearinsäure* beigemischt ist; diese letztere konnte in drei Fraktionen mit den FF. $73-74^\circ$, $108-109^\circ$ und 115 bis 116° zerlegt werden. — CHONOWSKY hat übersehen, daß die gleiche Rk. schon mehrfach, und zwar mit von den seinigen stark abweichenden Ergebnissen, studiert worden ist; so hat u. a. Vf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 4400; C. 1907. I. 536) nachgewiesen, daß die früher für einheitlich gehaltene Dioxystearinsäure ein Gemenge ist, aus welchem er drei Verb.: eine aktive S. vom F. 90° und zwei inaktive Isomere mit den FF. $69,5$ und 108° isolieren konnte, während er damals das vierte noch mögliche Isomere nur in unreinem Zustande mit dem F. 120° erhalten hatte. Die letzterwähnte, sich in den schwerstlöslichen Fraktionen ansammelnde Dioxystearinsäure, $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{O}_4$, wurde jetzt durch wiederholtes Fraktionieren aus A. auf den F. 126° gebracht und stellte dann mattweiße, in Ä., Lg. und k. A. unl. Nadelchen dar, die sich bei längerem Erhitzen über den F. in eine sirupöse M. verwandeln. — Die bei 108° schm. S. hat CHONOWSKY ebenfalls erhalten; seine bei $73-74^\circ$ fl. werdende S. dürfte dagegen ein Gemisch der SS. vom F. $60,5$ u. 90° u. die bei $115-116^\circ$ schm. S. ein Gemisch der SS. vom F. 108 und 126° sein.

Bezüglich der *Konstitution der Dioxystearinsäuren* möchte Vf. eine Entscheidung noch nicht treffen; er hat früher die beiden tief schm. SS. als *9,12-Dioxyderivate* aufgefaßt, während CHONOWSKY die höher schm. Isomere als *10,12-Dioxy-stearinsäuren* anspricht. — Die *Dioxystearinsäurehydride*, die als wichtige Zwischenprodd. der Rk. gelten müssen, hat CHONOWSKY ganz übersehen, obwohl er unter fast genau gleichen Bedingungen, wie Vf. arbeitete. Bei der Aufarbeitung des Rohprod. erhält man die Dioxystearinsäuren nur zum kleinsten Teil als solche, und hauptsächlich anhydriert in Form *innerer Ester*, $\text{C}_{17}\text{H}_{33}(\text{OH})_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_{17}\text{H}_{33}(\text{OH}) \cdot \text{COOH}$, die nur durch längeres Erhitzen mit alkoh. Kali aufgespalten werden u. sich aus den freien SS. leicht wieder zurückbilden. Die „Glycidsäuren“ von CHONOWSKY dürften demnach entweder mit diesen Estersäuren identisch sein oder Gemische derselben mit den freien Dioxysäuren darstellen.

Die B. solcher esterartigen Anhydride ist eine typische Rk. der hochmolekularen Oxyssäuren; so anhydrisieren sich die *9,12-Dioxy-* und *9,10,12-Trioxystearinsäure* schon bei längerem Erhitzen über den F. (GRÜN, WETTERKAMP, S. 1422), u. noch leichter reagieren deren Schwefelsäureester, die schon beim Erwärmen in wss. Lsg. die H_2SO_4 quantitativ abspalten. Aus dem *Ricinolschwefelsäureester*, $\text{C}_{17}\text{H}_{33}(\text{O} \cdot \text{SO}_3\text{H}) \cdot \text{COOH}$ (GRÜN, WOLDENBERG, Journ. Americ. Chem. Soc. 31. 490; C. 1909. I. 1749) entsteht so erst der *Ricinolsäurericinolester*, $\text{C}_{17}\text{H}_{33}(\text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_{17}\text{H}_{32} \cdot \text{COOH}$, u. dann das *Ricinolsäurelactid*. — Bei dem Vers., die Ricinolsäure nach KASANSKY (Journ. f. prakt. Ch. [2] 62. 363; C. 1901. I. 18) zu acetylieren, erhielt Vf., als er die S. mit $\frac{1}{2}$ Tl. Acetanhydrid 8 Stdn. auf 130° erhitze, als Hauptprod. statt der Acetylricinolsäure das *Acetylderivat des Ricinolsäurericinolesters*, $\text{C}_{17}\text{H}_{33}(\text{O} \cdot \text{COCH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_{17}\text{H}_{32} \cdot \text{COOH}$. — Die durch intramolekulare Veresterung der Oxyssäuren entstehenden Kondensationsprodd. sind zähflüssige, nicht krystallisierende Öle; es erscheint daher möglich, daß jenes „dicke, klebrige Öl“, das CHONOWSKY bei dem Versuch erhielt, seine bei $73-74^\circ$ schm. Dioxystearinsäure zu acetylieren, nichts

anderes als ein Gemenge der vom Vf. auf anderem Wege dargestellten Dioxystearinsäureanhydride war. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3759—63. 23/10. [4/10.] Zürich. Chem. Univ.-Lab.)
STELZNER.

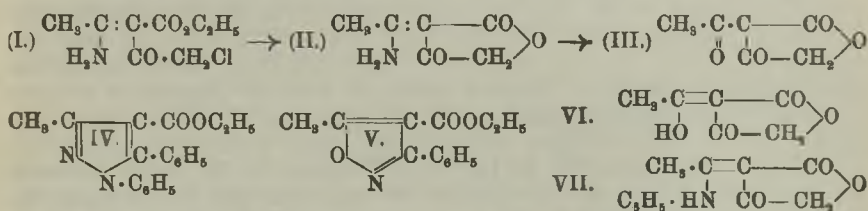
Wilhelm Steinkopf, Zur Kenntnis aliphatischer Nitrokörper. VI. Mitteilung. Über freie Nitroessigsäure. Wie der Vf. (S. 268) gezeigt hat, wird nitroessigsäures K bei der Einw. von sd. starker KOH auf Methazonsäure erhalten. Da diese S. ihrerseits durch Einw. von Alkalien auf Nitromethan gewonnen wird, so schien die Darstellung von nitroessigsäuren Salzen aus Nitromethan mittels starker Alkalien ohne Isolierung der Methazonsäure möglich. Methazonsäure ist bisher stets mit Hilfe von NaOH dargestellt worden. Es wurde daher die Darst. von nitroessigsäurem Na versucht, indem Nitromethan bei ca. 50° in überschüssige NaOH tropfenweise eingetragen und die erhaltene Lsg. zum Sieden erhitzt wird. Der beim Erkalten ausfallende weiße Körper muß nach seinen Rkk. als *nitroessigsäures Na* angesprochen werden. Auf analytischem Wege ließ sich dieser Nachweis nicht führen, da die Verb. im Vakuum bei Zimmertemp. nicht völlig wasserfrei erhalten wird, bei höherer Temp. sich aber langsam zers. Vollkommen glatt verlied dagegen die Darst. des nitroessigsäuren K aus Nitromethan und KOH. Aus den Salzen wird die freie Nitroessigsäure gewonnen, wenn man die Salze in Abwesenheit von W. zerlegt, indem man sie möglichst fein verteilt in trockenem Ä. suspendiert und mit trockenem HCl-Gas behandelt. Die *Nitroessigsäure* ist in trockenem Zustande eine beständige Verb., die sich aus Chlf. oder Bzl. umkrystallisieren läßt. Gegen Feuchtigkeit ist sie dagegen sehr unbeständig. Beim Lösen in W. wird sie bei Zimmertemp. langsam, beim Erwärmen rasch in CO₂ und Nitromethan gespalten. Mit primären Aminen, wie Anilin etc., gibt sie krystallinische, wenig beständige Salze.

Das *nitroessigsäure Na* wird als fester, weißer Körper erhalten, wenn man Nitromethan in NaOH (1:1) bei 45—50° einträgt und die erhaltene Lsg. zum Sieden erhitzt. — In analoger Weise wird mittels KOH das *nitroessigsäure K*, K₂·C₂H₃O₄N, dargestellt. — Die aus dem Na- oder K-Salze nach dem oben angegebenen Verf. gewonnene *Nitroessigsäure*, CH₃(NO₂)·CO₂H, wird aus Chlf. in Nadeln erhalten, schm. bei 87—89° unter Zers., ist all. in A., Ä. und W., ll. in h. Chlf., Bzl., Toluol und gibt mit starker KOH das K-Salz. — *Anilinsalz*, C₆H₅O₄N₂. Aus der S. und Anilin in Ä. Blättchen; ll. in W. und A., wl. in Bzl., swl. in Ä.; zers. sich beim Umkrystallisieren und längerem Aufbewahren. — *Phenylhydrazinsalz*, C₆H₅O₄N₂. Blättchen, F. 58° (Zers.). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3925—29. 23/10. [1/10.] Karlsruhe. Chem. Inst. der Techn. Hochschule.)
SCHMIDT.

E. Paternò und T. Benelli, Über einige Nitroderivate der Glycerinester. Vorläufige Mitteilung. Durch Einw. von alkoh. KOH auf Epichlorhydrin stellten Vf. die Dialkylester des Glycerins dar, die sie dann nitrierten. Zur Darst. des *Nitrodimethylesters* läßt man in ein Gemisch von 100 Tln. konz. H₂SO₄, 20 Tln. konz. HNO₃ und 30 Tln. trockenem KNO₃ den *Glycerindimethylester*, sehr bewegliche Fl. von angenehmem Geruch, Kp. 169°, unter fortwährendem Rühren und bei einer Temp. unter 15° tropfen und versetzt mit W. Völlig farblose Fl. neutraler Rk., CH₂(OCH₃)CH(ONO₂)CH₂(OCH₃), bei gegen —15° schm., Kp. 180°, leicht brennbar, aber nicht explosiv, l. in den organischen Solvenzien. Es erniedrigt den F. des Nitroglycerins; so schm. z. B. eine Probe *Nitroglycerin*, F. —18°, durch Zusatz von 2% der neuen Verb. bei —34°. Das Nitrodioxymethylglycerin gelatiniert sehr gut Nitrocellulose und gibt unter geeigneten Bedingungen ein gut walzbares Prod. Der *Glycerindiäthylester*, Kp. 190—191°, wird, zweckmäßig unter 0°, in der oben angegebenen Weise nitriert, wobei der *Nitrodiäthylester*, CH₂(OC₂H₅)CH(ONO₂)CH₂

(OC₂H₅), Kp. 168—170° unter Zers., erhalten wird; bei der Dest. dieses Nitroprod. ist Explosionsgefahr nicht ausgeschlossen; bei -75° wird der Ester teigig. (Gaz. chim. ital. 39. II. 312—14. 9/10.)
ROTH-Cöthen.

Erich Benary, *Über die Acetylierung des β-Aminocrotonsäureesters und verwandter Verbindungen.* Das verschiedenartige Verhalten des Malonesters u. Cyanessigesters gegen Chloracetylchlorid (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1079; 41. 2399; C. 1907. I. 1249; 1908. II. 857) veranlaßte den Vf., die Einw. dieses Säurechlorids auch auf β-Ketonsäureester und 1,3-Diketone zu untersuchen. Hierbei waren jedoch keine einheitlichen Prodd. zu erzielen, da die Carbonylderivate aus ihren Na-Verbb. größtenteils regeneriert wurden. In der Annahme, daß vielleicht die saure Natur der β-Ketonsäureester und Diketone schädlich wirkte, unterwarf Vf. deshalb die zugehörigen Ammoniak- und Aminderivate der gleichen Rk.; die Umsetzung verlief aber auch bei diesen nur dann glatt, wenn in stark gekühltem Ä. unter Zusatz von Pyridin gearbeitet wurde. Der β-Aminocrotonsäureester, CH₃·C(NH₂):CH·CO₂C₂H₅, lieferte dann ein C-Chloracetylderivat (I), das beim Erhitzen Äthylchlorid abspaltete u. eine neutrale Verb. C₆H₇O₂N (II.) ergab, aus welcher mit k. NaOH die α-Acetyltetronsäure (III.) gewonnen wurde:



Analoge C-Chloracetyl-derivate, über welche später berichtet werden soll, entstanden auch aus dem β-Anilincrotonsäureester und dem Acetylacetonamin, CH₃·C(NH₂):CH·CO·CH₃. — Weiterhin wurde dann die Acetylierung derselben Verb. bei Ggw. von Pyridin studiert. COLLIE (LIEBIG'S Ann. 226 309) hat aus dem β-Aminocrotonsäureester und Acetanhydrid ein Derivat erhalten, welches er auch aus Acetamid u. Acetessigester darstellen konnte und demgemäß als die N-Acetylverb. CH₃·C(NH·COCH₃):CH·CO₂C₂H₅ auffaßte. Einen isomeren Körper, der sich in ersteren umwandeln ließ, gewann Vf. durch Behandeln des Aminosäureesters mit Acetylchlorid unter Zusatz von Pyridin; da die Prodd. keine identischen Schmelzen geben und auch die Rückverwandlung der beständigen in die labile Form nicht möglich war, kann nur chemische, nicht aber physikalische Isomerie wie beim β-Aminocrotonsäureester selbst (BERHEND, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 544; C. 99. I. 828; KNOEVENAGEL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 853; C. 99. I. 1023) vorliegen. — In gleicher Weise wurden dann auch zwei verschiedene Benzoylverb. dargestellt, von denen wiederum die eine leicht in die stabilere Modifikation zu verwandeln war, welch' letztere sich auch aus Acetessigester und Benzamid synthetisieren ließ; beide gaben bei der Spaltung mit HCl Benzamid, müssen also N-Benzoylderivate sein; dasselbe gilt für die Acetyl-derivate. — Acetyl- und Benzoylchlorid verhalten sich demnach in diesem Fall anders als das Chloracetylchlorid, das ein C-Acetyl-derivat und falls es im Überschuß angewendet wird, ein C,N-Bischloracetyl-derivat, CH₃·C(NH·COCH₂Cl):C(COCH₂Cl)·CO₂C₂H₅, entstehen läßt. — Da ein näherer Aufschluß über die Art der Isomerie bei den N-substituierten β-Aminosäureestern zu erwarten war, wurde auch der β-Methylaminocrotonsäureester acyliert; dieser gab nur je ein Acetyl- u. Benzoyl-derivat, die als C-Substitutionsprodd. erkannt wurden, da die Benzoylverb. bei der Spaltung mit SS. u. a. Benzoylacetone u. Acetophenone

und bei der Kondensation mit Phenylhydrazin den 1,5-Diphenyl-3-methylpyrazol-4-carbonsäureester (IV.) lieferte, der auch aus Benzoylacetestigester und Phenylhydrazin erhältlich war. Mit Hydroxylamin bildete sich entsprechend der α -Methyl- γ -phenylisoxazol- β -carbonsäureester (V.), und ganz ähnliche cyclische Verb. gab dann auch die Acetylverb., die mithin ebenfalls ein *C*-Substitutionsprod. sein muß. — Die *Isomerie bei den acylierten β -Aminocrotonsäureestern* läßt nach obigen Ergebnissen noch 3 Möglichkeiten offen: Es kann sich 1. um Strukturisomerie im Sinne der Formeln a) $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NH} \cdot \text{Ac}) : \text{CH} \cdot \text{CO}_2 \text{C}_6\text{H}_5$ und b) $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(: \text{N} \cdot \text{Ac}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \text{C}_6\text{H}_5$, 2. um Stereoisomerie des Kohlenstoffs (*cis*- und *trans*-Isomerie) und 3. um Stereoisomerie des Stickstoffs [*syn*- und *anti*-Form der Acylimide 1b)] handeln. Letzteres ist jedoch so gut wie ausgeschlossen, da aus beiden Isomeren mit PCl_5 das gleiche Imidechlorid hervorging. Für die stabile Modifikation beweist diese Rk. das Vorliegen einer Verb. der Formel 1a, für die labile bleibt die Konstitutionsfrage noch offen, da PCl_5 oft umlagernd wirkt.

Der α -Chloracetyl- β -aminocrotonsäureester (I.) wurde durch Eintropfen einer äther. Chloracetylchloridlg. in eine eisgekühlte, mit Pyridin versetzte, äth. Lsg. von β -Aminocrotonsäureester zu 75% der Theorie erhalten. Nadeln aus A.; F. 127 bis 128° unter Aufschäumen; ll. in Chlf., wl. in Ä., Bzl., A.; swl. in PAe., W. — Geht beim Kochen der äth. Lsg. mit Chloracetylchlorid in den *N*, α -Bichloracetyl- β -aminocrotonsäureester, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}) : \text{C}(\text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}) \cdot \text{COOC}_6\text{H}_5$, über; Nadeln aus A.; F. 78°; zl. in Ä., unl. in W.; liefert mit 2% ig. NaOH partiell das Monoacetylderivat zurück. — Letzteres spaltet bei 140–160° Äthylchlorid ab unter B. von α - α -Aminoäthylidentetronsäure (II.); Nadelchen aus W., die sich gegen 200° bräunen und bei 230–231° unter teilweiser Zers. schm.; ll. in h. W., swl. in A., Ä.; reduziert ammoniakalische Ag-Lsg. beim Erwärmen. — Mit NaOH entwickelt das Amid NH_3 , und aus der neutralisierten Fl. kann man dann mit Cu-Acetat das Cu-Salz von der *Enolform* (VI.) der α -Acetyltetronsäure als wl. hellblauen Nd. fällen, der sich zwischen 275–280° zers. und mit H_2S die freie S. liefert. Nadelchen aus wenig Holzgeist; F. 79,5–80,5°; ll. in A., Bzl., Chlf., zl. in W., swl. in Ä.; die wss. Lsg. färbt sich mit FeCl_3 gelbrot und gibt bei größerer Konzentration einen gleichgefärbten Nd. des Fe-Salzes; sie reagierte stark sauer und verhält sich gegen NaOH als einbasische S., enthält also ebenfalls die Enolform VI.; beim Kochen mit Anilin bildet sich das weiter unten beschriebene Anilid. — Der α -Chloracetyl- β -anilinocrotonsäuremethylester, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) : \text{C}(\text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}) \cdot \text{COOC}_6\text{H}_5$, entstand aus β -Anilinocrotonsäuremethylester und Chloracetylchlorid in Ä. bei Ggw. von Pyridin; sternförmig gruppierte, weiche Nadeln aus Holzgeist, F. 59–60°. — Erhitzt man die Verb. im Vakuum einige Zeit auf etwa 150°, so zerfällt sie in *Chloromethyl* und α -Acetyltetronsäureanilid (VII.); weiche Nadeln aus A.; F. 188–189°; swl. in organischen Solvenzien. — α -Chloracetyl-acetylacetonamin, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NH}_2) : \text{C}(\text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, aus Acetylacetonamin und Chloracetylchlorid + Pyridin in eisgekühltem Ä.; Spieße aus Holzgeist; F. 71°; ll. in Bzl., Chlf., zl. in Ä., A., swl. in PAe.

Die *isomeren Acetyl- und Benzoylderivate des β -Aminocrotonsäureesters* sind im folgenden als α - u. β -Verb. unterschieden. — α - β -Acetylaminocrotonsäureäthylester, $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}$, aus dem Aminosäureester und Acetylchlorid in gekühltem Ä. unter Zusatz von Pyridin dargestellt; prismatische Körnchen aus A. + W.; F. 109–110°; ll. in A., mäßig l. in Ä., wl. in PAe., unl. in W. Geht beim Kochen mit Acetanhydrid, sowie beim Dest. oder Lösen in Acetylchlorid in das COLLIESCHE β -Derivat vom F. 63° über; letzteres entsteht auch nach der Acetylierungsmethode des Vfs., so bald man überschüssiges Acetylchlorid anwendet. — α - β -Benzoylaminocrotonsäureäthylester, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}$, aus dem Aminoester und Benzoylchlorid in stark gekühltem Ä. bei Ggw. von Pyridin erhalten; vierseitige Plättchen aus A.; F. 95–96°;

zl. in A., Ä., unl. in W.; geht beim Erhitzen auf mehr als 200°, beim Verdunsten seiner Acetylchloridlag. und bei längerem Stehen der Eg.-Lsg. in die β -Verb. über, die sich auch reichlich in den Mutterlaugen von der Darst. der α -Verb. findet; bei kurzem Kochen mit verd. H_2SO_4 entstand *Benzamid*. — Das schon erwähnte β -Benzoylderivat, $CH_3 \cdot C(NH \cdot COC_6H_5) : CH \cdot COOC_6H_5$, entstand ferner bei 4-stdg. Erhitzen von Benzamid mit 2 Mol. Acetessigester und etwas $AlCl_3$ unter 20 mm Druck am Rückflußkühler; aus A. + W. derbe Krystalle von unregelmäßiger Struktur; F. 46—48°; ll. in organischen Solvenzien außer PAe.; die Spaltung mit H_2SO_4 führte ebenfalls zu Benzamid. — Mit PCl_5 lieferten beide Benzoylderivate das gleiche *Imidchlorid des β -Benzoylaminocrotonsäureesters*, $C_6H_5 \cdot C(Cl) : N \cdot C(CH_3) : CH \cdot COOC_6H_5$; Nadeln aus A.; F. 98—99°; ll. in Ä., Bzl., zl. in A., unl. in W.

Aus dem β -Methylaminocrotonsäureester und Acetylchlorid wurde in stark gekühlt \bar{A} . bei Ggw. von Pyridin der α -Acetyl- β -methylaminocrotonsäureester, $CH_3 \cdot C(NH \cdot CH_3) : C(COCH_3) \cdot COOC_6H_5$, gewonnen; Aggregate 4-seitiger Prismen aus PAe.; F. 54—55°; ll. in organischen Mitteln, außer PAe. — Lieferte mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lsg. den bei 68—70° schm. *3,5-Dimethyl-1-phenylpyrazol-4-carbonsäureester*, der bei der Verseifung mit alkoh. Kali die bei 197—198° schm. S. entstehen ließ. — Das Prod. aus Acetylmethylaminocrotonester und Hydroxylamin war ölig und gab bei der Verseifung die bei 142° schm. α, γ -Dimethylisoxazol- β -carbonsäure. — α -Benzoyl- β -methylaminocrotonsäureester, $CH_3 \cdot C(NH \cdot CH_3) : C(COC_6H_5) \cdot COOC_6H_5$. Blätterige Krystalle aus A.; F. 69—70°; ll. in Bzl., wl. in A., Ä., swl. in PAe.; beim Kochen mit verd. H_2SO_4 traten Benzoesäure, Benzoylacetone, Acetophenon, Methylamin, A. und CO_2 auf. — Der mit Phenylhydrazin erhaltene *3-Methyl-1,5-diphenylpyrazol-4-carbonsäureester* (IV.) schied sich aus A. in Nadeln vom F. 121° ab, die freie Carbonsäure schm. bei 205°. — Hydroxylamin lieferte den α -Methyl- γ -phenylisoxazol- β -carbonsäureester (V.); ll., gestreifte Spieße aus A.; F. 49—50°; die zugehörige S. fällt aus Eg. in Nadeln aus, die bei 188—189° schm. und sich gegen 260° zers.; sie sind in A., Ä., Chlf., mäßig, leichter in Eg. l., swl. in k. W. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3912—25. 23/10. [5/10.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.)

STELZNER.

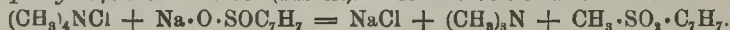
Temistocle Jona, *Über Beziehungen zwischen kryoskopischen Konstanten und der Stellungsisomerie bei den Disstitutionsprodukten des Benzols und über den Einfluß der Substitutionsgruppen*. Zu seinen Verss. benutzte Vf. 1. o-Nitrotoluol, 2. p-Nitrotoluol, 3. p-Chlornitrobenzol, 4. Resorcin — von diesen 4 Körpern sind die kryoskopischen Konstanten bekannt — sowie ferner 5. m-Nitrotoluol, F. 16,0°, Mol.-Gew. 137, 6. o-Bromnitrobenzol, F. 36,5°, Mol.-Gew. 202, 7. m-Bromnitrobenzol, F. 54°, 8. p-Bromnitrobenzol, F. 124°, 9. o-Chlornitrobenzol, F. 32,5°, Mol.-Gew. 157,5, 10. m-Chlornitrobenzol, F. 44,4°, 11. o-Chlorphenol, F. 70°, Mol.-Gew. 123,5 12. m-Chlorphenol, F. 28,5°, 13. p-Chlorphenol, F. 37°, 14. Brenzcatechin, F. 104°, Mol.-Gew. 110, und 15. Hydrochinon, F. 169°, Mol.-Gew. 110. Mit letzterem wurden keine befriedigenden Resultate erzielt, die anderen neu untersuchten 10 Verbb. ergaben in Naphthalin, Methylsalicylat, Phenetol, Toluol und Benzöl im Mittel folgende molekulare Erniedrigungen: 5. 68,4, 6. 91,0, 7. 87,5, 8. 115,3, 9. 75,0, 10. 60,7, 11. 77,2, 12. 83,0, 13. 85,8 und 14. 71,3. Alle benutzten Substanzen waren sehr sorgfältig gereinigt.

Vf. folgert aus seinen Unterss. a) die kryoskopischen Konstanten der p-Derivate haben durchweg einen höheren Wert als die der entsprechenden o- u. m-Derivate. b) Die kryoskopischen Konstanten der m-Derivate sind kleiner als die der entsprechenden o-Derivate, mit Ausnahme des Chlorphenols. Wie letzteres verhält sich auch die Modifikation des o-Nitrotoluols, F. —10,56°. c) Die Schmelzwärme nimmt mit der Zunahme der Entfernung zwischen den substituierenden Atomen

oder Atomgruppen zu. Nur die Schmelzwärme des p-Chlornitrobenzols ist kleiner als die des m-Chlornitrobenzols, anstatt größer zu sein. d) Mit der Zunahme des Mol.-Gew. der Solvenzien zeigte sich eine gewisse Tendenz zur Zunahme der kryoskopischen Konstante. Die bei den 3 Nitrotoluolen beobachtete Erniedrigung ist wohl durch den Eintritt der Methylgruppe in das Molekül zu erklären. Der Eintritt von Brom erhöht den Wert der Konstanten. e) Die Unterss. vom Vf. bestätigten nicht das „allgemeine Erstarrungsgesetz“ von RAOULT, nach dem, wenn 1 Molekül irgend einer Substanz in 100 Molekülen irgend eines Lösungsmittels gel. ist, sich eine Erniedrigung des E. desselben ergeben soll, die fast immer identisch u. annähernd 0,62 ist. (Gaz. chim. ital. 39. II. 289—311. 9/10. [1/6.] Pavia Pharmazeut.-chem. und toxikolog. Univ.-Inst.)
ROTH-Cöthen.

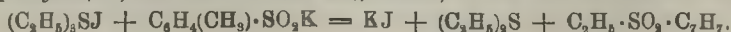
E. von Meyer, *Über Zersetzungsweisen vierfach alkylierter Ammoniumverbindungen*. (Nach eigenen Versuchen und Untersuchungen von **E. Schwabe**.) Ausgehend von den Beobachtungen des Vf., nach der toluolsulfinsaure Salze des Tetramethyl- und Tetraäthylammoniums beim Erhitzen sich glatt in das entsprechende tertiäre Amin u. Alkyltolylsulfon spalten (Ber. K. Sächs. Ges. Wiss., Math.-phys. Kl. 52. 124; Journ. f. prakt. Ch. [2] 63. 182; C. 1901. I. 455. 891), untersuchte der Vf. nun, wie sich die toluolsulfinsauren Salze der Ammoniumbasen mit verschiedenen Alkylen, überhaupt andere Salze solcher Basen hierbei verhalten.

I. Verhalten der p-toluolsulfinsauren Tetraalkylammoniumsalze. Zur Darst. des p-toluolsulfinsauren Tetraalkylammoniumsalzes wurde das betreffende Ammoniumjodid mit p-Toluolsulfinsäure u. so viel NaOH gemischt, daß beide Salze äquimolekular gelöst waren. — Wurden 5 g *Tetramethylammoniumchlorid*, gel. in 40 ccm W., mit 7,3 g *p-Tolylsulfinsäure* u. 45 ccm $\frac{1}{1}$ -n. NaOH gemischt, die Fl. im Ölbad abdest. u. der Rückstand weiter erhitzt, bis unter Schäumen (bei etwa 200° im Ölbad) die Hauptrk. eintrat, so ging Trimethylamin über, der Rückstand lieferte *Methyl-p-tolylsulfon* vom F. 86° (aus A.). Die Rk. verlief also nach:



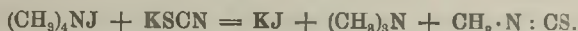
Aus *Tetraäthylammoniumjodid*, $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NJ}$, und p-tolylsulfinsaurem Na entstand *Äthyl-p-tolylsulfon*, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_7$, vom F. 57°. — Aus *Methyltribenzylammoniumjodid*, $(\text{CH}_3)(\text{C}_7\text{H}_7)_3\text{NJ}$, und p-tolylsulfinsaurem Na (Rückstand bis 250° erhitzt) entstanden *Benzyl-p-tolylsulfon*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ vom F. 144,5° (aus A.) und *Methyltribenzylamin*, das eine gut krystallisierende Platinchloridverb., $[\text{CH}_3 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3\text{N} \cdot \text{HCl}]_2\text{PtCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, lieferte. — Aus *Diäthyltribenzylammoniumjodid*, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{NJ}$ (diamantglänzende Spieße), u. p-tolylsulfinsaurem K bei 200—210° bildete sich ebenfalls nur Benzyl-p-tolylsulfon u. *Diäthylbenzylamin*, das ein wl. Platinsalz, $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{C}_7\text{H}_7)\text{N} \cdot \text{HCl}]_2\text{PtCl}_4$, F. 202°, liefert. — Aus *Triäthylbenzylammoniumchlorid*, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3(\text{C}_7\text{H}_7)\text{NCl}$, u. p-tolylsulfinsaurem K bei 200—210° entstanden Benzyl-p-tolylsulfon und Triäthylamin. — Aus *Dimethyläthylphenylammoniumjodid*, $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{NJ}$ (dargestellt aus Dimethylanilin u. Äthyljodid, F. 125°), und p-tolylsulfinsaurem K entstanden gegen 210° *Methyl-p-tolylsulfon*, $\text{CH}_3 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_7$, weiße Krystalle (aus A.), F. 87° u. Methyläthylanilin. — Aus *Methyläthylphenylammoniumjodid*, $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{NJ}$ (dargestellt aus Diäthylanilin u. Methyljodid), und p-tolylsulfinsaurem K entsteht Methyl-p-tolylsulfon und Diäthylanilin. — Aus *Dimethylbenzylphenylammoniumchlorid* u. p-tolylsulfinsaurem K entstanden Benzyl-p-tolylsulfon u. Dimethylanilin. — Aus *Trimethylphenylammoniumjodid* und p-tolylsulfinsaurem K entstanden Methyl-p-tolylsulfon u. Dimethylanilin.

Sulfoniumjodide, R_3SJ , u. p-tolylsulfinsaures Kalium. Aus *Triäthylsulfoniumjodid* u. p-tolylsulfinsaurem K entstanden bei 210—215° Diäthylsulfid und *Äthyl-p-tolylsulfon*, weiße Tafeln (aus A.), F. 56°, nach:



Aus *Methyldiäthylsulfoniumjodid*, $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SJ}$, entstand so Methyl-p-tolylsulfon.

II. Verhalten von Tetraalkylammoniumrhodanaten. Die Rhodanate wurden aus den Ammoniumhalogeniden u. Rhodankalium in wss. Lsg. erzeugt und die Rückstände bei hoher Temp. (zumeist oberhalb 210°) erhitzt. Die Vorgänge verliefen hier nicht so glatt. — Aus *Tetramethylammoniumjodid* u. KSCN entstand vorwiegend (aber verhältnismäßig wenig) *Methylsenföl* und Trimethylamin, spurenweise Methylrhodanid nach:



Aus *Dimethylbenzylphenylammoniumchlorid*, $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_7\text{H}_7)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{NCl}$, mit KSCN über 210 bis 390° entstanden Dimethylanilin u. *Benzylsenföl*, sowie Spuren von Benzylrhodanid. — Trimethylphenyl- und Dimethyläthylphenylammoniumjodid setzten sich mit KSCN nicht um.

III. Verhalten von Tetraalkylammoniumbenzoaten. Die Rk. beginnt schon unterhalb 200° und verläuft hauptsächlich zwischen 200 und 210° . — Aus *Dimethylbenzylphenylammoniumchlorid* und Kaliumbenzoat bei 150 – 245° entstanden Dimethylanilin und Benzoessäurebenzylester (Benzyl wird hier zur Esterbildung herangezogen wie bei der Sulfonbildung). — Aus *Dimethyläthylphenylammoniumjodid*, $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{NJ}$, u. Kaliumbenzoat (bis 300° erhitzt) entstanden Methyl-anilin und Benzoessäuremethylester. — IV. Zers. von Tetraalkylammoniumacetaten. Aus *Dimethylbenzylphenylammoniumchlorid*, Na-Acetat und W. entstehen hauptsächlich Dimethylanilin u. Benzylacetat. — Aus *Dimethyläthylphenylammoniumjodid* u. Na-Acetat wurden lediglich die Spaltprodd. des ersteren erhalten. — V. Einw. von Natriumphenolat auf Tetraalkylammoniumhalogenide. Aus *Dimethylbenzylphenylammoniumchlorid* und wasserfreiem Phenolnatrium entstanden beim Erhitzen gegen 300° Dimethylanilin und *Benzylphenyloxyd*, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, Krystalle (aus A.), F. 39° ; Kp. etwa 280° . — Aus *Dimethyläthylphenylammoniumjodid* und Phenolnatrium bei 150 bis gegen 300° entstanden Methyläthylanilin und *Anisol* (Methylphenyloxyd).

VI. Zers. von vierfach alkylierten Ammoniumcyaniden. Hierbei zers. sich die Cyanide in tertiäre Basen und wahre Nitrile (nicht Isocyanverbb.). — Aus *Dimethylbenzylphenylammoniumchlorid*, KCN und W. beim Erhitzen des Rückstandes von 130 – 230° entstanden Dimethylanilin und Benzylcyanid. — Aus *Dimethyläthylphenylammoniumjodid* und KCN entstanden Methyläthylanilin u. am Geruch erkennbares Methylcyanid. — Bei Verss. mit Tetraalkylammoniumhalogeniden und Natriumnitrit war eine Umsetzung nicht nachzuweisen. — Additionsprodd. von *Isobutylbromid* mit tertiären Aminen konnten nicht gefaßt werden. Schon bei Wasserbadtemp. spaltet ein Gemisch von Triäthylamin und Isobutylbromid Isobutylen ab, u. es entsteht Triäthylaminbromhydrat. Aus *Tribenzylamin* u. Isobutylbromid wurden bei 170° Isobutylen, Brombenzyl und Dibenzylammoniumbromid gebildet. — Aus *Dimethylbenzylphenylammoniumchlorid* in wss. KOH entstehen Benzylalkohol und Dimethylanilin.

Alle Verss., bei denen eine Spaltung der verschiedenen *vierfach alkylierten Ammoniumverbb.* eingetreten ist, haben den Beweis geliefert, daß eine bestimmte Regelmäßigkeit in betreff der Reihenfolge herrscht, nach der die *Loslösung des einen Alkyls vom N* erfolgt. Kommen Benzyl, Methyl und Äthyl in Betracht, so wird Benzyl leichter als die beiden anderen, Methyl leichter als Äthyl abgeschieden. — Die Spaltung vollzieht sich vorwiegend in einer Richtung, infolgedessen mit guter Ausbeute; dabei sind die Reaktionsgeschwindigkeiten maßgebend. Unter den eingehaltenen Bedingungen (100 bis über 200°) bildet sich fast ausschließlich die Benzylverb. neben tertiärer Base, auch wenn andere Radikale, Methyl oder Äthyl

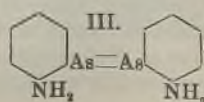
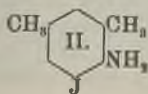
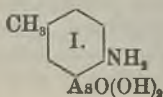
überwiegen. Ist die Möglichkeit der B. einer Methyl- oder Äthylverb. (außer einem tertiären Amin) gegeben, so tritt der Vorgang, der zu letzterer führt, gänzlich zurück. Das Gegenteil findet statt bei Zers. des Ammoniumjodids mit KOH. — Manche dieser Umsetzungen können zur Darst. von Sulfonen und zur gleichzeitigen Gewinnung schwierig zugänglicher tertiärer Amine dienen. (Abh. d. mathem.-phys. Klasse d. sächs. Gesellschaft d. Wissenschaften 31. 179–92. 7/10. [Juli] 1908. Dresden.)

BLOCH.

G. Ponzio, Reduktionen mit Äthylalkohol Acylazoaryle (S. 906) geben bei kurzem Kochen mit absol. A. unter Entfärbung die entsprechenden Acylarylhydrazine: $\text{RCON}:\text{NAr} + \text{C}_2\text{H}_5\text{O} = \text{RCONH}\cdot\text{NHAr} + \text{C}_2\text{H}_4\text{O}$. — Benzoylazophenyl, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CON}:\text{NC}_6\text{H}_5$, lieferte beim Erhitzen am Rückflußkühler mit absol. A. das Benzoylphenylhydrazin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHNHC}_6\text{H}_5$, weiße Nadeln, F. 168°, während das sich entwickelnde Gas als Aldehyd durch die bekannten Bkk. erkannt und nach ANGELI als Acetaldehyd — B. des Cu-Salzes der Acethydroxamsäure, $\text{CH}_3\text{C} \begin{matrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{NO} \end{matrix} \text{Cu}$ — identifiziert wurde. Analog lieferte mit absolutem Alkohol *p*-Toluylazophenyl, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CON}:\text{NC}_6\text{H}_5$, *p*-Toluyphenylhydrazin, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CONHNHC}_6\text{H}_5$, F. 167°, Anisoylazophenyl, $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CON}:\text{NC}_6\text{H}_5$, das Anisoylphenylhydrazin, $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CONHNHC}_6\text{H}_5$, F. 179°, das Benzoylazo-*p*-bromphenyl, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CON}:\text{NC}_6\text{H}_4\text{Br}$, das Benzoyl-*p*-bromphenylhydrazin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHNHC}_6\text{H}_4\text{Br}$, F. 156°, das *p*-Toluylazo-*p*-bromphenyl, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CON}:\text{NC}_6\text{H}_4\text{Br}$, das *p*-Toluyl-*p*-bromphenylhydrazin, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CONHNHC}_6\text{H}_4\text{Br}$, F. 202°, das Anisoylazo *p* bromphenyl, $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CON}:\text{NC}_6\text{H}_4\text{Br}$, das Anisoyl-*p*-bromphenylhydrazin, $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CONHNHC}_6\text{H}_4\text{Br}$, F. 183°, das Benzoylazo-*p*-chlorphenyl, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CON}:\text{NC}_6\text{H}_4\text{Cl}$, das Benzoyl-*p*-chlorphenylhydrazin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHNHC}_6\text{H}_4\text{Cl}$, F. 153°, sowie das Benzoylazo-*o*-*p*-dichlorphenyl, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CON}:\text{NC}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$, das Benzoyl-*o*-*p*-dichlorphenylhydrazin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHNHC}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$, F. 166°. (Gaz. chim. ital. 39. II. 321–24. 9/10. [Aug.] Turin. Chem. Univ.-Inst.)

ROTH-Cöthen.

L. Benda, Über *o*-Aminoarylsäuren. Während die *p*- u. *m*-Aminophenylarsinsäuren schon früher (vgl. BENDA, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2367; BERTHEIM, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1656 etc.; C. 1908. II. 155. 782) beschrieben worden sind, hat Vf. beim Erhitzen von Arsensäure mit *p*-substituierten Aminen jetzt auch *o*-Aminophenylarsinsäuren (vgl. I.), die er kurz *o*-Arsanilsäuren nennt, erhalten, allerdings nur in sehr schlechter Ausbeute. Die Konstitution der aus *m*-Xylidin und Arsensäure erhaltenen Arsinsäure konnte durch Überführung in II. bewiesen werden. Die *o*-Arsanilsäuren zeigen in ihrem Verhalten Ähnlichkeit mit den entsprechenden Verb. der *p*-Reihe; sie lassen sich acylieren und diazotieren; die Kuppelung mit Azofarbstoffkomponenten, auch mit Basen, wie β -Naphthylamin liefert sodalösliche Farbstoffe. Aus Magnesiamixtur gibt ihre ammoniakalische Leg. erst beim Kochen weiße Ndd.; die Ag-Salze sind in Ammoniak und verd. HNO_3 l.; mit Natriumhydrosulfit entstehen gelbe Ndd., die wahrscheinlich Derivate des *o*,*o*'-Diaminoarsenobenzols (III.) sind. Die *o*-Arsanilsäuren sind ll. in Alkalien. Alkalicarbonaten, Ammoniak u. essigsäurem Na; die freien SS. sind im Überschuf von HCl l., aber schwerer als die entsprechenden *p*-Verb.; die aus *m*-Xylidin und *p*-Chloranilin erhaltenen erst in starker HCl. Die große Ähnlichkeit der *o*- und *p*-Arsanilsäuren in chemischer Hinsicht erstreckt sich nicht, wenigstens nicht in gleichem Maße, auf ihre physiologischen Eigenschaften.



Experimenteller Teil. 1-Methyl-4,5-o-arsanilsäure, $C_7H_{10}O_8NaAs$ (I.), B. aus p-Toluidin und Arsensäure bei 195–200°; verfilzte Nadelchen, aus 50%ig. A., F. 176°; wl. in k., ll. in sd. W., A., sll. in Holzgeist, swl. in Ä., unl. in Bzl. — 1,3-Dimethyl-4,5-o-arsanilsäure, $C_9H_{12}O_8NaAs$, B. ebenso aus m-Xylidin; mikrokrySTALLINISCHES Pulver, aus 95%ig. A., F. 199–200°; fast unl. in Ä., Bzl., wl. in k. W., zll. in sd. W., ll. in A., sll. in Methylalkohol. Gibt in wss. NaOH mit KJ und H_2SO_4 auf dem Wasserbade 5-Jodxyldin (II.); Nadeln, aus A., F. 64–65°. — 4-Chlor-1,2-o-arsanilsäure, $C_6H_7O_8NClAs$, B. ebenso aus p-Chloranilin; Nadeln, aus 50%ig. A., F. 207° beim raschen Erhitzen; swl. in Ä., Bzl., wl. in k. W., ll. in sd. W., A., sll. in Methylalkohol; scheint sich bei längerem Erhitzen unterhalb des F., vielleicht unter Anhydrierung, zu verändern. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3619 bis 3622. 23/10. [1/10.] Mainkur b. Frankfurt a/M. Lab. von L. CASSELLA & Co.)

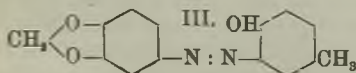
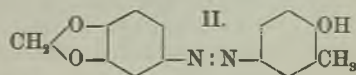
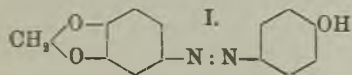
BUSCH.

K. Brand, Berichtigung betreffs des o-Nitrothioanisols. Für den S. 1552 angegebenen F. des o-Nitrothioanisols ist statt 85–87° zu setzen 64–65°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3988. 23/10. [9/10.]

BLOCH.

Eisio Mameli, Aus Aminomethylenbrenzcatechin dargestellte Oxyazoderivate. (Vgl. S. 1642.) Das Diazoniumsals des Aminomethylenbrenzcatechins läßt sich mit verschiedenen Phenolen, dem Phenol selbst, den Kresolen u. a., zu den entsprechenden Oxyazoverbb. kuppeln. Diese Verb. vermögen Textilfasern zu färben; sie verhalten sich wie saure Farbstoffe u. eignen sich zum direkten Färben, besonders von Wolle und Seide in stark schwefelsauren Bädern unter Zusatz von Natriumsulfat, weniger gut für künstliche Seide in essigsäuren Bädern. Einige dieser Oxyazokörper färben auch mit Tannin u. Brechweinstein in essigsäurem Bade gebeizte Baumwolle. Das stärkste Färbevermögen zeigten Methylenbrenzcatechinazophenol und -azo- α -naphthol.

Experimenteller Teil. Aminomethylenbrenzcatechin von SCHUCHARDT-Görlitz wurde als Chlorhydrat, manchmal auch als Sulfat mittels $NaNO_3$ in stets saurer Lsg. diazotiert, die Lsg. des gebildeten Diazoniumsalzes abfiltriert u. diese (1 Mol.) z. B. auf eine alkal. Lsg. (2–3 Mol. NaOH) von Phenol (1 Mol.) unter Rühren bei 0° einfließen gelassen. Das so erhaltene Methylenbrenzcatechinazophenol (Formel I.) wurde, aus A. + W. umkrystallisiert, noch durch Lösen in NaOH u. Fällen durch CO_2 -Gasstrom gereinigt. Goldgelbe Krystalle, $C_{12}H_{11}O_8N_2$, F. 180° unter Zers., all. in A., etwas weniger in anderen Solvenzien. Wird (2,41 g) beim Erhitzen mit Phenylhydrazin (1,88 g) zu p-Aminophenol, F. 180–183°, reduziert. Ganz analog wurde das Methylenbrenzcatechinazo-o-kresol, $C_{14}H_{13}O_8N_2$ (Formel II.), Krystalle (aus A. + W. 2:1), F. 157°, und das p-Isomere, $C_{14}H_{13}O_8N_2$ (Formel III.), F. 165°, gewonnen. Das Methylenbrenzcatechinazo- α -naphthol, $CH_2O_2C_6H_3N:NC_{10}H_8OH$, entsteht

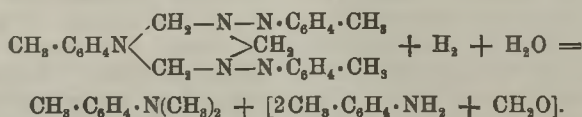


am besten, wenn man die wie vorher bereitete Lsg. des Diazoniumsalzes möglichst lichtgeschützt in die alkoh. Lsg. des α -Naphthols gibt. Dunkelrote M. (aus A. + W.),

F. 157°, bei 170° sich zers.; konz. Lsgg. in H_2SO_4 färben rohe Wolle in der Wärme waschecht dunkelrot; ebenso wird Baumwolle in alkal. Lsg. gefärbt. — Die entsprechende β -Naphtholverb., $C_{17}H_{15}O_8N_2$, rote Krystalle (aus Bzl.), F. 156–158°, entstand in guter Ausbeute, indem das Diazoniumsals, aus 2 g Aminchlorhydrat mit 1,2 ccm HCl, D. 1,2, und 1,28 g $NaNO_3$ bereitet, allmählich in eine Lsg. von

1,6 g β -Naphthol, gel. mit 1,7 g NaOH in 100 ccm W., gegeben wurde. L. in konz. H_2SO_4 unter Violettfärbung, die mit W. in Gelb übergeht, wl. in verd. Alkalien; Wolle wird in schwefelsaurer oder essigsaurer Lsg. sofort gefärbt. Bei etwa 11-stünd. Kochen von 2 g der β -Naphtholverb. mit 0,7 g Acetanhydrid und einer Spur Natriumacetat am Rückflußkühler wurde das entsprechende *Acetylprodukt*, $C_{18}H_{14}O_4N_2$, hellrote Krystalle (aus Lg.), F. 105–107°, erhalten. — *Methylenbrenz-catechinazosalicylsäure*, $CH_2O_2 \cdot C_6H_3N : NC_6H_3(OH)COOH$. B. Das aus 2,5 g des Aminchlorhydrats gewonnene Diazoniumsalz wurde, filtriert, zu 2,5 g Salicylsäure mit 2,87 g NaOH in 16 ccm W. gegeben. Gelbe Krystalle (aus A. + W.), F. 218 bis 222°, wl. in organischen Solvenzien. Färbt in sd. alkal. Lsg. Baumwolle sofort wasserbeständig hellgelb. (Gaz. chim. ital. 39. II. 314–21. 9/10. [März.] Pavia. Allgem. chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

Walther Löb, *Die elektrochemische Reduktion von Kondensationsprodukten der Aldehyde mit Aminen*. Im Anschluß an die gleichlautende Arbeit von BRAND (S. 1329) weist Vf. auf seine früheren Verss. über die Reduktion von *Nitrokörpern* in Ggw. von *Formaldehyd* (Ztschr. f. Elektrochem. 4. 428; 9. 470; C. 98. I. 986; 1903. II. 238; Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 2037; C. 98. II. 773) hin, die aus *p-Nitrotoluol* ein Kondensationsprod. aus *p-Toluidin* u. Formaldehyd, das polymere *Methylentoluidin*, ergaben. Das letztere wird durch den Strom weiter zu *p-Dimethyltoluidin* reduziert:



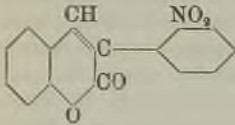
(Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3987. 23/10. [1/10.])

LÖB.

W. Borsche, *Über die Reaktionsfähigkeit der Methylengruppe im p- und o-Nitrophenyllessigsäureäthylester*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1310; C. 1909. I. 1559.) *p-Nitrophenyllessigsäure*, B. aus o-Toluylsäure in konz. H_2SO_4 mit HNO_3 (D. 1,52) + H_2SO_4 unter Kühlung mit W.; wird aus h. W. umkrystallisiert; die o-Nitrosäure bleibt in der Mutterlauge zurück. — *Äthylester*, B. mittels äthylalkoh. HCl aus der freien S.; Kp.₂₀ 196–197°. Gibt mit 2,4-Dinitrobrobenzol eine tiefblaue Lsg., indem anscheinend die Methylengruppe durch $(O_2N)_2C_6H_3$ ersetzt wird; aus derselben wurde durch verd. HNO_3 ein braunes, nicht einheitliches Harz gefällt. — *p-Nitrophenylglyoxylessigsäureäthylesteroxim*, $C_{10}H_{10}O_6N_2 = (O_2N)^4 \cdot C_6H_4 \cdot ^1C(:N \cdot OH) \cdot CO_2C_2H_5$, B. aus dem Ester in A. + Isoamylnitrit und Na in A. und Ansäuern mit verd. HNO_3 ; hellgelbe Nadelchen, aus verd. A., F. 181–182° (Zers.). Wird durch 10%ig. NaOH verseift unter B. des *p-Nitrophenylglyoxylessigsäureoxims*, $C_8H_8O_6N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CO_2H$; farblose Nadelchen, aus h. W. (darin ll.), F. 160–161° unter lebhaftem Aufschäumen, Verlust von CO_2 und W. und B. von *p-Nitrobenzonnitril*, $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CN$, gelbliche Blättchen, F. 149°; dasselbe entsteht auch beim Sieden der wss. Lsg. des Oxims. — Mit Benzaldehyd und wenig Piperidin gibt der Ester bei ca. 160° (1½ Stdn.) ein dunkelbraunes Öl, aus dem man durch Lösen in konz. H_2SO_4 und vorsichtigen Zusatz von W. *α -p-Nitrophenylzimtsäure*, $H_5C_6 \cdot CH : C(C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CO_2H$, erhält; bei der Kondensation mit p-Nitrobenzaldehyd unter denselben Bedingungen entsteht der *Äthylester der α -p-Nitrophenyl-p-nitrozimtsäure*, $C_{17}H_{14}O_6N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CO_2C_2H_5$; dunkelgelbe Nadeln, aus Chlf. + A., F. 164°. Gibt bei der Verseifung mit konz. H_2SO_4 die freie *α -p-Nitrophenyl-p-nitrozimtsäure*, $C_{15}H_{10}O_6N_2$; gelbliche Krystallschuppen, aus Essigester, F. 264° unter Gasentw. — *α -p-Nitrophenylcumarin*, $C_{15}H_{10}O_4N$ (vgl.

v. WALTHER und WETZLICH, Journ. f. prakt. Ch. [2] 61. 181; C. 1900. I. 909), B. aus dem Ester mit Salicylaldehyd und etwas Piperidin bei 150°; gelbe Nadeln, aus Eg.

o-Nitrophenyllessigsäureäthylester, B. aus der Mutterlauge der *p*-Säure (s. o.) durch Einengen derselben, Verestern des auskristallisierten Säuregemisches und fraktionierte Dest., wobei die bei 20 mm und ca. 200° übergehenden Fraktionen den Ester enthalten; oder besser nach REISSERT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 1043; C. 97. I. 1161). Mit Isoamylnitrit und Natriumäthylat in absol. A. gibt der Ester nach dem Versetzen mit HNO₃ ausschließlich das Oxim des *o*-Nitrophenylglyoxylessigsäureäthylesters, C₁₁H₁₀O₅N₂ = C₆H₄·(NO₂)·C(CO₂C₂H₅):N·OH; der erwartete Benzisoxazol- α -carbonsäureäthylester (vgl. l. c.) ließ sich nicht nachweisen; das Oxim bildet farblose Blättchen, aus verd. A., F. 163°. Mit 10%ig. NaOH wird es zum Na-Salz des *o*-Nitrophenylglyoxylessigsäureoxims, C₆H₅O₆N₂ + H₂O, verseift; derbe, bräunlichgelbe Krystalle, aus verd. A., F. 87–88°; wird in der Wärme leicht in *o*-Nitrobenzonitril verwandelt. — Gegen Aldehyde erwies sich der *o*-Nitrophenyllessigester merkwürdig indifferent; mit *p*-Nitrobenzaldehyd gab er unter denselben Bedingungen wie der *p*-Ester nur Spuren eines Kondensationsprod.; mit Salicylaldehyd langsamer und unvollständiger als das Isomere α -*o*-Nitrophenylcumarin, C₁₆H₉O₄N (nebenstehend), hellgelbes Krystallpulver, aus A., beginnt von 160° an zusammenzusintern, ist bei 215° vollständig geschmolzen. — Beim Erhitzen von *o*-Nitrophenyllessigsäure selbst mit Anisaldehyd im Rohr auf 220° zerfällt die S. in CO₂ und *o*-Nitrotoluol,



ohne mit dem Aldehyd zu reagieren; dagegen erhält man aus *o*-nitrophenyllessigsaurem Na mit Benzaldehyd und Acetanhydrid bei 150° (8 Stdn.) neben viel Harz α -*o*-Nitrophenylzimtsäure, C₁₅H₁₁O₄N = C₆H₅CH : C(CO₂H)·C₆H₅NO₂, hellgelbe Nadeln, aus A., F. 193°. — Anscheinend arbeitet also in der *o*-Nitrophenyllessigsäure und ihren Estern die Raumerfüllung der *o*-ständigen NO₂-Gruppe ihrem aktivierenden Einfluß auf die Methylengruppe in vielen Fällen entgegen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3596–3602. 23/10. [1/10.] Göttingen. Allg. Chem. Inst. der Univ.)

BUSCH.

Arnold Reissert und F. Grube, Beiträge zur Kenntnis des *o*-Aminobenzonitrils.

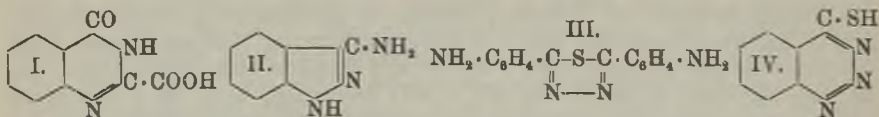
I. Die Reduktionsprodd. des *o*-Nitrobenzonitrils. Wie aus früheren Verss. von PINNOW und MÜLLER sowie PINNOW und SÄMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28. 149; 29. 623; C. 95. I. 539; 96. I. 907) hervorgeht, setzt das *o*-Nitrobenzonitril seiner vollständigen Reduktion zu der Aminoverb. einen bemerkenswerten Widerstand entgegen. In der Hoffnung, zum *o*-Cyanphenylhydroxylamin zu gelangen, haben Vff. verschiedene Reduktionsmittel geprüft, dabei aber nur die schon bekannten Prodd. erhalten. Mit Zn-Staub und verd. H₂SO₄ gibt es bei 30° in 60 bis 65% Ausbeute *o*-Azoxybenzonitril, C₁₄H₉ON₄ = NC·C₆H₄·N—N·C₆H₄·CN,



schwach gelbe Nadeln, aus A., F. 194,5°, neben etwas Aminobenzonitril, das bei der Reduktion bei 40–50° das Hauptprod. (ca. 72% der Theorie) bildet. Zn-Staub bei Ggw. von Salmiak lieferte ebenso wie Schwefelammonium *o*-Aminobenzamid. *o*-Aminobenzonitril wurde am besten, in ca. 80% Ausbeute, erhalten beim Eintragen von *o*-Nitrobenzonitril in eine Lsg. von SnCl₂ in 37%ig. HCl, wobei die Temp. nicht über 45° steigen darf (vgl. l. c.); derbe, schwach gelbe Prismen, aus Ä., F. 50°. Mit 40%ig. Formaldehydsg. gibt es in Aceton *o*-Cyanmethylenanilin, C₈H₈N₂ = (NC·C₆H₄·N : CH₂)_x; Nadeln, aus Aceton, F. 211–212°; unl. in A., Bzl., Ä., PAe.; wird durch Eg. sers. unter B. gelbgrüner Schmierer.

II. *o*-Aminobenzonitril u. Oxalester. *o,o*-Dicyanoxanilid, $C_{10}H_{10}O_2N_4 = NC \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CN$, B. aus 5 g *o*-Aminobenzonitril + 5 g oxalsaurem Methyl bei 140–150°; schwach gelbe, flache Prismen, bezw. fast farblose Nadeln, aus Nitrobenzol, F. nach vorhergehender Braunfärbung 318° (Zers.); unl. in allen gebräuchlichen Solvenzien, spurenweise nur in h. Eg.; l. in k., alkoh. KOH momentan, fällt aber bald wieder unverändert aus; beim Erwärmen mit alkoh. Kali oder konz. H_2SO_4 wird es in *o*-Aminobenzonitril und Oxalsäure, bezw. deren Spaltungsprodd. gespalten; beim längeren Kochen mit wss. Alkalilauge bildet sich daneben in geringer Menge die 4-Ketohydrochinazolin-carbonsäure-(2). — *o*-Cyanoxanilsäuremethylester, $C_{10}H_9O_2N_2 = NC \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot COOCH_3$, B. aus 20 g *o*-Aminobenzonitril + 60 g oxalsaurem Methyl durch 3-stdg. Kochen am Rückflußkühler; lange, farblose Nadeln, aus Methylalkohol, F. 139°; ll. in A., Bzl., Eg., CCl_4 , weniger in Ä., PAe.; zerfällt beim Kochen mit W. in Oxalsäure u. *o*-Aminobenzonitril; ist leicht verseifbar. — *o*-Cyanoxanilid, $C_{10}H_{11}O_2N_2 = NC \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$; B. aus *o*-Cyanoxanilsäuremethylester + Anilin durch Kochen am Rückflußkühler; schwach gelbliche Nadeln, aus Eg., F. 197,5°; zll. in Eg., wl. in A., unl. in W., Ä., PAe. — *o*-Cyanoxanilsäure, $C_8H_6O_3N_2 = NC \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot COOH$, B. durch Verseifen des Methylesters mit 5%ig. NaOH u. Fälln mit verd. HCl; seidenglänzende Nadeln, F. 126°; zll. in A., Bzl., Eg., wl. in Ä., PAe.; wird beim Kochen mit W. in *o*-Aminobenzonitril u. Oxalsäure gespalten. — Beim Stehen dieser S. in sehr verd. salzsaurer Lsg. geht sie in eine isomere S. über, die sich als identisch erwies mit der zuerst von GRIESS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 18. 2418) dargestellten 4-Ketohydrochinazolin-carbonsäure-(2) (I) oder 4-Oxychinazolin-carbonsäure-(2), $C_8H_6O_3N_2 + \frac{1}{2}H_2O$, das bei 115° entweicht; farblose, baumartig verzweigte Nadelchen, F. 201–202°; spaltet bei 205–210° oder beim Kochen mit verd. S. CO_2 ab unter B. von 4-Oxychinazolin, $C_8H_6ON_2$, glänzende Nadelchen, aus W., F. 212–213°.

III. Indazolverb. aus *o*-Aminobenzonitril. 3-Aminoindazol, $C_7H_7N_3$ (II), B. durch Diazotieren von *o*-Aminobenzonitril in HCl mit $NaNO_2$ unter Kühlen, Reduktion der Diazoverb. mit $SnCl_2$ u. 37%ig. HCl und Zers. des Sn-Doppelsalzes durch Kochen mit W.; silberglänzende Blätter, aus Bzl., F. 153–154°; zll. in W., A., Bzl., Aceton, wl. in Ä., PAe.



IV. Zur Kenntnis des *o*-Aminothiobenzamids, $C_7H_7N_2S = C_6H_4(NH_2)CS \cdot NH_2$, B. aus *o*-Aminobenzonitril in der 10-fachen Menge A. + so viel wss. 25%ig. Ammoniak, bis die entstehende Trübung noch vollständig wieder verschwindet, und Einleiten von H_2S in 70% Ausbeute; hellgelbe, derbe Prismen, breite, sägeartig gezackte Tafeln aus W., F. 121,5° nach vorherigem Sintern; ll. in A., Eg., Ä., Aceton, schwer in W., Bzl., kaum l. in PAe.; es kann im Gegensatz zu der entsprechenden *m*-Verb. auf 200° erhitzt werden, ohne verändert zu werden. $C_7H_7N_2S \cdot HCl$, farblose Nadelchen, aus verd. HCl, zers. sich, ohne zu schm., bei 203°, ll. in W., schwerer in A. — Mit alkoh. Jodlsg. reagiert das *o*-Aminothiobenzamid analog der *m*-Verb., aus der WANSTRAT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 6. 333) eine Verb. darstellte, der er die Formel III. beilegte; nur entsteht hier das jodwasserstoffsäure Salz $C_{14}H_{12}N_4S \cdot 2HJ$; lange Spieße, aus W., F. 197–198° unter vollkommener Zers.; unl. in den meisten organ. Solvenzien, wl. in A., k. W., ll. in h.; ist gegen k. Alkali sehr beständig; in der Wärme zerfällt es dagegen leicht in *o*-Aminobenzonitril u. Oxalsäure.

nitril, S u. HJ; H_2SO_4 und HNO_3 machen schon beim gelinden Erwärmen J frei; ist beständig gegen HCl. — Die freie Base $C_{14}H_{12}N_4S$ (III.) erhält man aus dem jodwasserstoffsäuren Salz durch Zers. mit Silberoxyd auf dem Wasserbade; fast farblose Nadeln, aus Bzl., F. 170° nach vorherigem Sintern; wl. in Chlf., PAe., leichter in Bzl., sl. in A., Aceton, Ä.; spaltet sich beim Kochen mit W. oder Alkali in Aminobenzonitril und S. $C_{14}H_{12}N_4S, 2HCl$: lange, weiße Nadeln, aus verd. HCl, F. 118° . $C_{14}H_{12}N_4S, 2HNO_3$: verfilzte, weiße Nadeln, zers. sich bei 175° . $C_{14}H_{12}N_4S, H_2SO_4$: lange, weiße Nadeln, F. 210° . [$C_{14}H_{12}N_4S$], H_2PtCl_6 : filzige, goldgelbe Nadeln, färben sich bei 260° dunkler, ohne zu schm. Quecksilberchlorid-doppelsalz: weiße Nadelchen, zers. sich bei 223° unter Rotfärbung.

o-Thiobenzazimid, $C_7H_6N_2S$ (IV.), B. aus *o*-Aminothiobenzamid in 4 Mol. wss. HCl + $NaNO_2$ unter gutem Kühlen; glänzende, goldgelbe Nadeln, aus A., F. $187,5^\circ$ unter völliger Zers.; zll. in h. Bzl., A., Eg., Aceton, unl. in CCl_4 und PAe.; l. in Alkali mit dunkelroter Farbe. — Benzoylverbindung $C_{14}H_8ON_2S = C_7H_4N_2S \cdot CO \cdot C_6H_5$, B. mittels Benzoylchlorids in 10%ig. NaOH; quadratische, orangefarbene Prismen, aus CCl_4 , F. 163° unter heftigem Aufschäumen; zll. in A., Bzl., CCl_4 , unl. in W., Ä., PAe.; beim Kochen mit Eg. tritt Zers. und Entw. von CS_2 ein. — Acetylverbindung $C_7H_7ON_2S$, B. mit Essigsäureanhydrid und wenig wasserfreiem Natriumacetat bei Siedtemp., seidglänzende, goldgelbe Nadeln, aus CCl_4 , F. 144° unter vollkommener Zers.; Lösungsverhältnisse und Verhalten gegen Eg. wie die Benzoylverb. — Methylverbindung $C_8H_7N_2S$, B. aus Thiobenzazimid in einer Lsg. von Na in Methylalkohol u. etwas CH_3J im Rohr bei 120° (5 Stdn.); gelbe Krystalle, aus Bzn., F. nach vorherigem Sintern $101-102^\circ$; ll. in A., Bzl., Ä., CCl_4 , wl. in PAe. — Bei der Oxydation von Thiobenzazimid in wss. NaOH mit $KMnO_4$ -Lsg., zuletzt auf dem Wasserbade, entsteht *o*-Benzazimid, $C_7H_6ON_2$, kleine, weiße Nadeln, aus W., zers. sich vollkommen bei $212-213^\circ$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3710 bis 3721. 23/10. [1/10].) BUSCH.

H. HÉRISSEY und G. DOBY, *Oxydation des Dimethyldehydrodiisoeugenols und Dimethyldehydrodivanillins*. Dimethyldehydrodiisoeugenol (COUSIN und HÉRISSEY, C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 247; C. 1908. II. 868) wird in neutraler oder alkal. Lsg. durch h. 2%ig. $KMnO_4$ -Lsg. zu Veratrumsäure oxydiert. Ausbeute 30%. — Unter den gleichen Bedingungen liefert Dimethyldehydrodivanillin dagegen Dimethyldehydrodivanillinsäure (Dehydrodiveratrumsäure), $C_{16}H_{14}O_8$, weiße Nadeln, F. 308° unter Zers., sublimiert in der Nähe seines F. in prächtigen Nadeln, fast unl. in k. und sd. W., swl. in absol. und 95%ig. A., Ä., Chlf., Toluol, Eg., ll. in Alkalien und Alkalicarbonaten. Ausbeute 93–95%. Dimethylester, $C_{20}H_{22}O_8$, aus der freien S. u. Methylsulfat in Ggw. von Na-Methylat und CH_3OH , weiße Nadeln aus verd. A., F. 130° , sublimiert, swl. in sd. W., leichter in sd. verd. A., ll. in A., Ä., Chlf., Toluol u. Eg., unl. in Alkalien. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 30. 289 bis 297. 1/10. Lab. von BOURQUELOT.) DÜSTERBEHN.

C. Paal und Wilhelm Hartmann, *Über katalytische Wirkungen kolloidaler Metalle der Platingruppe*. VIII. Mitteilung: Die stufenweise Reduktion der Phenylpropionsäure (Forts. von S. 422). Im Anschluß an die früheren Verss. PAALS über das Verhalten der Äthylenbindung haben Vf. jetzt die katalytische Reduktion der Acetylenbindung studiert. Sie wählten hierzu die Phenylpropionsäure, $C_6H_5 \cdot C \equiv C \cdot COOH$, deren Na-Salz in einer H-Atmosphäre mit der Adsorptionsverb. aus kolloidalem Palladium und Protalbinsäure in dem von PAAL und GERUM (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 813; C. 1908. I. 1525) beschriebenen App. geschüttelt wurde. Bei Anwesenheit überschüssigen Wasserstoffs entstand hierbei, ebenso wie mit Natriumamalgam, die Hydrozimsäure (β -Phenylpropionsäure); während es aber bei der Re-

duktion des Acetylens stets sehr schwierig ist, die Äthylenzwischenstufe festzuhalten, gelang die katalytische Halbproduktion der Phenylpropionsäure ohne Schwierigkeit, sobald nur 1 Mol. H_2 auf 1 Mol. S. zur Anwendung kam. Als primäres Prod. entsteht hierbei die *malenoide Form der Zimtsäure*, die nach den von LIEBERMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 1027; C. 1909. I. 1326) bestätigten Beobachtungen BILMANN'S (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 182. 1443; C. 1909. I. 529. 1928) in drei Modifikationen existenzfähig ist: den *Isozimtsäuren von Erlenmeyer sen.* (F. 38, bezw. 42°) und *Liebermann* (F. 58°), sowie der *Liebermannschen Allosäure* vom F. 68°. Als Vf. ihre Verss. im Winter begannen, erhielten sie bei tiefer Temp. ausschließlich die ersterwähnte Isosäure und bei höherer Temp. die Allosäure; im Sommer dagegen bildete sich die LIEBERMANN'sche Isosäure. Bei späteren Verss. beobachteten sie dagegen ausschließlich die S. vom F. 68°, da die Räume ihres Laboratoriums mit Keimen dieser S. bereits infiziert waren. Diese neue Erfahrung bietet eine Bestätigung der zuerst von BILMANN gemachten Angaben über die ganz überraschende, viele Monate hindurch anhaltende *Infektiosität der Allosäure*. Unter Innehalten aseptischer Kautelen konnten die beiden labilen Modifikationen dagegen auch später durch Halbproduktion der Phenylpropionsäure dargestellt werden. — Die Verss. der Vf. bringen zugleich eine Bestätigung der bisherigen Annahmen in bezug auf die *sterische Konfiguration der trimorphen Allozimtsäure*.

Die Reduktion von 2,5 g *Phenylpropionsäure* war bei Anwendung des Schüttelrohres in 25—30 Min. beendet; die Lsg. wurde dann unter Vermeiden jeglicher Erwärmung mit verd. H_2SO_4 angesäuert u. ausgeäthert. Beim Ausschütteln mit Soda blieben im Ä. sehr geringe Mengen *Phenylacetylen* zurück, während das Hauptprod. der Rk., die *Isozimtsäure von Erlenmeyer sen.*, in Lsg. ging. Diese wurde aus Pentan (Kp. 29—31,5°) in Blättchen vom F. 37—38,5° zu 80% der Theorie erhalten. In Räumen, die von Keimen der Allosäure frei waren, ließ sie sich in offenen Schälchen bei niedriger Temp. einige Wochen unverändert aufbewahren. — Die Wiederholung der Verss. im Sommer führte dann zur *Liebermannschen Isozimtsäure*, die aus viel tiefsd. PAe. sich in Halbkugeln abschied, welche aus langen Nadeln zusammengesetzt waren, bei 53—54° sinterten und bei 57—58° schm. — Die *Allozimtsäure* beobachteten Vf. zum ersten Male, als sie das Rohprod. der Reduktion mit Wasserdampf destillierten; sie erhielten die S. aus leichtflüchtigem PAe. oder Hexan in gerippten Tafeln und Prismen vom F. 68°. Ausbeute 70—80% der Theorie. Als Nebenprodd. traten kleine Mengen einer öligen S., sowie auch etwas *Zimtsäure* vom F. 128—133° auf. — Die Reduktion der letzteren S. zur *Hydrozimtsäure*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$, ist bereits von PAAL und GERUM mit Wasserstoff und kolloidalem Palladium durchgeführt worden; sie gelang jetzt unter Verwendung von überschüssigem H_2 auch mit der Phenylpropionsäure, bezw. deren primärem Halbproduktionsprod., wobei die Ausbeuten 75—80% der Theorie erreichten. Nadeln aus PAe. oder W.; F. 47—48°. Als Nebenprod. war eine neutrale M. entstanden, die einen angenehm riechenden, mit Wasserdampf flüchtigen Körper in geringer Menge enthielt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 3930—39. 23/10. [2/10.] Erlangen. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.)

STELZNER.

Håkan Sandqvist, *Über Phenanthren-3-sulfosäure und einige ihrer Derivate*. Die *Phenanthren-3-sulfosäure*, $C_{14}H_9 \cdot SO_3H$, entsteht langsam bei Einw. von W. auf das Sulfochlorid, schnell unter Freiwerden von Wärme, wenn eine Lsg. des Sulfochlorids in Pyridin mit W. versetzt wird. Auch beim Kochen des Sulfochlorids mit A. entsteht neben dem Äthylester freie S. Zur Darst. der freien S. wurde entweder das Sulfochlorid 10 Stdn. mit W. gekocht und die Fl. mehrmals unter Zusatz von W. eingedampft, oder es wurde eine w. gesättigte Lsg. des K-Salzes mit $BaCl_2$ zum Ba-Salz umgesetzt und aus diesem mit H_2SO_4 die S. freigemacht. Sie

bildet weiße, sauer und bitter schmeckende Blättchen (aus Bzl.), ist sl. in W. und bildet damit zwei Hydrate, ein solches mit $2\text{H}_2\text{O}$ vom F. 88—89°, eines mit H_2O vom F. 120—121°. Die wasserfreie S. hat F. 175—177°. Das beim Umkrystallisieren erhaltene Gemisch der Hydrate geht über H_2SO_4 langsam (u. unvollständig?) in das Monohydrat, oberhalb 86°, schneller bei höherer Temp. in die wasserfreie S. über. Über den F. erhitzt, bildet sie einen bläulichgrünen Sirup, der sich in W. leicht l. zu einer fluoreszierenden, trüben Fl., die nach längerer Zeit einen feinen Nd. absetzt. Die beiden höher schmelzenden Arten der S. gehen an feuchter Luft in das Dihydrat über. An mit Wasserdampf gesättigter Luft zerfließt die S. Leitfähigkeit bei 18,00° $\Lambda_\infty = 344$ ($v_{32} = 313,2$; Leitfähigkeit des Wassers bei 16° $1,8 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1} \text{ Ohm}^{-1}$). Die S. folgt nicht OSTWALDS Verdünnungsgesetz, entspricht auch nicht gut den Formeln von RUDOLPHI u. VAN'T HOFF.

K-Salz (vgl. WERNER u. Mitarbeiter, LIEBIGS Ann. 321. 266; C. 1902. II. 56); entweder mkr. beiderseits zugespitzte, sechsstellige Blättchen mit oft verschieden großen Winkeln oder langgestreckte Rechtecke oder (besonders aus konz. Lsgg.) polyedrische Körner oder Büschel von gebogenen, schmalen, monoklinen(?) Blättchen oder haarfeine Nadeln; 100 g W. von 20° lösen 0,342 g wasserfreies Salz, 6,94 g bei Siedetemp. der gesättigten Lsg. Die Lsg. des Salzes gibt mit Bromwasser in der Wärme hauptsächlich phenanthrenchinon-3-sulfosaures Kalium, weniger monobromphenanthren-sulfosaures Kalium. — $\text{NH}_4 \cdot \text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_3\text{S}$; wasserfrei; kann ohne Zers. bis über 290° erhitzt werden. — $\text{Na} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_3\text{S} + \text{H}_2\text{O}$; unregelmäßige Krystallkörner von rhombischem Querschnitt; das W. geht bei 120° weg. 100 g W. lösen bei 20° 1,1 g wasserfreies Salz. — $\text{Ca}(\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_3\text{S})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$; schwach gelblichbraune Krystallkörner; das W. geht über 130° fort; 100 g W. von 20° lösen 0,153 g wasserfreies Salz. — $\text{Ba}(\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_3\text{S})_2 + 3\text{H}_2\text{O}$; weiße, dem K-Salz ähnelnde Blättchen; das W. geht schon unter 110° weg; 100 g W. von 20° lösen 0,03 g wasserfreies Salz. — $\text{Mg}(\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_3\text{S})_2 + 4\text{H}_2\text{O}$; große, dünne, schwach gelblichbraune Blätter; wird über 135° wasserfrei; 100 g W. von 20° lösen 0,116 g wasserfreies Salz; wahrscheinlich existiert noch ein Salz mit $5\text{H}_2\text{O}$, von denen eines über H_2SO_4 , eines über 110° u. drei bei höherer Temp. fortgehen; möglicherweise kommen noch mehr Hydrate vor; der von WERNER u. a. gefundene Gehalt ist $1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, nicht $2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. — $\text{Zn}(\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_3\text{S})_2 + 4\text{H}_2\text{O}$; schwach gelbes Krystallpulver; 100 g W. von 20° lösen 0,19 g wasserfreies Salz. — Ferrosalz, $\text{Fe}(\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_3\text{S})_2 + 5\text{H}_2\text{O}$; schwach gelbes, blätteriges Krystallpulver; 100 g Wasser von 20° lösen 0,2 g wasserfreies Salz. — $\text{Pb}(\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_3\text{S})_2 + 3\text{H}_2\text{O}$; schwach gelblichbraune, körnige Krystallmasse; verwittert bei 120°; 100 g W. von 20° lösen 0,08 g wasserfreies Salz. — $\text{Cu}(\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_3\text{S})_2 + 4\text{H}_2\text{O}$; schwach grüne Schuppen; 100 g W. von 20° lösen 0,09 g wasserfreies Salz. — $\text{Ag} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_3\text{S}$; weiße, bald etwas dunkel werdende Blättchen; 100 g W. von 20° lösen 0,20 g.

Phenanthren-3-sulfochlorid, $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_3\text{ClS}$; schwach gelbe, spitze Blätter oder große Tafeln von rhombischem Querschnitt; schm. bei 110—111° und (wie bei mehreren anderen Phenanthrenderivaten) nach dem Erstarren von neuem bei 114°, oder umgekehrt zuerst bei 114°, dann 110—111°; ll. in Pyridin; sehr beständig gegen W.; bei 160—170° entsteht mit W. quantitativ Phenanthren unter Abspaltung der Sulfogruppe. Die Reduktion geht ziemlich weit unter Entw. von H_2S . — Phenanthren-3-sulfobromid, $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_3\text{BrS}$; aus dem K-Salz und 1 Mol. PBr_5 ; hellgelbe, quadrat- oder rhombenähnliche Tafeln oder Polyeder (aus Lg.), F. 140°; gibt mit A. auch Säure u. Ester. — Phenanthren-3-sulfamid, $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{NS}$; entsteht bei längerem Kochen des Chlorids mit NH_3 oder durch Schütteln des Chlorids in Benzollsg. mit konz. NH_3 ; farblose Blätter (aus wss. A.), F. 189,5—190°; l. in A. und Eg, wl. in Bzl. und W. — Phenanthren-3-sulfosäuremethylester, $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{S}$; weiße Blättchen, F. 119°. — Phenanthren-3-sulfosäureäthylester, $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{S}$; langgestreckte Blätter

oder platte Nadeln, F. 107—108°; zll. in A. u. Bzl., weniger l. in Ä. — *3-Phenanthrol*, $C_{14}H_9OH$; entsteht durch Schmelzen des K-Salzes der S. mit Kali; rechteckige, lange Blätter (aus Bzl. + etwas Lg.), große, wahrscheinlich monokline Prismen (aus A. + W.); F. 118,5 u. 121° (vgl. das Sulfochlorid); sll. in A., ll. in Bzl. und Thionylchlorid, l. in Lg., swl. in W.; die Pikrinsäureverb. des 3-Phenanthrols bildet orangefarbene Nadeln vom F. 158—159°. Mit PCl_5 entsteht wenig 3-Phenanthrylphosphorsäureester; 3-Chlorphenanthren konnte auch bei Anwendung von Thionylchlorid nicht isoliert werden. — *3-Chlorphenanthren* und 3(?)-*Dichlorphenanthren*, $C_{14}H_9Cl$ und $C_{14}H_9Cl_2$; beim Dest. oder Erhitzen des Sulfochlorids mit einer gleichen oder etwas größeren Menge von PCl_5 erhält man eine fast weiße, wachsartige M., enthaltend wahrscheinlich 3-*Chlorphenanthren* (zu wolligen oder federbüschelartigen Aggregaten gruppierte Nadeln vom F. 81° und 70,5—71° [vgl. das Sulfochlorid]; mit Wasserdampf schwer flüchtig; ll. in Ä., zll. in A.), sowie *Dichlorphenanthren*, weiße Krystalle (aus A. + W.), F. 124°. (LIEBIGS Ann. 369. 104—18. 27/9. [4/7.] Chem. Inst. d. Univ. Upsala) BLOCH.

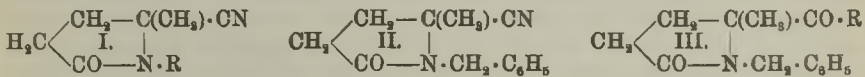
Richard Willstätter, *Über die Bindung des Eisens im Blutfarbstoff*. Gemeinsam mit HERM. FRITZSCHE hat der Vf. nachgewiesen, daß das Chlorophyll sich von einer Tricarbonsäure ableitet. Beim Erhitzen mit konz. Alkalien entstehen zuerst Mg-haltige Dicarbonsäuren (Glaukophyllin u. Rhodophyllin), dann zwei Mg-haltige Monocarbonsäuren (Pyrro- und Phyllophyllin von der Zus. $C_3H_4O_3N_4Mg$). Diese zwei- und einbasischen *Phylline* bilden Salze und Ester; ihre Carboxyle stehen in keiner Beziehung zum komplex gebundenen Metall. Das Mg im Chlorophyll und die Gruppe $FeCl$ im Blutfarbstoff sind gleichartig gebunden (WILLSTÄTTER, PFANNENSTIEL, LIEBIGS Ann. 358. 212; C. 1908. I. 957); im Häm sind nach der B. der Hämester (nicht Äther) von NENCKI und ZALESKI, Ztschr. f. physiol. Ch. 30. 384; C. 1900. II. 917, und nach der Salz- und Esterbildung der Porphyrine, namentlich des Mesoporphyrins (Ztschr. f. physiol. Ch. 37. 54; C. 1903. I. 44) unzweifelhaft zwei Carboxyle enthalten. Nun nehmen O. PILOTY und S. MERZBACHER (S. 1342) nach der Entdeckung der Hämopyrrolocarbonsäure an, daß das Eisenatom im Häm in und Hämatin an die beiden Carboxylgruppen gebunden ist, wobei die vier N-Gruppen der vier Pyrrolringe das Metallatom in eine komplexe Sphäre ziehen, so daß nur eine Affinität des komplex gewordenen dreiwertigen Eisenatoms als ionisierbare Affinität wirken kann. Diese Schlußfolgerung ist nach dem Vf. nicht zutreffend. Häm in ist nicht das Fe-Salz einer Carbonsäure, sondern eine freie S. Das Metall im Häm in (und im Chlorophyll) ist nur an den N gebunden. Auch W. KÜSTER (vgl. W. KÜSTER, FUCHS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2021; C. 1907. II. 70) hat bereits die Chlorferrigruppe als Substituenten der Iminogruppen von zwei Isoindolkernen angenommen. Es liegen aber nicht einfache



Imidsalze vor, sondern das Metall ist komplex gebunden, und das führt nach den maßgebenden Vorstellungen von der Konstitution der komplexen Metallverb. u. der Metallderivate der Säureimide etc. zu vorstehendem Ausdruck. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3985—86. 23/10. [7/10.] Chem. Lab. d. schweiz. Polytechnikums. Zürich.) BLOCH.

O. Kühling und L. Frank, *Über Ketone der Pyrrolidonreihe*. Bei der Umsetzung von Lävulin säureäthylester mit HCN und primären Aminen entstehen entweder Glutarsäurederivate von der Zus. $CH_3 \cdot C(CN) \cdot (NH \cdot R) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2R$

oder Pyrrolidonverbb. von der Formel I. Von diesen Verbb. ausgehend, sind bisher Amide, Säuren, Thioamide und in einigen Fällen auch Amidoxime dargestellt worden. Eine weitere Gruppe von Pyrrolidonderivaten wird mit Hilfe der von BLAISE (C. r. d. l'Acad. des sciences 133. 1217; C. 1902. I. 299) angegebenen Modifikation der GRIGNARDSchen Rk. erhalten. Bei der Einw. von Alkyl- oder Arylmagnesiumhalogeniden auf das neu beschriebene *1-Benzyl-2-methylpyrrolidon-2-nitril* (II.) entstehen Ketone von der Zus. III., so mit Methylmagnesiumhalogenid das *Benzylmethylacetylpyrrolidon* (Formel III., R = CH₃). Diese Ketone, von denen die eben erwähnte Acetylverb. und die entsprechende Propionylverb. in krystallinischem Zustande, die Benzoylverb. als Öl erhalten wurden, geben keine Phenylhydrazone und Semicarbazone. Die Oxime, welche bei der Einw. von freiem oder salzsaurem Hydroxylamin selbst bei 150° nur in geringer Menge entstehen, werden in besserer Ausbeute beim Erhitzen der Komponenten in Ggw. eines großen Überschusses von Ätzalkalien (vgl. AUWERS, V. MEYER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 22. 604) erhalten.



Das *1-Benzyl-2-methylpyrrolidon-2-nitril* (II.) wird beim Erwärmen von Lävulin säureäthylester mit Benzylamin u. wasserfreier Blausäure im absol. A. unter Druck auf 100° erhalten. Neben diesem Pyrrolidonderivat entsteht eine basische Verb., wahrscheinlich die diesem entsprechende Glutarsäureverb., C₆H₅·CH₂NH·C(CN)·(CH₃)·CH₂·CH₂·CO₂·C₂H₅, die sich in reinem Zustande nicht isolieren läßt und sowohl durch Erhitzen für sich nach Abtrennung von den übrigen Reaktionsprodd., wie auch in Mischung mit diesen nach dem Verjagen des Lösungsmittels in das Benzylmethylpyrrolidonnitril übergeht. Letztere Verb. wird in würfelförmigen Krystallen vom F. 76—77° erhalten, ist swl. in W. und Lg., wl. in Ä., ll. in A., Bzl., Eg. — Gibt man zu einer äth. Lsg. von Äthylmagnesiumjodid tropfenweise eine Lsg. des Nitrils in Bzl. und kocht dann 1 Stde., so erhält man das *1-Benzyl-2-methyl-2-propionylpyrrolidon* (Formel III.: R = C₃H₇). Säulenförmige Prismen aus Lg., F. 66—67°, wl. in Lg. und W., ll. in A., Ä., Bzl. — *Oxim*, C₁₃H₁₄NO·C(:NOH)·CH₂·CH₃. Aus dem Keton, salzsaurem Hydroxylamin u. überschüssiger NaOH in sd. wss. alkoh. Lsg. Sechseckige Blättchen mit parallelen Endflächen aus verd. A., F. 135—136°; l. in Ä. u. Eg., wl. in h. W., kaum l. in Lg., zl. in A. und h. Bzl., ll. in Aceton. — Das Oxim bildet beim Erhitzen mit 12%ig. H₂SO₄ im Rohr auf 150° das Keton zurück. — *1-Benzyl-2-methyl-2-acetylpyrrolidon* (Formel III.: R = CH₃). Aus Methylmagnesiumjodid in Ä. durch Benzylmethylpyrrolidonnitril in Bzl. Prismatische Krystalle, F. 67—68°; swl. in W., wl. in Lg., sonst ll. — *Oxim*, C₁₄H₁₆O₂N₂. Nadeln aus Methylalkohol oder aus Lg. + Bzl., F. 141°; swl. in Lg., wl. in W., l. in Ä., Eg., A., Bzl. — Beim Erwärmen einer äth. Lsg. von Phenylmagnesiumbromid oder -jodid und einer Lsg. von Benzylmethylpyrrolidonnitril in Bzl. wird das *1-Benzyl-2-methyl-2-benzoylpyrrolidon* als hellgelbes Öl erhalten. Dieses gibt beim Kochen mit Hydroxylamin und überschüssiger NaOH das *Oxim*, C₁₃H₁₄ON·C(:N·OH)·C₆H₅. Nadeln aus A., F. 218—219°, l. in h. A., h. Bzl. und Eg., wl. in W., fast unl. in Lg. Das Oxim liefert beim Erhitzen mit 12%ig. H₂SO₄ auf 150° ein hellgelbes, mit obigem identisches Öl. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3952—58. 23/10. [11/10.] Berlin. Technol. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

E. Wedekind, *Über das Verhalten ungesättigter Gruppen in quartären Ammoniumsalzen und tertiären Sulfoamiden*. Die Beobachtung EMDES (S. 514), daß die *Doppelbindung* im Trimethylcinnamylammoniumchlorid nicht reduzierbar ist, ver-

anlaßt den Vf. zur Mitteilung der folgenden Tatsachen, die zum Teil schon vor mehreren Jahren in Gemeinschaft mit F. Oberheide ermittelt worden sind. — Weitere Beispiele für die Eigenschaft des Ammoniumkomplexes, Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen unempfindlich gegen reduzierende Mittel zu machen, sind die Darst. des *N-Allyltetrahydrochinolins* durch Reduktion von *Chinolinjodallylat* mit $\text{Sn} + \text{HCl}$, sowie die Fähigkeit des *N-Allylanilins*, sich durch Spaltung seiner Nitroverb. mit dem gleichen Mittel reinigen zu lassen. — Aber auch die Kohlenstoff-Sauerstoff-Doppelbindung wird durch den Ammoniumrest vor der Reduktion geschützt, denn bei dem Vers., *Phenacylammoniumsalze*, $(\text{R})_3\text{N}(\text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{Hg}$, in die entsprechenden Carbinole überzuführen, trat bei Anwendung saurer Agenzien totale Zers. ein, während neutrale Mittel überhaupt nicht einwirkten. — Auch in gewissen *Derivaten des dreiwertigen Stickstoffs* zeigt die Doppelbindung — allerdings in ganz anderer Richtung — ein anomales Verhalten: Das *p-Toluolsulfoallylisobutylamid* läßt sich mit Schwefelsäurechlorhydrin bei 130 bis 140° nicht spalten, u. analoge Beobachtungen hat auch MARCKWALD gemacht, der dem Vf. mitteilte, daß seine sonst recht glatt verlaufende Methode auch bei anderen Sulfosäureamiden versagt, die Radikale mit doppelten Bindungen, bezw. Benzolringe enthalten. Auch das Erhitzen solcher Amide mit HCl unter Druck nach HINSBERG verläuft nur äußerlich glatt, indem zwar *p-Toluolsulfosäure* abgespalten, im übrigen aber ein Basengemisch erhalten wird, das keine wesentlichen Mengen der erwarteten Tertiärbase aufweist.

Das *p-Toluolsulfoallylisobutylamid*, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2) [\text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2]$, entsteht aus dem *p-Toluolsulfoallylamid*, $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{NS}$ (Nadeln aus verd. A., F. 64–65°), das man aus *p-Toluolsulfosäurechlorid* durch Schütteln mit Allylamin und verd. NaOH gewinnt, durch Erhitzen mit den berechneten Mengen Isobutylbromid und alkoh. Kali auf 100° zu etwa 70% der Theorie. Es ist ölig u. liefert beim Erhitzen mit konz. HCl auf 130–150° ein zwischen 100 und 230° sd. Basengemisch; das zugehörige Hydrochlorid wird nach dem Umlösen aus A. gegen 230° fl. — Das zu 65% der Theorie erhaltene *p-Toluolsulfoisobutylamid*, $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{NS}$, schm. bei 78° und unterscheidet sich vom Allylamid durch seine Schwerlöslichkeit in NaOH. Es reagiert schon mit Äthylbromid nicht mehr glatt, und setzt sich — wohl aus sterischen Gründen — mit anderen Alkylhaloiden, auch mit Allyl- oder Benzyljodid, überhaupt nicht mehr um. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3939–41. 23/10. [Sept.] Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.)

STELZNER.

Physiologische Chemie.

J. Jais und C. Kreuzer, *Gersten der Ernte 1909*. Tabellarische Zusammenstellung der *Analysenresultate* einer Anzahl von *Gersten* der letzten Ernte, aus denen hervorgeht, daß sich der Stickstoff- und Stärkegehalt in ganz normalen Grenzen bewegen. Gegen das letzte Jahr zeigen die untersuchten Gersten einen erheblich niedrigeren Stickstoff- und höheren Stärkegehalt. Der Wassergehalt war bei den bayrischen Gersten ziemlich hoch. Die Keimvers. ergaben günstige Resultate. Einzelheiten sind im Original einzusehen. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 32. 557–58. 16/10. München. Wissenschaftl. Stat. f. Brauerei.)

BRAHM.

Tunmann, *Über krystallinische Ausscheidungen in einigen Drogen (Hesperidine) und über die physiologische Rolle dieser Körper in den Pflanzen*. Die Krystalle in *Hyssopus* u. in *Tilia* wurden als Hesperidin erkannt, die in den Verbascumhaaren als ein dem Hesperidin nahestehender Stoff. Die Unters. ähnlicher Bildungen in anderen Drogen führte dann zu dem Ergebnis, daß in den Pflanzen eine ganze

Reihe von Hesperidinen vorkommt, die sich vielleicht nur durch die Zus. ihres Zuckers voneinander unterscheiden, vielleicht auch kleine Differenzen im Aglykon aufweisen. Beim Erhitzen kleiner Gewebeteilchen auf dem Objektträger bis auf 240° dürfen die Krystalle sich nicht verändern. — Des weiteren wird die physiologische Rolle der Hesperidine des näheren erörtert. Den Hesperidinen fällt wahrscheinlich die Aufgabe zu, das *Phloroglucin* zu eliminieren, und letzteres ist wahrscheinlich im Gegensatz zu den Angaben WAAGES (vergl. C. 1890. II. 1017) ein Abbauprodukt sekretartiger Natur, welches teils in Form von Phloroglykottannoiden, teils als Hesperidine bei der Rindenschuppung und beim Laubfall abgestoßen wird. (Apoth.-Ztg. 24. 731. 29/9.; Ztschr. Allg. Österr. Apoth.-Ver. 43. 447—48. 9/10. Vortr. v. d. 81. Vers. Deutscher Naturforscher u. Ärzte in Salzburg.)

HEIDUSCHKA.

Mac Fahrland, *Läßt sich durch autolytierte Organe bei der gleichen Spezies Anaphylaxie erzeugen?* Beim Kaninchen verursacht Extrakt von Kaninchenleber, das 24 Stunden autolytiert wurde, unregelmäßige und zuweilen schwere toxische Symptome; die Schwere der letzteren scheint bei den einzelnen Lebern sehr verschieden zu sein. Extrakte von Kaninchenlebern und -nieren, die 7—19 Tage autolytiert waren, brachten keinerlei toxische Symptome hervor, noch bewirkten sie überhaupt Krankheitserscheinungen. Bei den einen Tag autolytierten Lebern waren die Ergebnisse schwankend; im allgemeinen wurde keine Anaphylaxie erzeugt; bei der 4. Injektion erkrankten aber die vorbehandelten Tiere. (Arch. f. Hyg. 71. 1—7. Berlin. Hyg. Inst. der Univ.)

PROSKAUER.

S. J. Meltzer und J. Auer, *Eine Vergleichung der „Volhardschen Methode der künstlichen Atmung“ mit der von Meltzer und Auer in der „kontinuierlichen Respiration ohne respiratorische Bewegungen“ verwendete Methode.* In Erwiderung des von BIEDL u. ROTHEBERGER (S. 1065) gemachten Hinweises auf die VOLHARDSche Methode betonen die Vff., daß ihr Verfahren (S. 725) vom VOLHARDSchen in der Methodik und in den Resultaten prinzipiell verschieden ist. (Zentralblatt f. Physiol. 23. 442—43. [2/10.] 4/9.)

GUGGENHEIM.

Frank P. Underhill und Warren W. Hilditch, *Beobachtungen über den Kohlenhydratstoffwechsel bei totaler Thyreoidektomie und partieller Parathyreoidektomie.* Wenn bei Hunden die Thyreoidektomie u. eine partielle Parathyreoidektomie ausgeführt wird, so genügt die Anwesenheit von 2 Glandulae parathyreoidae, um das Tier am Leben zu erhalten. Es wird nach dieser Operation keine Abnahme der Assimilationsfähigkeit für subcutan eingeführte Glucose gefunden. Auch eine Zunahme der Ammoniakausscheidung konnte im Harn nicht beobachtet werden. Nach Entfernung einer Thyreoidea und von drei Nebenschilddrüsen konnte eine deutliche Abnahme der Zuckerassimilationsfähigkeit beobachtet werden. Nach Entfernung der beiden Schilddrüsen bewirkt salzsaures Adrenalin in Dosen von 1 mg pro kg Körpergewicht eine deutliche Glucosurie, vorausgesetzt, daß zwei Nebenschilddrüsen vorhanden sind. Myxoedem wurde nach den Operationen nicht beobachtet. (Amer. Journ. Physiol. 25. 66—76. 1/10. Yale Univ. SHEFFIELD Lab. of Physiolog. Chem.)

BRAHM.

Wolfgang Weichardt, *Über Eiweißüberempfindlichkeit und Beeinflussung des Zellstoffwechsels.* Bei Eiweißanaphylaxie wird der anaphylaktische Shock veranlaßt durch parenterale Verdauung von Eiweiß seitens fermentartig wirkender Antikörper. Die bei dieser Anaphylaxie auftretenden Krampferscheinungen sind wahrscheinlich auf osmotische Störungen an lebenswichtigen Zentren zurückzuführen, welche durch aus dem kolloidalen Eiweiß, analog der enteralen Verdauung, entstehende Stoffe

mit Volumenenergie (Peptone, Aminosäuren) veranlaßt werden. Außer derartigen, in größerer Menge deletären Substanzen tritt bei den Versuchstieren, welche nicht tödliche anaphylaktische Shocksymptome dargeboten haben, ein Eiweißabspaltungsprod., *Kenotoxin*, auf, welches Erniedrigung der Körpertemp., Atemverlangsamung und Sopor veranlaßt. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 52. 77—85. 18/10. Erlangen.)

PROSKAUER.

J. Chevalier, *Vergleichende Untersuchungen über die Lokalanästhetica*. Vf. vergleicht Cocain, Stovain, Anästhesin, Novocain, Alypin u. Eucain B hinsichtlich ihrer Giftigkeit, lokalen Wrkg., ihrer Wrkg. auf das Blut u. ihres therapeutischen Wertes miteinander. Von diesen Mitteln besitzen neben Cocain, welches trotz seiner Giftigkeit und intensiven gefäßzusammenziehenden Wrkg. immer gebraucht werden wird, Stovain u. Novocain den größten therapeutischen Wert. Alypin äußert Reizwrkkg., Eucain B ist zu giftig, Anästhesin ist zu wenig löslich. In der Chirurgie wird das Stovain, in der Zahnheilkunde das Novocain bevorzugt. Wegen weiterer Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 16. 518 bis 521. Sept.)

DÜSTERBEHN.

Gärungschemie und Bakteriologie.

P. Martinand, *Über die alkoholische Gärung bei Gegenwart von schwefliger Säure*. Setzt man zu Weinmost schweflige Säure, so verbindet sie sich zum Teil mit dem Zucker, eine wechselnde Menge bleibt frei, und diese freie S. allein wirkt gärungshemmend. Die Gärung kann jedoch später eintreten, wenn die anfangs zugesetzte Menge SO₂ nicht zu groß war. Der Vf. stellte Verss. darüber an, ob diese Gärung der Gewöhnung der Hefe an die schweflige S. zuzuschreiben ist, und kommt dabei zu folgenden Ergebnissen: Die Hefe kann eine Würze, welche freie schweflige Säure enthält, nicht vergären. Die Gärung in den mit viel schwefliger S. versetzten Würzen wird durch Mikroorganismen verursacht, welche von den Saccharomyceten verschieden sind, schwaches Gärvermögen zeigen und keine Askosporen bilden. Diese Organismen — der Vf. zählt sie zu den Torulaarten — bringen die freie schweflige S. zum Verschwinden, vermehren sich u. herrschen vor, wenn die freie schweflige S. verschwunden ist. Die freie schweflige S. verschwindet, indem sie entweder in Schwefelsäure übergeht oder sich mit den Aldehyden verbindet, welche sich durch die Torulaarten am Anfang der Gärung oder durch die Hefen gebildet hatten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 465—67. [30/8.*]) BLOCH.

Justus Gaule, *Die Beeinflussung der Tätigkeit der Hefe durch das Solenoid*. Im Anschluß an die Verss. von ROSENTHAL (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1908. 20; C. 1908. I. 593) untersucht Vf., ob die alkoh. Gärung durch Hefe beeinflußt wird, wenn sich das Gärungsgefäß in einem von unterbrochenem Strome (110 Volt, 3,7 Amp.) durchflossenen Solenoid oder in der primären Rolle eines DU BOISSchen Schlittens befindet. Es findet in beiden Fällen eine Steigerung der CO₂-Entw. gegenüber der n. Gärung statt. (Zentralblatt f. Physiol. 23. 469—73. 16/10. [21/9.])

LÖB.

Hideyo Noguchi, *Über die Einwirkung von Seifen auf die Lebensfähigkeit und immunisierende Eigenschaft des Tuberkelbacillus*. Die verschiedenen Verbb. der Ölsäure besitzen ein ausgezeichnetes baktericides Vermögen gegenüber den verschiedenen Typen des Tuberkelbacillus; dieses Verhalten der Ölseifen hängt nicht in dem gleichen Grade von ihren einzelnen Komponenten, als vielmehr von

deren Mischung ab. Daher ist es wahrscheinlich, daß die höhere bakterientötende Aktivität der Ölseifen den die B. der Ölseife begleitenden Veränderungen ihrer physikalischen Eigenschaften zuzuschreiben ist, namentlich ist die Fähigkeit des leichteren Eindringens durch die wachsartige Haut des Tuberkelbacillus wichtig. Bei Meerschweinchen kann durch Injektion mit Emulsion von durch Ölseife abgetöteten Tuberkelbacillen ein Zustand der Immunität gegen den Bac. tuberculosis hervorgerufen werden. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 52. 85—92. 18/10. ROCKEFELLER Inst. for Medic. Research. New-York.) PROSKAUER.

Riemer, Beitrag zur Kenntnis des Stoffwechsels des Micrococcus pyogenes aureus. In diesen Verss. wurde die CO_2 -Produktion als ein Maßstab für den Stoffwechsel des Micrococcus gewählt, in der Absicht, durch die Best. desselben nach Ablauf, Menge u. Beziehung zur Bakterienmasse ein Bild von den Umsetzungsvorgängen im Leben dieses Organismus zu geben. Die CO_2 ist als ein Produkt der Oxydation, daher als ein Dissimilationsprod. aufzufassen. Bei Zusatz von Traubenzucker zu den Nährlsgg. wird der Atmungstypus des Staphylococcus gegenüber zuckerfreien Nährmedien in der Weise geändert, daß auf einen schnellen Anstieg in den ersten Tagen ein fast ebenso schnelles Absinken bis zum Aufhören der CO_2 -Produktion um den 10. Tag erfolgt. — In der ersten Zeit der Entwicklungsperiode der Bakterien sind B. von CO_2 und Keimzahl scheinbar gleichlaufend, in der späteren Periode tritt aber keine der Bakterienvermehrung entsprechende Steigerung der CO_2 -B. auf. Es ist daraus zu schließen, daß bei dem Aufbau der Leibessubstanz die Oxydationsvorgänge keine große Rolle spielen. (Arch. f. Hyg. 71. 131—222. Rostock. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

E. Tomarkin, „Anios“. Ein neues Desinfektionsmittel. Anios ist für die Großdesinfektion (Schlachthöfe, Kasernen, Stallungen, Schulen, Eisenbahnwagen etc.) bestimmt; es stellt eine klare, grünlich schillernde Fl. dar, die im konz. Zustande nach Formaldehyd riecht. Die 0,5%^{ig.} Lsg. bedingt bei allen zum Vers. herangezogenen Bakterienarten innerhalb relativ kurzer Einwirkungsdauer eine starke Keimverminderung; in der 1—2%^{ig.} Lsg. erfolgte Abtötung sämtlicher Testobjekte, mit Ausnahme der Staphylokokken, innerhalb 30—120 Min. Die 3%^{ig.} Lsg. tötet Coli- und Typhusbacillen sofort ab, Milzbrand- u. Diphtheriebacillen nach 30 Min. In der 4%^{ig.} Lsg. wurden Staphylokokken und Diphtheriebacillen nach 15 Min. vernichtet. Die 5%^{ig.} Lsg. gibt nach 5 Min. eine Abtötung der letzteren nach 5, und der ersteren nach 15 Min. Die Subst. wirkt desodorierend. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 52. 104—7. 18/10. Bern. Inst. zur Erforsch. d. Infekt.-Krankh.) PROSKAUER.

Erw. Richter, Automors. Automors ist ein von GEBR. HEYL & Co., A. G., in Charlottenburg in den Handel gebrachtes Desinfektionsmittel, eine braunschwarze, nach roher Carbonsäure und SO_2 riechende Fl., die mit W. zunächst eine milchige Fl. gibt, welche sich bei stärkerer Verdünnung (2 : 100) durch Absetzen von teerartigen Substanzen nahezu klärt. Die chemische Unters. ergab folgendes. Gebundene H_2SO_4 : 12,37%, freie H_2SO_4 : 14,48%, W.: 53,57%, Asche: 0,37%, nicht sulfurierter Phenole u. KW-stoffe: 3,44%, sulfurierter Phenole u. KW-stoffe (durch Differenz): 15,77%. Das Automors ist also dem Sanatol (vgl. FENDLER, Pharmaz. Ztg. 47. 242; C. 1902. I. 1070) in seiner Zus. u. vermutlich auch in seiner Wirkg.

(vgl. FISCHER und KOSKE, Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 19. 577; C. 1903. I. 984) sehr ähnlich. (Apoth.-Ztg. 24. 780—81. 16/10. Berlin. Pharm. Inst. d. Univ.)
DÜSTERBEHN.

Hans Geilinger, *Experimenteller Beitrag zur chemischen Desinfektion des tuberkelbacillenhaltigen Sputums*. Bei der Beurteilung der baktericiden Wrkg. kommt die Einwirkungsdauer bei Zimmertemp. in Betracht, so daß diejenigen Präparate, welche nach 8-stdg. Einw. noch keine völlige Abtötung bedingt hatten, als ungünstig betrachtet werden müssen. Als wirksame Mittel bezeichnet Vf. Phenol in 3 und 5%ig. Lsg., ferner eine Mischung von 2 $\frac{1}{2}$ % Formaldehyd und 5% Kalilauge; ungünstig waren Kresolseife und Lysol in 5%ig. Lsg., Lysoform und Rohlysoform in 2—5%ig. Lsg. u. Morbicid in 5%ig. Lsg. (Arch. f. Hyg. 71. 87—123. Zürich. Bakter. Abt. des Hyg. Inst. d. Univ. Zürich.)
PROSKAUER.

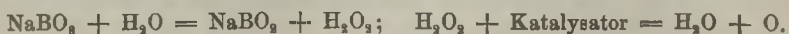
E. Walter, *Über die desinfektorische Wirkung der Zahncreme Kolynos*. Das JENKINSsche „Kolynos“ besteht nach den Angaben von JENKINS selbst aus 33% Seife, 25% gefälltem Kalk, 20% A., 15% Glycerin, 3% Benzoesäure, 2% Eucalyptusöl, 2% Pfefferminzöl, 0,5% Saccharin und 0,25% Thymol. Die 10%ig. Aufschwemmungen der Creme sind imstande, in kürzester Zeit Diphtheriebacillen, Streptokokken und Pneumokokken abzutöten; das Präparat bringt seine desinfizierende Eigenschaft nicht nur im Reagensglase, sondern auch in der Mundhöhle des Menschen gegenüber den unter natürlichen Bedingungen stehenden Krankheitserregern zur Geltung, vermag Fäulnisprozesse zu verhindern u. bereits vorhandene einzuschränken. Das Mittel hat sich nach monatelangem Gebrauch als unschädlich erwiesen. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 51. 434—39. 3/9. Greifswald. Hyg. Inst. d. Univ.)
PROSKAUER.

A. Zoffmann, *Die Säuerung von Milch und Rahm während des Sommers*. Regeln zur Erreichung einer reinen, guten Säuerung, die zur Herst. guter Butter erste Bedingung ist. Vorteilhaft ist bei großer Hitze, den Rahm sofort nach dem Pasteurisieren auf 2,5—4° abzukühlen, nach Zusatz des Säureweckers auf 13—15° zu erwärmen, und sobald der Rahm reif ist, wieder auf 4° abzukühlen, wodurch weitere Säuerung und Entw. von schädlichen Bakterien verhindert wird. Auch Buttermilch sollte sofort nach dem Buttern auf 2,5—4° abgekühlt und den Verbrauchern möglichst k. zugeführt werden. (Milch-Ztg. 38. 481—82. 9/10. Kopenhagen.)
RÜHLE.

Theodor v. Czeglédy, *Die Erzeugung von Käse aus pasteurisierter Milch*. (Bericht auf dem IV. Internat. Kongreß für Milchwirtschaft zu Budapest am 6. bis 11/6. 1909.) Das Pasteurisieren ist für die Butterbereitung von großer Bedeutung geworden, da es die Herst. guter und haltbarer Butter gewährleistet. Dagegen kann aus pasteurisierter Milch nur Käse geringerer Qualität als aus Rohmilch erzeugt werden; bei Backstein- u. ähnlichen Weichkäsen wurde noch das verhältnismäßig beste Ergebnis erzielt. (Milch-Ztg. 38. 483—84. 9/10. Sárovar. Milchwirtschaftl. Fachschule.)
RÜHLE.

Medizinische Chemie.

Alfred Zucker, *Sauerstoffbäder*. Natriumperborat eignet sich vorzüglich zu Sauerstoffbädern. Versetzt man eine wss. Lsg. davon mit einer katalytisch wirkenden Substanz, so wird der labile O in statu nascendi abgepalten:



Zu diesen Katalysatoren gehören auch verschiedene Enzyme und Fermente im tierischen Organismus. Vergleichende Messungen über die *katalytische Fähigkeit der Oxydasen* einzelner Organe ergaben folgende Skala: Milz, Leber, Lunge, Pankreas, Niere, Muskel. Die Bereitung des Sauerstoffbades mittels Oxydasen, wie es die Firma ELB in Dresden nach den Angaben des Vfs. herstellt, ist folgendermaßen: Man schüttet das NaBO_2 in das W., drückt alsdann den in einem Stoffkissen befindlichen organischen Katalysator aus, worauf sofort eine bis zu $\frac{1}{2}$ Stde. andauernde gleichmäßige Entw. des O in feinsten Perlen erfolgt. (Apoth.-Ztg. 24. 720—21. 25/9.; Pharm. Post 42. 810—11. 5/10.; Pharm. Zentralhalle 50. 834—37. 7/10. Vortr. v. d. 81. Vers. Deutscher Naturforscher und Ärzte in Salzburg.)

HEIDUSCHKA.

Esisio Mameli und Giuseppe Ciuffo, *Das Aspirochyl (p-aminophenylarsinsaures Quecksilber) und dessen Heilwirkung*. Das Aspirochyl wird durch Behandeln einer wss. Lsg. von p-aminophenylarsinsaurem Na mit Quecksilberchlorid gewonnen. Der

erhaltene Nd. wird chlorfrei gewaschen. Die Zus. ist $\left(\text{NH}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{As} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{OH} \\ \text{O} - \end{array} \right)_2 \text{Hg}$.

Der Hg-Gehalt beträgt 31,64%. Das Aspirochyl ist wl. in k. W., etwas mehr in h. W. Es ist in den gewöhnlichen organischen Solvenzien unl., l. dagegen in SS. und in verd. Alkalien. Zur klinischen Verwendung dienen Suspensionen in Glycerin und Vaselineöl. Es finden sich noch Angaben über die Einw. auf den Blutdruck, die Giftigkeit u. klinische Beobachtungen an Luespatienten. (Clinica medica ital. 1909. 339—53. Pavia. Univ. Chem. Inst. und Clinica Dermosifilopatica. Sep.)

BRAHM.

Strubell, *Über die Einwirkung der Pyocyganase auf das Diphtherietoxin*. Durch Pyocyganase erleidet das Diphtherietoxin in vitro eine Verminderung seiner Giftigkeit. Ob dies auf eine Giftbindung oder -zerstörung zurückzuführen ist, läßt Vf. noch unentschieden. Die Herabsetzung der Giftigkeit bei gleichzeitiger Injektion von Pyocyganase u. Diphtherietoxin an verschiedenen Stellen des Versuchstieres oder eine Giftbindung oder Zerstörung im Tierkörper scheint nicht stattzufinden. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 51. 426—32. 3/9. Dresden. Opsonisches Lab. im Pathol. Inst. d. Tierärztl. Hochsch.)

PROSKAUER.

A. Marie, *Antitoxische Eigenschaften der Gehirnsubstanz gegen die Tollwut*. In der menschlichen Gehirnsubstanz soll ein *Antitoxin gegen das Tollwutgift* enthalten sein. Die antitoxischen Eigenschaften zeigen sich in den Preßsäften der Gehirne verschiedener Kranken und scheinen an gewisse Nucleoproteide gebunden zu sein. Die Gehirne von verschiedenen Tieren zeigen keine derartigen antitoxischen Wrkgg. (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 234—36. [19/7.*]) GUGGENHEIM.

Rud. Ehrmann, *Bemerkungen zu der Arbeit von R. H. Kahn: Zur Frage nach der inneren Sekretion des chromaffinen Gewebes*. Bezugnehmend auf die Arbeit von KAHN (S. 740) betont Vf., daß die Prioritätsansprüche von S. J. MELTZER und CL. MELTZER-AUER, betreffend die Pupillenrk. des Adrenalins, unbegründet sind. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 129. 402—6. 25/9. Berlin.)

RONA.

Agrikulturchemie.

F. Pilkington Sargeant, *Vernichtungsmittel für Pilze, Insekten und Würmer*. Besprechung der dazu verwendeten Chemikalien. (Pharmaceutical Journ. [4] 29. 2^o—37. 14/7.)

BLOCH.

Renato Perotti, *Der biochemische Kreislauf des Phosphorsäureanhydrids im Ackerboden*. Ausführliche Zusammenstellung des Phosphorsäurekreislaufs im tierischen u. pflanzlichen Organismus. (Staz. sperim. agrar. ital. **42**. 537—52.) BRAHM.

Renato Perotti, *Richtlinien über die Kenntnis der natürlichen Veränderung des Cyanamidstickstoffs im Ackerboden und Anwendungsformen zur Düngung in dem landwirtschaftlichen Betrieb. Fünfjährige Beobachtungen und experimentelle Untersuchungen*. Vf. gibt eine kurze Zusammenstellung der sich zum Teil widersprechenden Untersuchungsergebnisse und Ansichten über den Düngungswert und die Veränderung des Cyanamidstickstoffs im Ackerboden im Verlaufe der letzten 5 Jahre. (Staz. sperim. agrar. ital. **42**. 521—36.) BRAHM.

K. Andriik und J. Urban, *Kalireiche, natronarme Rüben*. Die Züchtung von Rüben in einem natronarmen Medium führte zu hoch zuckerhaltigen, aber nicht natronfreien Rüben. Ein hohes Verhältnis von Kali zu Natron erhöht also den Zuckergehalt der Rübe, was die Ansicht zu bestätigen scheint, daß natronreiche Rübe (S. 232) zuckerärmer ist. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen **34**. 1—5. Oktober. Prag. Versuchsstation für Zuckerindustrie.) FRANZ.

Sherman Leavitt und J. A. Le Clerc, *Änderung der Zusammensetzung ungemahlener Getreidearten während der Lagerung*. Die Vff. haben die gleichen Proben verschiedener Cerealien in Zwischenräumen von 6 Monaten analysiert. Die einzelnen Analysenzahlen müssen im Original nachgesehen werden. *Mais* verliert beim Lagern im gemahlene Zustand in einem Jahr ca. 80%, beim Lagern im ungemahlene Zustand ca. 60% seines gesamten Zuckergehaltes (2,16 : 0,36%, bzw. 0,76%). Auch die alkohol- und wasserlöslichen Stickstoffverb. nehmen in zwei Jahren etwa 50% ab, während der Gesamtstickstoffgehalt praktisch unverändert bleibt. Wahrscheinlich lagern sich Proteine zu komplexeren Molekülen um. *Weizen* zeigt bezüglich der Stickstoffverb. ungefähr das gleiche Verhalten, doch ist die Abnahme geringer. Der Zucker im Weizen verhält meist sich ganz anders als im Roggen. Am Ende des ersten Jahres ist gewöhnlich eine Abnahme bemerkbar, dann aber meist eine beträchtliche Zunahme. *Hafer* verhält sich ähnlich wie Roggen. In der *Gerste* zeigen die alkohol- und wasserlöslichen Proteine eine Neigung zur Abnahme. Der Gesamtzucker nimmt beträchtlich ab. *Roggen* zeigt im Laufe eines Jahres nur eine sehr geringe Abnahme des alkohol- u. salzlöslichen Proteins, während das wasserlösliche Protein um ca. 50% abnimmt. Der Zuckergehalt war praktisch konstant geblieben.

Die Extraktion des Zuckers aus Getreidearten kann durch sd. W., W. von 5,7° oder 0,2%ig. Sodalsg. bei Zimmertemp. mit gleichem Resultat geschehen. Die Keimfähigkeit zeigt ebenfalls eine mehr oder weniger große Änderung beim Lagern. Aschengehalt, Gesamtstickstoffgehalt u. Gewicht bleiben praktisch konstant. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **1**. 299—302. Mai 1909. [30/12. 1903.*] Washington. Bureau of Chem. Lab. of vegetable physiolog. Chem.) POSNER.

Mineralogische und geologische Chemie.

K. Fr. Foehr, *Ein neues Mineralsystem*. Vf. will mit je einer Ziffer die chemische Natur oder eine wesentliche physikalische Eigenschaft der Mineralien bezeichnen, letztere sollen also durch Zusammenstellung jener Ziffern „*Kennummern*“ erhalten, und dadurch soll namentlich der Unterricht erleichtert und rasch fördernd gestaltet werden. In Anlehnung an das BREITHAUPT-WEISBACHSche System

werden bezeichnet als 0 Kauste (Mineralien organischen Ursprungs, Bernstein), 1 Hydrolite (in W. l., Steinsalz), 2 Silicite (Si-Verbb., Feldspat), 3 Hydrosilicite (Si-Verbb. mit W., Serpentin), 4 Asilicite (mit anderer S. als SiO_2 , Calcit), 5 Hydroasilicite (mit anderer S. als SiO_2 und W., Gips), 6 Metallolite (schweres Metall in O-Verb.), 7 Hydrometallolite (schweres Metall in O-Verb. mit W.), 8 Metallite (schwere Metalle als Elemente oder Oxyde), 9 Thiometallite (S-Verbb. von schweren Metallen). Weiter bedeutet 0 amorph, 1 regulär holoedrisch, 2 regulär hemiedrisch, 3 hexagonal holoedrisch, 4 hexagonal hemiedrisch, 5 tetragonal holoedrisch, 6 tetragonal hemiedrisch, 7 rhombisch, 8 monoklin, 9 triklin. Zur noch weiteren Charakterisierung dient die Härte, die unter 1 erhalten 0, die mit Härte 1—1,99 bekommen 1, die mit Härte 2—2,99 dagegen 2 etc. Hiernach lautet die Kennnummer für Steinsalz 112, denn es ist in W. l. (Hydrolit) ist regulär holoedrisch und hat Härte 2. Bezüglich der Nebeneinanderstellung des BREITHAUPT-WEISBACHSchen, des NAUMANN-ZIRKELSchen und des FOEHRschen Systemes sei auf das Original verwiesen. (Chem.-Ztg. 33. 1089—90. 12/10. Cöthen.) ETZOLD.

C. Anderson, *Mineralogische Notizen IV. Orthoklas aus Neu-Süd-Wales.* Glasiger *Adular* von Cockburn Creek bei Tamworth hat folgende Zus. 63,90 SiO_2 , 20,61 Al_2O_3 , 0,37 Na_2O , 15,39 K_2O . (Records of the Australian Museum 6. 265 bis 270; Ztschr. f. Krystallogr. 46. 635. 20/8. Ref. BOWMAN.) ETZOLD.

C. Anderson, *Mineralogische Notizen V. Kassiterit, Cerussit, Zeolithe und andere australische Mineralien.* 1. *Chabasit* aus glasigem Basalt von Ben Lomond. — 2. *Analcim* vom gleichen Fundorte. — 3. *Mesolith* vom gleichen Fundorte. — 4. *Natrolith* von Inverell. — 5. *Thomsonit* von Inverell. — 6. *Skolezit* von Werris Creek, in einem zersetzten Andesitgestein. — 7. *Desmin* von Jamberoo.

	SiO_2	Al_2O_3	CaO	K_2O	Na_2O	H_2O (100°—)	H_2O (100°+)	Summe
1.	47,37	19,16	9,52	0,93	1,11	3,43	18,41	99,93
2.	54,39	21,76	1,33	Sp.	13,77		8,71	99,96
3.	43,88	27,14	7,03	Sp.	10,48		11,86	100,39
4.	46,38	27,36	0,83	0,13	15,63	0,38	8,90	99,61
5.	40,68	29,73	11,66	—	5,74	0,68	12,05	100,54
6.	45,19	25,56	15,39		0,74		13,94	100,82
7.	57,61	15,56 ¹⁾	8,22		1,19		17,53	100,11

¹⁾ incl. Fe_2O_3 .

(Records of the Australian Museum 6. 404—22; Ztschr. f. Krystallogr. 46. 635—37. 20/8. Ref. BOWMAN.) ETZOLD.

A. Lacroix, *Körnige intrusive Gesteine pliocänen Alters im Cantalmassiv (Auvergne).* Vf. beobachtete Gesteine, die intrusiv in den Auswürflingen der miocänen und pliocänen Vulkane auftraten u. dabei teilweise die Beschaffenheit mittelkörniger Granite aufweisen. Dieselben bestehen allesamt aus Augit, Biotit, Plagioklas, Orthoklas mit accessorischem Apatit und Titanomagnetit; einige Varietäten führen außerdem, und zwar lokal in beträchtlichen Mengen Olivin, braunen barkevikitischen Amphibol, Nephelin u. Sodalith, z. T. umgewandelt in Muskovit und kolloide Substanzen. Wirklich anstehend wurde ein *biotitführender Monzonit* von so auffallend jungem Alter und granitisch-körniger Beschaffenheit beobachtet, ihm schließen sich als Faciesgebilde Gabbrogesteine an, die aber bisher nur als verstreute Blöcke aufgefunden worden sind. Von PISANI herrührende Bauschanalysen aller dieser Gesteinsvarietäten sind beigegeben. (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 541—46. [27/9.*].) ETZOLD.

G. C. Hoffmann, *Mineralogische Notizen*. Ein gediegen Nickeleisen, für welches Vf. den Namen *Souesit* vorschlägt, wird beim Ausbaggern auf Gold am Fraser River, British Columbia, 3 km unterhalb von Lillooet, in den Rückständen aufgefunden. Das Mineral bildet Körner mit bis 1,5 mm Durchmesser von schwach gelblich stahlgrauer Farbe und halbmetallichem Glanze. Es ist schmiedbar und stark magnetisch. Zus. (nach Abzug von 1,16% Gangmasse): 76,48 Ni, 22,30 Fe, 1,22 Cu, kein Co. D. 8,215. Der Souesit bildet 47% der Rückstände neben 43% Platin und 10% Iridosmium, Gold, Magnetit, Quarz und Granat. (Geol. Surv. of Canada. Rep. of Chemistry and Mineralogy 1906. 9—18; Ztschr. f. Krystallogr. 46. 619. 20/8. Ref. BOWMAN.) ETZOLD.

C. S. Stokvis, *Protozoen und Selbstreinigung*. Durch Cyankaliumzusatz in einer Menge von 0,1‰ zu einem Bakterien und Flagellaten haltigen W. wird die Selbstreinigung oder Vernichtung der Bakterien verhindert, dagegen sterben die Flagellaten ab. Daraus schließt Vf., daß das Ausbleiben der Selbstreinigung dem Absterben der Flagellaten zugeschrieben werden muß, u. daß bei der Selbstreinigung der Gewässer Protozoen u. speziell Flagellaten eine große Rolle spielen. (Arch. f. Hyg. 71. 46—59. Amsterdam. Hyg.-bakteriol. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

Ferdinand Henrich, *Über die Radioaktivität der Gase der Wiesbadener Thermalquellen*. Der Vf. teilt die Ergebnisse seiner Unterss. mit und beschreibt die in Anwendung gekommenen Versuchsmethoden. Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 4196; C. 1909. I. 315. (Ztschr. f. Elektrochem. 15. 751—57. 1/10. [10/8.] Erlangen.) BUGGE.

Analytische Chemie.

Federolf, *Über den Nachweis des Bacterium coli im Wasser durch die Fällungsmethode*. Vf. stellte es sich zur Aufgabe, festzustellen, inwiefern die Verf. von PETRUSCHKY u. EIJKMAN (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 43. 304; Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 37. 742; C. 1903. I. 259; 1905. I. 466) zuverlässig sind, und ob sich durch Fällung mit Ferrisulfat nach FICKER (Arch. f. Hyg. 49. 229; C. 1905. I. 41) und durch die Benutzung des DRIGALSKI CONRADISCHEN oder ENDOSCHEN Nährbodens (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 39. 283; C. 1902. I. 1282) ein schärferer Nachweis ermöglichen läßt. Mittels der letzteren Verf. lassen sich nach diesen Verss. Colibacillen selbst in so geringer Menge wie 7 Kolonien in 1 l W. nachweisen. Je verunreinigter ein W. ist, desto größer ist die Zahl der gewachsenen Kolonien u. umgekehrt. Mittels des Fällungsverf. konnten selbst noch 7 Colikeime auf 1 l W. festgestellt werden, während die übrigen Methoden hier bereits negative Resultate ergaben. (Arch. f. Hyg. 70. 311—30. Petersburg. Hyg. Inst. d. Univ. Berlin.) PROSKAUER.

Hermann Emde und Richard Senst, *Zur Bestimmung des Chlormagnesiums im Wasser*. Das Verf. von PFEIFFER (Ztschr. f. angew. Ch. 22. 435; C. 1909. I. 1196) ist unbrauchbar, da 1 Tle. Chlorverlust nicht 1,344 Tle. MgCl₂ entsprechen. In seiner Entgegnung fährt Pfeiffer diese Unterschiede auf die von der seinigen völlig abweichende Versuchsanordnung der Vf. zurück. (Ztschr. f. angew. Ch. 22. 2038—40. 15/10. [21/7.] Braunschweig. Chem.-pharm. Inst. d. Techn. Hochschule.) RÜHLE.

L. Brandt, *Unregelmäßigkeiten bei der maßanalytischen Arsenbestimmung nach vorangegangener Destillation*. Zunächst wird die Vorbereitung u. Ausführung der Dest. bei Unters. von Eisen- u. Stahlproben, sowie von Eisenerzen genau angegeben.

Bei der Titration des As im Destillate mittels Jodlg. können Fehler entstehen durch Verwendung von Jodzinkstärkelsg. als Indicator infolge Ausfallens von Zinkarsenit; es empfiehlt sich deshalb, frisch bereitete Stärkelsg. (5 ccm 2^o/₁₀ig. Lsg.) Erheblichere Fehler als hierdurch können ferner entstehen, wenn das zum Neutralisieren des Destillates benutzte NaOH einen oxydierend wirkenden Körper von nicht näher festgestellter Art enthält. Das an Stelle solcher NaOH verwendete NH₃ gab zuweilen eine unscharfe Endrk. u. Mehrverbrauch an Jodlg. infolge eines Gehaltes an Pyrrol, das beim Erwärmen mit SS. Pyrrolrot liefert. Das im käuflichen NH₃ enthaltene Pyrrol kann durch Oxydation mit KMnO₄ zerstört und eine für den vorliegenden Zweck brauchbare NH₃-Fl. erzielt werden. Näheres siehe Original! (Chem.-Ztg. 33. 1114—15. 19/10.) RÜHLE.

Erhard Britzke, *Über die Trennung der Kieselsäure von Silicium und Kohlenstoff*. Die Trennung beruht darauf, daß sich Si bei Rotglut in einem langsamen Strome trockener HCl in SiCl₄ u. SiHCl₃ verwandelt; etwa als Graphit vorhandenes C verbindet sich gleichzeitig mit dem freiwerdenden H u. entweicht als KW-stoff. Carborundum kann in gleicher Weise völlig zersetzt und verflüchtigt werden. Je nach der Menge der Substanz (etwa 0,5 g) und der Höhe der Temp. verläuft die Umsetzung des Si in 1¹/₂—2 Stunden. Durch Vereinigung dieses Verf. mit dem LIMMERSCHEN (Chem.-Ztg. 32. 42; C. 1908. I. 555) kann auch der C-Gehalt bestimmt werden, indem man einmal chloriert, wobei sich der C nicht mit verflüchtigt und zusammen mit der SiO₂ gewogen wird, und das andere Mal wie vorstehend angegeben verfährt. (Chem.-Ztg. 33. 1098—99. 14/10. Riga. Anorg.-chem.-techn. Lab. d. Techn. Hochsch.) RÜHLE.

Rowland S. Bosworth, *Methode zur jodometrischen Bestimmung von Silber, basiert auf der Reduktionswirkung von Kaliumarsenit*. Die Methode gründet sich darauf, daß eine ammoniakalische Silberarsenitlg. beim Entfernen des NH₃ durch Kochen metallisches Silber abscheidet, wobei gleichzeitig die arsenige S. nach der Gleichung $2Ag_2O + As_2O_3 = As_2O_5 + 4Ag$ zur Arsensäure oxydiert wird. Aus den Verss. des Vfs. ergibt sich, daß diese Rk. quantitativ verläuft, und daß sich Silber sowohl in Lsg. wie auch in Form von gefälltem Chlorid bestimmen läßt durch Zusatz eines Überschusses von Kaliumarsenitlg. von bskanntem Gehalt, Kochen der mit Ammoniak oder Natriumbicarbonat alkal. gemachten Lsg. bis zur Vollendung der Reduktion und Titration des überschüssigen Kaliumarsenits mit $\frac{1}{10}$ -n. Jodlg. — Der Nd. des metallischen Ag braucht nicht entfernt zu werden, da er keinen merklichen Einfluß auf die Titration ausübt. Ggw. auch beträchtlicher Mengen von Natriumnitrat übt keinen Einfluß auf die Reduktion aus. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 28. 287—90. Sept.; Ztschr. f. anorg. Ch. 64. 189—92. 8/10. [11/7.] New-Haven. U. S. A. The Kent Chem. Lab. of Yale Univ.) BUSCH.

P. Maillard, *Neues Verfahren zur Bestimmung von Zuckerarten mit Hilfe des Reagenses von Bonnans*. Die Bestimmung von Zuckern durch Titration einer alkal. Kupferlg. in Ggw. von Ferrocyankalium nach BONNANS gibt nur dann übereinstimmende Resultate, wenn die anzuwendenden Reagenzien in vorgeschriebener Menge und Konzentration gebraucht werden, wenn in gleichmäßiger Weise gekocht wird, und wenn die Dauer der Best. berücksichtigt wird. Das gleichmäßige Kochen läßt sich leicht erreichen, wenn man das Erhitzen so bewirkt, daß die zu reduzierende Lsg. in einer bestimmten Zeit zum Sieden kommt. Da es aber kaum möglich ist, die Titration in einer bestimmten Zeit zu Ende zu führen, so ist es besser, die Zeit der Titration zu messen und den der gebrauchten Zeit entsprechenden Umrechnungsfaktor zu benutzen. Für Glucose wurde gefunden, daß einem Wachsen

der Zeitdauer von 1 Minute 10 Sekunden auf 8 Minuten eine Verminderung des Faktors von 0,88 auf 0,69 entspricht. Übersteigt die Menge der zur Reduktion von 25 ccm des BONNANSschen Reagenses nötigen Zuckerlsg. 12 ccm, so muß für jedes ccm darüber 0,1 ccm zur Korrektur des Volumens abgezogen werden. Bei der Best. von *Invertzucker* muß man das als Traubenzucker berechnete Resultat durch 0,96 dividieren; der entsprechende Divisor für *Fruchtzucker* ist 0,923. *Milchzucker* reduziert viel langsamer; die Tafel seiner Umrechnungsfaktoren enthält als Grenzen für die Zeitdifferenz 1 Minute 45 Sekunden bis 8 Minuten die Werte 0,93 und 0,76. Die mit dieser Tafel berechneten Werte für *Maltose* sind durch 0,848 zu teilen. Für die beiden letzteren Zucker ist eine Volumenkorrektur in keinem Falle erforderlich. *Harn* und *Milch* werden zur Unters. nach diesem Verf. mit Zinkferrocyanid (vgl. CARREZ, S. 477) geklärt. (Ann. Chim. analyt. appl. 14. 342—48. 15/9. 370—74. 15/10. Lille. Faculté libre de méd. et de pharm. Lab. von C. CARREZ.) FRANZ.

Wender, *Die Wasserstoffperoxydzersehung als Maß zur Beurteilung der Feinheit des Mehles*. Gegenüber den Angaben LIECHTIS (vgl. S. 1592) macht Vf. seine Prioritätsansprüche bezüglich der Anwendung von H_2O_2 zur Feststellung des Katalasegehaltes der Getreidemehle geltend. Vf. bemerkt gleichzeitig, daß sich die Methode nicht allgemein für alle Mehle anwenden läßt, da wohl die Menge des entwickelten Sauerstoffs bei einer bestimmten Mehlsorte mit dem steigenden Kleiegehalt ziemlich regelmäßig zunimmt, bei verschiedenen Mehlen derselben Numerierung jedoch abwechselnde Zahlen erhalten werden. Vf. erhielt auf die Methode das österreichische Pat. Nr. 18750 vom 13. März 1904. (Chem.-Ztg. 33. 1137. 26/10. [8/10.] Czernowitz.) BRAHM.

L. Grimbirt, *Nachweis der Kuhmilch in der Eselinnenmilch*. Die Eselinnenmilch, welche ärmer an Fett und reicher an Lactose ist, als die Kuhmilch, ist verdächtig, wenn der Buttergehalt 12 g pro l übersteigt, und der Lactosegehalt geringer als 60 g pro l ist. Die Eselinnenmilch enthält aber, wie die Frauenmilch, eine rechtsdrehende, N-haltige Substanz, so daß die Lactose nur mittels FEHLINGscher Lsg. bestimmt werden kann. Zum Nachweis eines Zusatzes von Kuhmilch kann man mit Vorteil die Eigenschaft der Eselinnenmilch benutzen, daß in ihr wie in der Frauenmilch die in der Kuhmilch enthaltene Anaerocydase fehlt. Man versetzt 10 ccm Milch mit 5 ccm einer 1%ig. Guajacollsg. und 10 Tropfen H_2O_2 , ohne zu mischen. Bei Ggw. von Kuhmilch erscheint mehr oder weniger rasch an der Trennungszone der beiden Fll. eine rote Färbung, die noch bei einem Zusatz von 5% Kuhmilch — freilich erst nach einer halben Stunde — erkennbar ist. Die Probe versagt natürlich, wenn die Kuhmilch zuvor auf 100° erhitzt worden war. Im letzteren Falle, d. h. wenn die Probe negativ ausfällt, ist eine Best. des Butter- und Lactosegehaltes auszuführen. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 30. 298—300. 1/10.) DÜSTERBEHN.

Kaiserliche Technische Prüfungsstelle, *Bericht über technische Arbeiten auf dem Gebiete der Branntweinsteuer-Befreiungsordnung für die Zeit vom 1. Oktober 1907 bis 30. September 1908*. Dieser Bericht gibt, wie die früher vom Kaiserlichen Gesundheitsamte, seit 1902 von der Technischen Prüfungsstelle des Reichsschatzamtens in Berlin alljährlich erstatteten Berichte gleicher Art einen Überblick über die in das Brennereijahr 1907/8 fallenden neuen amtlichen Vorschriften, experimentellen Unters., statistischen Angaben und wissenschaftlichen Arbeiten, soweit diese auf die Branntweinsteuer-Befreiungsordnung (8. Teil der Ausführungsbestimmungen zum deutschen Branntweinsteuergesetz), d. h. auf vergällten (denaturierten) Branntwein Bezug haben. Insbesondere sind der *Äthylalkohol* selbst, seine Gewinnung, Reinigung,

Gehaltsbest. etc., ferner die einzelnen im Deutschen Reiche und die wichtigsten im Ausland zugelassenen u. die neu vorgeschlagenen *Branntweinvergällungsmittel*, die Beschaffenheit und Unters. der ersteren, sowie endlich die Unters. und die technische Verwendung des mit den verschiedenen Mitteln vergällten Branntweines berücksichtigt.

Das von HEIKE (Ztschr. f. Zollwesen u. Reichssteuern 8. 165; C. 1908. II. 1132) vorgeschlagene Verf. zur *Best. der Nebenerzeugnisse der Gärung und Dest. im Branntwein mittels $KMnO_4$ -Lsg.* bewährte sich nicht (vgl. MULERT, Ztschr. f. Zollwesen u. Reichssteuern 9. 95; C. 1909. I. 1834). — Der Vorschlag, eine *Lsg. von 0,03 g Phenolphthalein in 100 g amerikanischem Erdöl* auf je 100 l wasserfreien A. als *Vergällungsmittel* zu benutzen, erwies sich ebenfalls als unbrauchbar. — Zur Feststellung, ob ein durch Dest. wiedergewonnener vergällter Branntwein noch genügende Mengen des Vergällungsmittels (rohen Holzgeistes und Pyridinbasen) enthielt, wurden das im Holzgeist enthaltene Aceton und die Pyridinbasen aus diesem Branntwein, sowie aus vorschriftsmäßig vergälltem Branntwein in geeigneter Weise abgeschieden (vgl. K. VON BUCHKA, Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 12. 765; C. 1907. I. 911) und ihre Mengen miteinander verglichen. Die *Trennung der Pyridinbasen* von dem im wiedergewonnenen Branntwein enthaltenen NH_3 beruhte auf der Unlöslichkeit des $(NH_4)_2SO_4$ in absol. A., in welchem Pyridinsulfat I. ist.

Als Anlage ist die amtliche „Anleitung zur *Untersuchung von Rücklaufacetone*“, welches neuerdings versuchsweise als besonderes Vergällungsmittel für gewerbliche Zwecke aller Art zugelassen worden ist, beigelegt. Es wird geprüft auf: Farbe, Siedeverhalten (Kp. 60–180°), Mischbarkeit mit W., Gehalt an Ketonen (Abscheidung mit NaOH [D. 1,3] und Titration in alkal. Lsg. mit $\frac{1}{10}$ -n. Jodlsg.), sowie Aufnahmefähigkeit für Brom (Einw. einer Lsg. von $KBr + KBrO_3 + H_2SO_4$). Ferner wird die amtliche „Anleitung zur *Ermittelung des Alkoholgehalts in Jodtinktur*“ mitgeteilt. Das Jod wird durch Eintragen von Zinkstaub bis zur Entfärbung gebunden; dann wird die Fl. abgegossen, mit W. nachgespült und der A. abdestilliert. (Sonderdruck. 26 SS. Aug. [19/3.]; Ztschr. f. Spiritusindustrie 32. 450. 30/9. Berlin NW. Kaisr. Techn. Prüfungsstelle.)

HAHN.

Albert Reichard, *Erläuterungen zu den Kurventafeln des Betriebslaboratoriums der Spatenbrauerei in München*. Vf. erläutert graphische Tafeln, die über Proteingehalt, Korngröße u. 1000 Körnergewicht bayerischer Gersten in ihren Beziehungen zum Extrakt der Gerste, des Malzes, sowie zum Extrakt der aus 100 Gewichtsteilen Gerste im Betrieb erhaltenen Malzmenge Auskunft geben. Einzelheiten sind im Original einzusehen. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 32. 558–62. 16/10.; Wchschr. f. Brauerei 26. 551–56. 16/10. München. Spatenbrauerei.)

BBAHM.

Jan Jedlička, *Zur Beurteilung des dunklen Blutalbumins für Klärung der Gerbeextrakte*. (Vortrag in der österr.-ung. Sektion des I. V. L. I. C. in Wien am 11/6. 1909.) Zur Beurteilung genügt nicht die Best. des Gesamt-N, auch nicht die des wirksamen N (Gesamt-N — N des Unl), vielmehr ist notwendig die Kenntnis des Gehaltes an W., Asche, N, der Löslichkeit u. des Entfärbungsvermögens. Der Wassergehalt wird bestimmt entweder durch 4-stdg. Trocknen von 2 g bei 100° oder durch Abdestillieren des W. von 20–25 g mit Petroleum (vgl. Vf., Collegium 1909. 162; C. 1909. I. 1946); er wurde zwischen 8,7–15,2%, meist zwischen 9 bis 12% schwankend gefunden. Die Best. der Asche kann durch direktes Veraschen vor sich gehen, trotzdem mehr als die Hälfte der Asche aus Alkalichloriden besteht. Eine Gruppe von Blutalbuminproben enthielt etwa 3%, die andere 6% Asche; nur einmal wurden 4,5% Asche beobachtet. Der Gehalt an Unlöslichem schwankt innerhalb weiter Grenzen u. vermindert den Wert einer Probe sehr. Das Unlös-

liche, das als feiner Schlamm, als Flocken oder als große Stücken vorkommt, wird bestimmt, indem 5 g Blutalbumin unter Dekantieren wiederholt mit k. W. (im ganzen 500 ccm) ausgewaschen werden; der Rückstand wird auf gewogenem Papierfilter gesammelt und bei 100°, oder nach dem Verf. von STANEK, wonach das W. durch Eintauchen der Substanz in Ä. oder Aceton verdrängt wird, getrocknet. Auf wasserfreies Blutalbumin bezogen, schwankt die Menge des Unlöslichen zwischen 5,4 u. 24,7%. Von Bedeutung ist auch die Schnelligkeit, mit der sich Blutalbumin in k. W. löst.

Zur Prüfung des Entfärbungsvermögens werden 5 g Blutalbumin in 500 ccm w. gel. u. 150 ccm davon zu 1 l ungereinigten Eichenholzdifusionsaftes bei 48° zugesetzt. Nach dem Erwärmen auf 70° wird auf 30° abgekühlt und die Geschwindigkeit des Absetzens beobachtet, sowie die Höhe des Bodensatzes u. ob die oberhalb dieses befindliche Fl. klar ist oder nicht. Das Unlösliche besitzt auch eine gewisse Entfärbungskraft, die durch Vergleich mit verschiedenen, auf eben angegebene Art und Weise geklärten Lsgg. colorimetrisch bestimmt werden kann. Die N-Best. wird nach KJELDAHL, mit Hg als O-Überträger, vorgenommen; der Gehalt an Gesamt-N schwankt, auf wasserfreies Blutalbumin bezogen, zwischen 14,3 u. 15,8%. Der N-Gehalt des Unlöslichen entsprach im allgemeinen dem des ursprünglichen Blutalbumins, so daß das Unlösliche vermutlich beim Trocknen koaguliertes Albumin ist. Um die Ergebnisse der einzelnen Analysen vergleichen zu können, werden die % des nützlichen Albumins berechnet nach der Formel: $100 - W. - \text{Asche} - (\text{unwirksames Unlösliches} - \text{Asche des Unlöslichen})$. Für die Asche des Unlöslichen können ohne großen Fehler die gleichen % wie für die Gesamtasche gefunden wurden, eingesetzt werden. Vf. möchte als Höchstgehalt an W. u. an Unlöslichem je 10% gelten lassen. (Der Gerber 1909. Nr. 839. 15.8.; Collegium 1909. 349—52. 9/10. 354—55. 16/10. Mitrovica [Slavonien].) RÜHLE.

Paul Nicolardot und Louis Clément, *Untersuchung der Terpentinoile*. Bei der Prüfung der Terpentinoile kommen 2 Verf. zur Anwendung, von denen das eine das Untersuchungsmaterial nicht verändert, während das andere auf einem Oxydationsvorgang beruht. Das erstere Verf. besteht in einer Dest. des Öles unter vermindertem Druck. Unter 18 cm Druck sd. die Terpentinoile bei etwa 50°; man steigert die Temp. darauf bis 59° und wägt den verbleibenden Rückstand. Die Destillate sind hell und leicht im Polarimeter zu prüfen. Eine Zunahme des Drehungsvermögens der ersten Fraktionen weist auf die Ggw. von Petroleumdestillaten hin, während sich ein Zusatz von Harzöl durch eine starke Abnahme des Drehungsvermögens der letzten Fraktionen zu erkennen gibt. Auch die Best. des Entflammungspunktes kann gute Dienste leisten. Die Ggw. von PAc. erniedrigt ihn u. macht seine Best. bei gewöhnlicher Temp. unmöglich, die Ggw. von Harzöl erhöht ihn, während ein Zusatz von White spirit ihn nicht zu beeinflussen scheint. Die Natur der Verfälschung läßt sich durch eine Oxydation des Terpentinoiles durch Sonnenlicht nachweisen. Unter sonst gleichen Bedingungen wirkt bei der nicht belichteten Probe nur die Verdampfung auf das Drehungsvermögen, während letzteres im Sonnenlicht steigt, dann infolge der im Sonnenlicht vor sich gehenden Oxydation (Verharzung) des Öles abnimmt, und zwar um so stärker, je mehr Harzöl zugesetzt worden ist. Durch Verdunstung des zugesetzten Petroleumdestillats kann ein Ausgleich im Drehungsvermögen herbeigeführt werden. Am schwersten ist ein Zusatz von White spirit nachzuweisen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 572—74. [4/10.*].) DÜSTERBEHN.

Paul Adam, *Analyse der Quecksilberjodidsalbe*. Von den Fettlösungsmitteln löst Bzl. am wenigsten Hg₂, mit auf. Man maceriert 2—3 g der Salbe mit mög-

lichst wenig etwa der drei- bis fünffachen Gewichtsmenge k. Bzl., dekantiert die Fl., bringt den Rückstand auf ein Filter, wäscht ihn mit Bzl. aus, trocknet ihn über H_2SO_4 , wägt und kontrolliert dieses Gewicht durch Überführung des Jodids in Sulfid. Andererseits schüttelt man die Benzollsg. samt Waschflüssigkeit mit einer KJ-Lsg. aus und bestimmt das durch letztere gel. Hg als Sulfid. Voraussetzung ist, daß sämtliches Hg als Jodid vorhanden ist, was bei dem in Leg. gegangenen Anteil nur durch eine Jodbest. kontrolliert werden kann. Deshalb ist es ratsam, die Salbe selbst zu bereiten. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 30. 300—1. 1/10.)
DÜSTERBEHN.

Technische Chemie.

W. Stahl, *Mikrophographien von verschiedenen Kupferproben, die im späteren Verlauf des Raffinierprozesses genommen wurden.* Vf. gibt acht Mikrophographien wieder und diskutiert sie im Anschluß an eine frühere Arbeit (Metallurgie 4. 761 [1907]) über Sauerstoffgehalte, Eutektika, Dichtigkeit, Gasabsorptionsvermögen verschiedener Kupfer im späteren Verlauf des Raffinierprozesses, sowie über Zus., Qualitätswerte der Raffinade. Interessenten müssen auf das Original verwiesen werden. (Metallurgie 6. 609—10. 8/10.)
GROSCHUFF.

W. Stahl, *Wird durch nickel- oder arsenhaltiges Kupfer in den Qualitätswerten und der Beständigkeit den neuen Anforderungen sicherer entsprochen?* Vf. faßt die Eigenschaften der Ni- u. As-haltigen Kupfer, soweit sie für die Qualitätswerte und die Beständigkeit in Betracht kommen, zusammen u. kommt zu dem Schluß, daß vorläufig jedenfalls mit den Mansfeldschen Ni-haltigen Kupfern den neueren Anforderungen mit größerer Sicherheit entsprochen werden kann, als mit den As-haltigen. (Metallurgie 6. 610—12. 8/10.)
GROSCHUFF.

Adolf Lippmann, *Zur Chemie der Lötmetalle.* Vf. teilt die Ansichten SAMTERS (Ztschr. f. angew. Ch. 22. 729; C. 1909. I. 1731) hinsichtlich der Bewertung von HCl , NH_4Cl - u. $ZnCl_2$ -Präparaten als Lötmetalle, und behauptet auf Grund mehrjähriger erschöpfender Verss., daß letztere in jeder Hinsicht den Vorzug vor NH_4Cl -Präparaten verdienen. (Ztschr. f. angew. Ch. 22. 2042—44. 15/10. [6/7.] Köln a/Rh.)
RÜELE.

W. Windisch, *Über die Extraktverluste bei der Herstellung und Verarbeitung von dunklem Malz gegenüber hellem.* Vf. versucht eine Erklärung der geringeren Ausbeuten von dunklen Malzen im Sudhaus gegenüber hellen an der Hand praktischer Verss. (Wechschr. f. Brauerei 26. 549—551. 16/10.)
BRAHM.

Georg Barth, *Über die Genauigkeit der Ausbeutebestimmung in der Praxis.* Vf. beschreibt den Einfluß geringer in der Beobachtung der Ausbeutebestimmung liegender Fehler auf das Ausbeuteergebnis. Er berücksichtigte das Einmischquantum, das Würzequantum und den Extraktgehalt der Ausschlagwürze und konnte zeigen, daß die Ermittlung der Ausbeute in der Praxis, die durch neuere Unters. viel zuverlässiger geworden ist, doch noch mit einer Reihe von Fehlern behaftet ist, die nicht von der Art und Weise der Beobachtungen, sondern von Fehlern beeinflusst sind, die selbst bei zuverlässigster Arbeit nicht leicht zu umgehen sind. Nach Ansicht des Vfs. kann die Ausbeute im Betriebe nur auf 0,50% genau festgestellt werden. Vf. empfiehlt, bezüglich der Ausbeute im Sudhause und im Gärkeller Vereinbarungen zu treffen. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 32. 573—77. 23/10.)
BRAHM.

E. Stenger, *Die Verwendung des sauren Amidolentwicklers zur Hervorrufung orthochromatischer und panchromatischer Platten*. Der Vf. zeigt, daß der saure Amidolentwickler (Diaminophenol in saurer Lsg.) für die Hervorrufung ortho- und panchromatischer Platten nicht mit dem gleichen Erfolg angewendet werden kann wie für die Autochromplatte. Die Eigenempfindlichkeit oder die Farbenempfindlichkeit der Platten wird unter dem Einfluß des sauren Amidolentwicklers nicht gemindert. Der bereits bekannte Nachteil einer verlängerten Entwicklungszeit bestätigte sich. („Photographische Chronik“ 1908. Nr. 63. 4 Seiten. Sep. vom Vf.)
BUGGE.

E. Stenger, *Die Herstellung von Duplikatnegativen, die Methoden der Bildumkehrung, Seitenvertauschung und des Abziehens der Bildschicht*. Zusammenfassende Arbeit. („Zeitschrift für Reproduktionstechnik“ 1909. 26 Seiten. Sep. vom Vf. Charlottenburg. Techn. Hochschule. Photochemisches Lab.)
BUGGE.

E. Stenger, *Spektrographische Untersuchung von in der Masse gefärbten Gelscheiben*. Die mit organischen Farbstoffen hergestellten Farbfilter haben den Nachteil, daß sie mit der Zeit abblässen. Dagegen sind die Gelscheiben aus in der M. gefärbtem Glasfluß lichtecht. Der Vf. hat eine Reihe derartiger Gelbfilter auf spektrophotographischem Wege untersucht und kommt zu folgenden Schlüssen: Die Expositionszeitverlängerung hinter den Gelbfiltern ist vor allem durch die Ausschaltung der besonders wirksamen ultravioletten, violetten und blauen Strahlen verursacht. Eine vollkommene Absorption der ultravioletten Strahlen wird erst durch die intensiver gefärbten Filter erreicht. Für die photographische Praxis ist die Ultravioletturchlässigkeit der hellen Filter ziemlich belanglos. Die in der M. gefärbten gelben Gläser lassen die grünen und gelben Strahlen vollkommen durch. Die Absorptionsgrenze verschiebt sich, wie für verschiedene Filtersorten bestimmt wurde, in demselben Sinne, wie die Farbenintensität der Filter nach okularer Beobachtung zunimmt. Auch rote Strahlen werden absorbiert; die gelben Glasplatten sind daher unter gewissen Umständen geeignet, die Empfindlichkeitskurve panchromatischer Platten der Augenkurve anzupassen. Die Rotabsorption kommt bei der Verarbeitung orthochromatischer Platten nicht in Betracht. Von den untersuchten Glassorten erwiesen sich die von SCHOTT-Jena als die geeignetsten. (Zeitschrift f. Reproduktionstechnik 11. Heft 5. 10 Seiten. 1909. [März] Sep. vom Vf. Charlottenburg.)
BUGGE.

Patente.

Kl. 57a. Nr. 215520 vom 22/3. 1906. [26/10. 1909].

Thomas Manly, London, *Verfahren zur Herstellung von Bildern in chromathaltigen Schichten durch Kontakt mit aus Metallen bestehenden, durch Belichtung entstandenen Bildern*. Die chromathaltigen Schichten erhalten einen Zusatz von Alkaliferricyanid und Halogenalkalisalzen.

Kl. 78e. Nr. 215202 vom 30/3. 1909. [25/10. 1909].

Stanislaw Laszczyński, Miedzianka b. Kielce, Rußl., *Verfahren und Einrichtung zur Herstellung von Sprengpatronen durch Tränken der mit einem Sauerstoffträger gefüllten Patronen mit flüssigem Brennstoff*. Die gepreßte Patrone wird ihrer Länge nach an einzelnen voneinander getrennten Teillängen mit einzelnen voneinander unabhängigen Teilmengen der Tränkflüssigkeit in Berührung gebracht,

so daß jede Teillänge der Patrone nur die ihr zukommende Teilmenge der Tränkflüssigkeit, und zwar der Porosität dieser Teillänge entsprechend rascher oder langsamer aufsaugen kann.

Kl. 78r. Nr. 215695 vom 22/12. 1908. [28/10. 1909].

Ferdinand Krieger, Berlin, *Verwendung von Legierungen des Antimons und Eisens mit oder ohne Zusatz von Leichtmetallen als Pyrophore*. Die Legierungen von Antimon (allein oder mit Leichtmetallen) u. Eisen ergeben, wenn der Eisen-gehalt 50%, nicht übersteigt, brauchbare *Pyrophore* u. wenn sie, anstatt wie beim Cer-Eisen, mit scharfen Reibern, mit stumpfwinkligen, bezw. Reibern unter stumpfen Winkeln, gestrichen werden.

Kl. 80b. Nr. 215161 vom 17/11. 1906. [23/10. 1909].

Max Schumacher, Bonn, *Verfahren zur Herstellung einer gießfähigen Masse aus Kalkhydrat*. Zur Herst. der M. wird *Kalkhydrat* in Form eines steifen Breies ohne besonderen Zusatz von Fl. mit einer geringen Menge von Kohlenhydrat und Ätzalkali oder einem Alkalisalze, das mit dem Kalkhydrat Ätzalkali gibt, versetzt. Die M. stellt eine leicht bewegliche, gut auseinanderfließende Fl. dar, die auch beim Zusatz von beträchtlichen Mengen Sand o. dgl. gleichmäßig und gut fließend bleibt.

Kl. 89i. Nr. 214997 vom 10/5. 1908. [22/10. 1909].

(Der diesem Pat. zugrunde liegenden Anmeldung ist die Priorität der österreichischen Patentanmeldung vom 7/12. 1906 gewährt.)

Boren Hafner und Franz Krist, Wien, *Verfahren zur Gewinnung von gärungsfähigem Zucker aus stärkehaltigen Materialien*. Das Verf. zur Gewinnung von gärungsfähigem Zucker aus stärkehaltigen Materialien ist dadurch gekennzeichnet, daß man diese ohne jeden Zusatz von SS. oder Salzen, sowie ohne jede vorbereitende Behandlung mit Chemikalien, in Ggw. von W. bei einem Druck von mindestens zwei Atmosphären und einer Temp. von über 100°, der Einw. des elektrischen Stromes unterwirft.

Bibliographie.

- Bausor, H. W.**, First Stage Inorganic Chemistry (practical). Revised edition. London 1909. 8. 85 pg. cloth. Mark 1,20.
- Cavallier, J.**, Leçons sur les Alliages métalliques. Paris 1909. 8. 485 pg. av. 24 planches microphotographiques et 124 figures. Mark 10.
- Caven, R. M.**, Systematic qualitative Analysis. London 1909. 8. 250 pg. cloth. Mark 3,70.
- Clowes, F., and Coleman, J. N.**, Quantitative Chemical Analysis. 8. edition. London 1909. 8. 590 pg. cloth. Mark 10,80.
- Gentile, J. G.**, Lehrbuch der Farbenfabrikation. 3., umgearbeitete und vermehrte Auflage, herausgegeben von **A. Buntrock**. Band II u. III: Mineral- und Lackfarben. Braunschweig 1909. gr. 8. 465 u. 189 SS. mit 58 Figuren. Mark 15.
Das jetzt vollständige Werk, 3 Bände, 1906—09. 165, 465 u. 189 SS. mit Figuren. Mark 20.
- John, G.**, Ein den biologischen Unterricht fördernder Lehrgang der organischen Chemie. Leipzig 1909. 4. 32 SS. Mark 1,50.

- Knorr, E.**, Leitfaden der Chemie für Brauer und Mälzer. Leipzig 1909. 8. 398 SS. mit Figuren. Leinenband. Mark 8.
- Meissner**, Eine Norddeutsche Apotheke des 16. Jahrhunderts. Berlin 1909. 8. Mark 7,50.
- Die **Methoden der Organischen Chemie**. Handbuch für die Arbeiten im Laboratorium. Bearbeitet von K. ARNDT, DENNSTEDT, FRANKE u. a., herausgegeben von T. Weyl. (2 Bände.) Lieferung 6 (Bd. II. Lieferung 4). Leipzig 1909. gr. 8. S. 381—488 mit 4 Figuren. Mark 2,80.
Inhalt: Langheld, K., Superoxyde-Ozonide. — Schmidt, J., Aldehyd- und Ketongruppe. Lieferung 1—6.
- Moor, C. G.**, The Recognition of Metals. London 1909. 8. with figures. cloth. Mark 7,80.
- Oechaner de Coninck, W. F.**, Cours de Chimie Minérale. 2. édition. Fascicule 2. Paris 1909. 8. pg. 139—343. Mark 2,50.
Fascic. 1. 1908. Mark 2.
- Popovici, N.**, Über die Zusammensetzung des rumänischen Erdöles und die Synthese eines seiner Bestandteile. Breslau 1909. 8. 45 SS. mit 6 Tabellen. Mark 2.
- Pott, E.**, Handbuch der tierischen Ernährung und der landwirtschaftlichen Futtermittel, 2., neubearbeitete Auflage der „Landwirtschaftlichen Futtermittel“. Band III: Spezielle Futtermittellehre, Teil II. Berlin 1909. gr. 8. XII und 654 SS. Leinenband. Mark 15.
Das jetzt vollständige Werk, 3 Bände, 1904—09. 389, 628 und 666 SS. Leinenband. Mark 38.
- Poulsesson, E.**, Lehrbuch der Pharmakologie. Deutsche Ausgabe von F. Leskien. Leipzig 1909. gr. 8. mit 8 Figuren. Mark 14.
- Quincke, G.**, Studie über die Säuren und den Alkohol im Wein und ihre quantitative Bestimmung. München 1907. 8. 61 SS.
- Schmiedeberg, O.**, Grundriß der Pharmakologie in bezug auf Arzneimittellehre. 6. Auflage. Leipzig 1909. 8. XII und 611 SS. Mark 11,50.
- Schülke A.**, Vierstellige Logarithmentafeln. 7. Auflage. Leipzig 1909. Lex. 8. 28 SS. mit Figuren. Mark 0,60.
- Senft, M. E.**, Taschenbuch für praktische Untersuchungen der wichtigsten Nahrungs- und Genußmittel. 2. Auflage. Wien 1909. 8. mit 7 Tafeln u. 7 Figuren. kart. Mark 2,40.
- Simonowitsch, V.**, Das Naphtha u. die Naphthaindustrie in Rußland. (Russisch.) St. Petersburg 1909. 8. 256 SS. Mark 7,50.
- Tower, W. S.**, The Story of Oil. London 1909. 8. 284 pg. with illustrations. cloth. Mark 4,20.
- Velásquez de Castro, S.**, Farmacologia y Farmacodinamica de la medicacion antracenica. Granada 1909. 4. 40 pg. Mark 2.
- Weber, A.**, Über den Standort der Industrien. Teil I: Reine Theorie des Standortes. Mit mathematischem Anhang von G. PICK. Tübingen 1909. gr. 8. 253 SS. mit 64 Abbildungen. Mark 5,60.
- Wolf, J.**, Beiträge zur quantitativen Bestimmung und Trennung von Antimon und Zinn durch Elektrolyse aus den Lösungen ihrer Sulfosalze in Schwefelalkalilösungen. Dresden 1908. 8. 142 SS. Mark 3.