

Chemisches Zentralblatt.

1909 Band II.

Nr. 22.

1. Dezember.

Apparate.

Heinrich Stein, *Extraktions- und Destillationsrohr*. Am Boden des SOXHLET-schen App. ist ein seitlicher Stutzen angebracht, der das Ablassen des Extraktionsmittels gestattet. Es wird hierdurch das umständliche Auseinandernehmen der Apparatur zwecks Abdestillierens des Extraktionsmittels vermieden, ein Umstand, der sowohl bei der einfachen Extraktion wie auch dann ins Gewicht fällt, wenn nacheinander verschiedene Extraktionsmittel zur Anwendung kommen. Zu beziehen von der Firma „Vereinigte Fabriken für Laboratoriumsbedarf“, Berlin. (Chem. Ztg. 33. 1115—16. 19/10.) RÜHLE.

C. Thomae, *Neuerung an der Küvette des Ultramikroskops*. Die im Original abgebildete Küvette besteht ausschließlich aus Glas und macht alle Schlauch- und Klemmenverschlüsse entbehrlich. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 80. 390—92. 5/10. [1/10. Marburg a. L.) POSNER.

Leonid Iwanow, *Über einen neuen Apparat für Gärungsversuche*. Um den Verlauf des Gärungsprozesses aus der ausgeschiedenen Kohlensäure bei konstantem Volumen ihrem Drucke nach messen zu können, konstruierte Vf. einen App., bestehend aus einem konischen, dickwandigen Kolben, dessen Bodendurchmesser 11,5 cm und dessen Höhe 12,5 cm beträgt. Der obere Teil des Kolbens ist in eine dickwandige Röhre ausgezogen, die nach unten abgebogen ist und mit einer rechtwinkligen Biegung endet. Dieses Rohr wird mittels dicken Gummischlauches mit einem Glasrohr versehen, welches durch Schraubenquetschhahn mit Vorrichtung zum Öffnen zur Kolbenröhre angepreßt ist. Der Kolben besitzt einen seitlichen, mit Kautschukschlauch und Quetschhahn verschließbaren Ansatz. Durch letzteren wird die gärende Fl. in den Kolben gefüllt, so daß sie eine dünne Schicht auf dem Boden bildet, wodurch ein leichter und gleichmäßiger Gasaustritt aus der Fl. bezweckt wird. Danach wird die Manometerröhre mit Hg gefüllt, der Füllansatz verschlossen und der Druck nach Schütteln mit Hilfe eines auf eine Glasscheibe aufgetragenen Maßstabes an der Differenz der Hg-Säulen abgelesen. Bei genaueren Messungen bringt man durch Heben, bzw. Senken der beweglichen Röhre das Hg in der unbeweglichen Röhre zur anfänglichen Standhöhe. Die Empfindlichkeit des App. wird durch seinen Rauminhalt bestimmt und kann daher in weiten Grenzen variiert werden.

Die Richtigkeit der aus den Manometerablesungen berechneten absoluten Gasmengen wird jederzeit leicht geprüft, indem man den App. mit einem Eudiometer oder Azotometer nach SCHIFF verbindet. Die Hauptbedeutung dieses App. beruht nicht in der Best. absoluter, sondern relativer Mengen verschiedener Gase; er ermöglicht auch die Selbstregistrierung, wozu man in die gerade Röhre auf den Hg Spiegel ein leichtes Stäbchen aus Aluminium mit einer Paraffinkugel an einem Ende und einer Spitze oder Schreibfeder an dem anderen einpaßt. Dann kann

die Spitze den Druck in Form einer kontinuierlichen Kurve auf das auf der langsam rotierenden Trommel befestigte Papier aufzeichnen. Durch Aufnahme solcher Kurven läßt sich die schon bekannte stimulierende Wrkg. von P_2O_5 auf die Zymasegärung vorführen, sowie zeigen, daß nach der Stimulierung nicht einmal eine kurze Verzögerung des Gärungsprozesses eintritt. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 24. 429—32. 15/9. St. Petersburg.) PROSKAUER.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Ph. A. Gnye und N. Zachariades, *Über die Reduktion der Wägungen auf den luftleeren Raum in ihrer Anwendung bei Atomgewichtsbestimmungen.* Bei gepulverten Substanzen, welche leicht Gase oder Dämpfe einschließen, sind die hierdurch veranlaßten Fehler so beträchtlich, daß es zwecklos ist, die Körper auf mehr als $\frac{1}{10,000}$ genau abzuwägen oder die stöchiometrischen Beziehungen (vgl. S. 951) mit einer größeren Genauigkeit zu berechnen, wenn die an der Luft festgestellten Gewichte gepulverter Substanzen durch Rechnung auf den luftleeren Raum bezogen sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 593—94. [11/10.*]) LÖB.

Alexander T. Cameron und Erich Oettinger, *Über die elektromotorischen Kräfte, die beim Strömen von sauren und alkalischen Lösungen durch Capillaren erzeugt werden.* Wenn W. oder eine wss. Lsg. durch ein enges Glasrohr strömen, so entsteht zwischen zwei in die Röhre eingeführte Elektroden eine elektromotorische Kraft, die nach der Theorie von HELMHOLTZ der treibenden Druckdifferenz u. der Potentialdifferenz zwischen Gefäßwand und Lsg. proportional ist. Nach den Verss. von DORN (Ann. der Physik [3] 10. 71) beträgt die Potentialdifferenz zwischen Glas u. reinem W. etwa 5 Volt. Dieser erstaunlich hohe Wert bedarf einer Nachprüfung. Zu diesem Zwecke haben die Vf. mit schwach sauren u. schwach alkal. Lsgg. gearbeitet, da nach HABER u. KLEMENSIEWICZ (S. 1191) die Potentialdifferenz zwischen W. und durchfeuchtetem Glas durch eine saure oder alkal. Reaktion der Lsg. stark beeinflußt wird, in dem Sinne, daß reines W. durch Vermehrung der OH^- -Ionen positiv wird. Zu den Verss. diente ein 0,65 mm lichtetes Capillarrohr, in das Platinelektroden eingeschmolzen wurden. Die Potentialdifferenz zwischen diesen wurde mit dem Elektromotor gemessen; mit Hilfe eines einfachen Druckregulators wurde die Strömung im Capillarrohr konstant gehalten. Bei den Verss. mit reinem W. wurde die HELMHOLTZsche Formel trotz der großen, nicht zu vermeidenden Versuchsfehler annähernd bestätigt. Verwendung von verd. SS. und Alkalien ($\frac{1}{5000}$ und $\frac{1}{1500}$ normal) zeigte in der Tat eine Änderung der Potentialdifferenz im Sinne der Theorie von HABER u. KLEMENSIEWICZ. In sauren Lsgg. schwankte die Potentialdifferenz zwischen Glas und W. etwa zwischen 3 u. 4 Volt, in alkal. betrug sie meist über 5 Volt. Der Einfluß von Alkali und S. scheint jedoch wesentlich größer zu sein, als es die Theorie voraussagt, und deswegen kann dieselbe durch die vorliegenden Verss. noch nicht als endgültig bewiesen erachtet werden; doch ist sie der Theorie von PEBBIN, die die Aufladung von Isolatoren in Lsgg. durch Diffusion von Ionen zu erklären sucht, wahrscheinlich überlegen. (Philos. Magazine [6] 18. 586—603. Oktober. Phys. Chem. Inst. u. Phys. Inst. Tech Hochschule Karlsruhe.) SACKUR.

M. Chanoz, *Asymmetrie, hervorgerufen durch einen kontinuierlichen Strom in flüssigen, anfangs symmetrischen Ketten, die aus wässerigen Schichten von nahezu gleicher Viscosität gebildet sind.* Die Fortführung früherer Verss. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 618. 986; C. 1909. I. 1687) ergibt, daß Glycerin in HCl u. $NaOH$

das Anion stärker hemmt, als das Kation. *Zucker* hemmt stärker das Anion in HCl , H_2SO_4 , NaCl , CuCl_2 , KJ , CdJ_2 , Na_2SO_4 , MgSO_4 , NH_4NO_3 , Uranacetat, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{K}_4(\text{CN})_6\text{Fe}$; stärker das Kation in: KCl , KNO_3 , $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 598—99. [11/10.*])
LÖB.

Richard Lorenz, *Über die Elektrolyse geschmolzener Salze*. Eine Übersicht über die Entw. der neueren Forschungen auf dem Gebiete der Elektrolyse geschmolzener Salze, deren Theorie heute so weit vorgeschritten ist, daß man wenigstens folgendes mit Sicherheit aussprechen kann: Ein geschmolzenes Salz ist als ein im Gleichgewicht befindliches System aus Einzelmolekülen, Komplexmolekülen und deren Dissoziationsprodd. aufzufassen. (WALLACH-Festschrift 513—39. Oktober. Zürich)
LEIMBACH.

Henri Le Chatelier, *Das Gesetz der konstanten Dissoziationsdrucke*. Die Unabhängigkeit des Dissoziationsdruckes einer festen Verb. (z. B. CaCO_3) von den experimentellen Bedingungen bei konstanter Temp. ist thermodynamisch begründet u. daher allgemein anerkannt. Die experimentelle Bestätigung ist jedoch in vielen Fällen sehr mangelhaft. Dies liegt daran, daß die bei der Dissoziation entstehenden festen Stoffe häufig porös sind und daher Capillarkräfte auf das gleichzeitig entstehende Gas ausüben, die bei der theoretischen Ableitung nicht in Betracht gezogen werden. Diese Fehlerquelle kann man vermeiden, wenn man dem dissoziierenden Stoff ein indifferentes Lösungsmittel zusetzt, und zwar in so geringer Menge, daß nicht der gesamte feste Stoff, sondern nur ein Teil sich auflöst. Die entstehende gesättigte Lsg. besitzt dasselbe chemische Potential wie der feste Stoff. Für CaCO_3 empfiehlt sich z. B. der Zusatz eines Gemisches der Alkalicarbonate, das bei 600° schmilzt, für $\text{Ca}(\text{OH})_2$ kann man eine Mischung von NaOH und KOH anwenden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 250—54. [24/7.*])
SACKUR.

F. C. Brown, *Die kinetische Energie der von verschiedenen heißen Körpern abgegebenen positiven Ionen*. Die Theorie von RICHARDSON und BROWN (Philos. Magazine [6] 17. 355; C. 1909. I. 1137) verlangt, daß die Ionenemission an heißen Körpern denselben Gesetzen folgt wie die Wärmebewegung in einem Gase. Die vorliegende Unters. bringt eine experimentelle Prüfung und Bestätigung, u. zwar dienten als Strahler die Stoffe *Gold, Silber, Palladium, Tantal, Nickel, Platin, Aluminiumphosphat, Wolfram, Osmium und Eisen*. Aus der von RICHARDSON und BROWN aufgestellten Formel für die Abhängigkeit der Stromstärke vom Potential und der Temp kann die Gaskonstante R berechnet werden. Die ungefähre Übereinstimmung aller für R erhaltenen Werte zeigt, daß die mittlere kinetische Energie eines „Thermions“, wie es die Theorie fordert, von der chemischen Natur des Strahlers unabhängig ist. Kleine Abweichungen, die bei Verwendung von Drähten gefunden wurden, lassen sich zwanglos durch die Annahme erklären, daß die Oberflächen nicht ganz rein sind u. die Energie der Thermionen beim Durchtritt durch die verunreinigenden Schichten vermindert wird. Die Ladung eines Thermions wird zu $1,55 \cdot 10^{-20}$ elektrostatische Einheiten berechnet; die Abweichung von dem Werte der Ladung anderer Ionen ist nicht größer als durch Versuchsfehler erklärt werden kann. Die Natur der Thermionen läßt sich noch nicht einwandfrei feststellen. Wahrscheinlich bestehen sie aus den Ionen von Gasen, wie N_2 , CO , O_2 , die möglicherweise ihre Ladung bei der Rk. mit den erhitzten Metallen erhalten. (Philos. Magazine [6] 18. 649—72. Oktober. Palmer Physical Lab. Princeton University.)
SACKUR.

M. La Rosa, *Über das wahrscheinliche Schmelzen des Kohlenstoffs im selbsttönenden Lichtbogen und im Funken*. (Vgl. S. 97.) Der Verf. benutzt für seine

Verss. die gewöhnliche *Bogenlampe* in Funkenmesserform mit vertikal angeordneten Kohlen. Die untere Elektrode ging durch einen Tiegel, die obere durch einen dazu passenden Deckel. Der Hauptstromkreis besaß eine Spannung von 300 Volt, der Nebenkreis eine Kapazität von 60 Mikrof., einen kleinen Widerstand und Selbstinduktion. Der Tiegel wurde mit *Kohlenstaub* aus kristallisiertem Zucker angefüllt. Auf beiden Elektroden finden sich nach einiger Zeit Inkrustationen, die nach dem Zertrümmern einen kompakten harten *Graphitkern* zeigen. Bei mikroskopischer Unters. lassen sich in diesem nicht mehr die Konturen und Struktur der ursprünglichen Kohleteilchen erkennen. Um zu beweisen, daß nicht etwa eine Zusammenschweißung der C-Teilchen durch Verunreinigungen der Kohle stattgefunden hat, wurden quantitative Bestimmungen der Aschen der Zuckerkohle, der Elektrodenkohle und des erhaltenen Graphits ausgeführt. Der Rückstand vom Graphit war sehr klein, noch kleiner als der der verwendeten Zuckerkohle. Aus diesen und anderen Beobachtungen schließt der Vf., daß bei der intermittierenden Entladung die Kohleteilchen in den *fl. Zustand* übergehen, und die C-Tröpfchen sich zusammen mit den Elektroden verschweißen. Die *Temp.* des *selbsttönenden Lichtbogens* muß daher höher sein als die des gewöhnlichen Bogens und des elektrischen Ofens.

Man durfte annehmen, daß bei geeigneter Abkühlung die Teilchen fl. Kohlenstoffs als *Diamanten* ankrystallisieren. Um die Kohlenmasse bei niedriger Temp. zu erhalten, wurde zur Verwendung eines stark kondensierten Funkens gegriffen. Man erreicht dadurch, daß die von der Entladung betroffenen Teilchen auf die zum Schmelzen nötige Temp. gebracht werden, dann aber rasch sich auf die gewöhnliche Temp. abkühlen. Die erhaltene Kohlenmasse wurde in Bromoform suspendiert, um die schwereren Teilchen zu trennen. Diese wurden nach Auswaschen mit A. und Ä. längere Zeit mit konz. H_2SO_4 und dann mit Königswasser gekocht. Nach weiterem Auswaschen wurden sie einige Zeit in einem Pt-Schälchen mit Fluorwasserstoffsäure gekocht. Von den resultierenden Teilchen wurden diejenigen gesammelt, die in Bromoform untersanken. Es finden sich darunter weiße und durchsichtige, äußerst lichtbrechende Krystalle, die eine größere D. als 3,2 besitzen. Sie gehören, da sie keine Doppelbrechung zeigen, dem kubischen System an. Rubin wird geritzt. Um Carborundum, das allenfalls in Betracht käme, kann es sich nicht handeln, da dieses hexagonal krystallisiert und in der Asche der Zuckerkohle sich keine besimmbaren Mengen von SiO_2 fanden. Es ist also höchst wahrscheinlich, daß die erhaltenen Teilchen *Diamanten* sind. (Ann. der Physik [4] 30. 369 bis 380. 14/10. [24/7.] Palermo. Physikal. Inst. d. Univ.)

BUGGE.

Kurt Schmitt, *Über die innere Reibung einiger Gase und Gasgemische bei verschiedenen Temperaturen.* Da die Kenntnis der Reibungskoeffizienten für die Molekulardynamik der Gase wichtig ist, so sind in den letzten Jahren eine Reihe von Unterss. im Hallenser physikalischen Institut ausgeführt worden, über die der Vf. nunmehr berichtet. Die benutzte Apparatur ist von SCHULTZE beschrieben worden (Ann. der Physik [4] 5. 140). Die Temp. wurde maximal zwischen -95 u. $+185^\circ$ variiert, der Reibungskoeffizient η_0 bei 0° wurde folgendermaßen gefunden:

	$\eta_0 \cdot 10^7$		$\eta_0 \cdot 10^7$
He	1887	N (atm.)	1675
Ar	2114	N (chem.)	1674
H	841	O	1926

Die übrigen Ergebnisse werden folgendermaßen zusammengefaßt: Durch geringe Beimengungen von *Sauerstoff* und *Stickstoff* wird der Reibungskoeffizient von *Wasserstoff* beträchtlich erhöht, während die Beimengung von H_2 die Reibungs-

koeffizienten von O_2 u. N_2 nur wenig beeinflußt. Für Gemische von *Argon-Helium* und H_2 , N_2 , O_2 gilt eine von SUTHERLAND gegebene Formel gut (Philos. Magazine [5] 36. 507). Ebenso bestätigt sich eine Formel von THIESEN (Ber. Dtsch. Physik. Ges. 4. 343), während die THIESENSche Annahme sogenannter „Diffusionskonstanten“ bei den untersuchten Gemengen nicht bestätigt wird. (Ann. der Physik [4] 30. 393 bis 410. 14/10. [14/8.] Halle. Physik. Inst. d. Univ.) SACKUR.

S. E. Sheppard, *Gegen Dr. Lüpko-Cramers Auffassung der verzögernden Wirkung der Bromide in den photographischen Entwicklern als kolloidchemischer Vorgang.* Die photographische Entw. ist eine umkehrbare Rk. (vgl. SHEPPARD, Journ. Chem. Soc. London 87. 1311; C. 1905. II. 1214; Ztschr. f. wiss. Photogr. 3. 443. [1906]; 6. 413. [1908]), deren Geschwindigkeit von der Diffusion des Entwicklers und von der chemischen Rk. abhängt. Die verzögernde Wrgk. der Bromide ist durch die von ABEGE erwähnte isohydrische Verminderung der Silberionkonzentration durch Verschiebung des Gleichgewichtes $Ag^+ + Br^- \rightleftharpoons AgBr (gel.) \rightleftharpoons AgBr (fest)$ nach rechts zu erklären und daher (im Gegensatz zu LÜPPO-CRAMER, S. 1614) eine rein chemische. Die Kolloidchemie ist dadurch gekennzeichnet, daß eine neue Mannigfaltigkeit von Zeit u. Raum in Betracht kommt, wodurch die Freiheitsgrade der Systeme vermehrt werden. Die B. von verschiedenen Silbergelen wird erst infolge der Verlangsamung der Rk. ermöglicht. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 5. 43—44. Juli. London.) GROSCHUFF.

W. H. Idzerda, *Bemerkungen zu dem Artikel von A. P. H. Trivelli: „Beitrag zur Kenntnis des Solarisationsphänomens und weitere Eigenschaften des latenten Bildes.“* TRIVELLI (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 6. 197; C. 1908. II. 135) hat die Theorie ausgesprochen, daß sich unter der Einw. des Lichtes zunächst ein α -Subhaloid bildet, das sich unter Umständen in ein nicht entwicklungsfähiges β -Subhaloid umwandelt. Da sich die Theorie nur auf einige Films stützt, die mehrere Jahre sich selbst überlassen waren, so ist sie nicht genügend gestützt. Der Vf. sucht zu zeigen, daß sie vollständig hinfällig ist. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 7. 392—94. Oktober.) SACKUR.

A. P. H. Trivelli, *Das Solarisationsphänomen und die Eigenschaften des latenten Bildes. Antwort an Herrn W. H. Idzerda.* (Vgl. vorst. Ref.) Der Vf. hat seine Theorie nicht auf einige, übrigens nicht anfechtbare Verss., sondern auf die Erfahrungen vieler einwandfreier Forscher gestützt. Die Einwände von Herrn IDZERDA müssen als unbersichtigt zurückgewiesen werden. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 7. 394—97. Oktober.) SACKUR.

A. P. H. Trivelli, *Das Solarisationsphänomen und die Eigenschaften des latenten Bildes. Antwort an Herrn Dr. Lüpko-Kramer.* LÜPPO-KRAMER hat gegen die Theorie des Vf. (vgl. vorst. Referate) einige Einwände erhoben (Photogr. Korrespondenz 1909. 81), die die Existenz des unbeständigen α -Subhaloids betreffen. Der Vf. diskutiert die Argumente und Verss. von LÜPPO-KRAMER und hält seine eigene Anschauung aufrecht. (Ztschr. f. Photographie, Photophysik u. Photochemie 7. 397—99. Oktober.) SACKUR.

Karl Schaum, *Über den Herscheleffekt.* (Nach Verss. von M. Volmer.) Nach HERSCHEL vermögen ultrarote Strahlen die Entwicklungsfähigkeit belichteter Bromsilberplatten wieder aufzuheben. Entgegen den Einwendungen von IDZERDA und LÜPPO-KRAMER (vgl. vorst. Beferate) ist es gelungen, den Herscheleffekt unter Innehaltung gewisser Vorsichtsmaßregeln reproduzierbar zu gestalten u. seine Existenz

eindeutig festzustellen. Auch andere Verss. des Vf. lassen sich gut durch die Theorie TRIVELLIS erklären. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 7. 399–401. Oktober. [Juli.] Leipzig. Physik.-chem. Inst.) SACKUR.

Karl Schaum, *Über den Mechanismus der photochemischen Reaktion an Halogensilberschichten*. Der Vf. hat in seinem Vortrage vor der Bunsengesellschaft (Ztschr. f. Elektrochem. 14. 483; C. 1908. II. 1083) eine reaktionskinetische Ableitung der photographischen Rk. gegeben und hierbei die Anschauung TRIVELLIS (vgl. vorst. Referat) zugrunde gelegt. Entgegen den Einwänden von IDZERDA und LÜPPO-KRAMER hält er seine damaligen Betrachtungen aufrecht. Bei dem unüberschaubaren Material von Tatsachen ist es unbedingt notwendig, sich einer führenden Theorie zu bedienen. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 7. 401–5. Oktober. [Sept.] Leipzig. Physik.-chem. Inst.) SACKUR.

Kurt Wolz, *Die Bestimmung von e/m* . Eine Zusammenstellung der in der Literatur vorliegenden Bestst. von e/m (Ladung zu Masse) der *Kathodenstrahlen* zeigt, daß dieser Fundamentalwert noch nicht genügend genau bestimmt ist. Auch die Methode von BUCHERER (Ann. der Physik [4] 28. 513; C. 1909. I. 124) ergibt nur einen angenäherten Wert, weil die Streuung der Kraftlinien über den Kondensatorrand hinaus nicht genau bestimmt wurde. Der Vf. führt diese Messung nunmehr nach der Versuchsanordnung BUCHERERS aus u. erhält für die langsamen β -Strahlen von *Radiumfluorid* im Mittel den Wert: $e/m = 1,7674 \cdot 10^{-7}$. Dieser Wert dürfte auf $\pm 1,5\%$ richtig sein. (Ann. der Physik [4] 30. 273–88. 14/10. [10/8.] Bonn. Phys. Inst. d. Univ.) SACKUR.

E. Ebler, *Über pseudo-radioaktive Substanzen*. Das Wesen einer *radioaktiven Umwandlung* ist das einer chemischen Rk. erster Ordnung mit einer Geschwindigkeitskonstante, die durch nichts wesentlich beeinflußt wird. Die Ausendung von Strahlen ist also für einen radioaktiven Körper nicht notwendige Bedingung (Mesothorium 1, RaD, RaE₁ sind strahlenlos). *Pseudo-radioaktive Stoffe* dagegen, wie *Wasserstoffperoxyd*, lassen sich ihre scheinbare Aktivität nach Belieben nehmen; sie können aus inaktivem Material dargestellt werden. Als pseudo-radioaktive Erscheinung ist auch die sogenannte *Metallstrahlung* aufzufassen, auf welche man die photographische Wirksamkeit blanker Metallflächen von Zink und Alkalimetallen zurückführt. Diese Metallstrahlung beruht auf der B. von Wasserstoffperoxyddämpfen aus intermediär entstehenden Metallperoxyden. Dargestellte reine Peroxyde müssen daher in erhöhtem Maße pseudo-aktiv sein. Der Vf. hat in dieser Richtung Verss. mit *Zinkperoxyd* (Zn₂O₆) angestellt, welche die Richtigkeit seiner Auffassung beweisen. Zinkperoxyd kommt in der Intensität der photographischen Wrkg. dem Uran gleich. Die Intensität der Wrkg. steigt mit zunehmender Feuchtigkeit, weil dadurch die H₂O₂-Abspaltung befördert wird. Da die hydrolytische Spaltung des Zn₂O₆ nur langsam vor sich geht, so übt das Alter der Präparate keinen wesentlichen Einfluß auf die photographische Wirksamkeit aus. Durch Glühen des Peroxyds wird ihm dagegen die Pseudoradioaktivität genommen. — Beim *Eisen* neigt die Oxydulstufe zur Autoxydation und damit zur Peroxydbildung, während das Metall selbst die Erscheinung der Pseudoaktivität nur in geringem Maße zeigt. Da Eisenoxydulverb. sehr zahlreich sind, so ist eine Irreführung beim Nachweis radioaktiver Substanzen durch die photographische Methode leicht möglich. (Ztschr. f. angew. Ch. 22. 1633–35. 13/8. [18/6.*] Heidelberg.) BUGGE.

T. S. Taylor, *Über die Verzögerung der α -Strahlen durch Metalle und Gase*. (Vgl. Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 26. 169; C. 1908. II. 1667.) Unter dem

Luftäquivalent der α -Strahlen versteht man bekanntlich die Dicke der Luftschicht, welche diese Strahlen durchdringen können, ehe sie ihre Ionisationskraft verlieren. Der Vf. untersucht den Einfluß von verschiedenen Metallblättchen auf diese Luftäquivalente u. faßt seine Resultate folgendermaßen zusammen: Die Luftäquivalente der Metallblättchen nehmen mit der Geschwindigkeit der eintretenden α -Strahlen ab. Dies gilt besonders für dicke Schichten u. für große At.-Geww. der Metalle. Das Luftäquivalent von *Wasserstoffkammern* wächst, wenn die Geschwindigkeit der eintretenden Teilchen abnimmt, während die Luftäquivalente von Papier u. Celloidin konstant bleiben. Die Gesamtionisation, die ein α -Teilchen zu erzeugen vermag, ist in Luft und Wasserstoff die gleiche. Wahrscheinlich verlieren die α -Teilchen beim Durchgang durch Stoffe von hohem At.-Gew. rascher ihre Energie als beim Durchgang durch Stoffe mit kleinerem At.-Gew. Bei geringen Geschwindigkeiten kehrt sich jedoch dieses Verhältnis um. Dieser Umstand ist wahrscheinlich imstande, die eigentümliche Form der von BRAGG gefundenen Ionisationskurven zu erklären. (Philos. Magazine [6] 18. 604—19. Oktober. SLOANE Lab. Yale Univ. New-Haven. Conn. U. S. A.; Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 28. 357—72. Okt.) SACKUR.

A. Werner und H. Gohdes, *Über die Abhängigkeit des Dauer- und Momentanprozesses einer getrennten Phosphoreszenzbande vom Metallgehalt und über die Erregungsverteilung dieser beiden Prozesse.* Nach einer früheren Arbeit von WERNER läßt sich der Phosphoreszenzvorgang eines Erdalkaliphosphors in einen Momentan- u. einen Dauervorgang zerlegen. (Ann. der Physik [4] 24. 164; C. 1907. II. 1726.) Die Vff. untersuchen nunmehr den Einfluß, den der Metallgehalt, der ja nach der Theorie von LENARD (LENARD u. KLATT, Ann. der Physik [4] 15. 669; C. 1905. I. 333) für das Zustandekommen der Phosphoreszenz maßgebend ist, auf diese beiden Prozesse, sowie auf die spektrale Zerlegung des Phosphoreszenzlichtes hat. Die Verss. wurden wie früher mit dem *Strontiumzinkphosphor* ausgeführt, dessen Gehalt an Zn zwischen 0,00001 und 0,1 g Zn auf 3 g des Phosphors variiert wurde. Es ergab sich, daß die Dauer des Dauerprozesses vom Gehalt an Metall unabhängig ist, während die Intensität der Banden mit wachsendem Zn-Gehalt zunimmt. Der Momentanprozeß klingt mit steigendem Metallgehalt schneller und schneller ab. Bei dem verdünntesten Phosphor dauert die Momentanerregung 240 Sek., bei dem konzentriertesten nur noch 55 Sek. Die spektrale Erregungsverteilung ist vom Metallgehalt unabhängig.

Die α -Bande des Zinkstrontiumphosphors, die bei $550 \mu\mu$ liegt, wird auch von längeren Wellen erregt. Diese Tatsache steht im Widerspruch zum STOKESSchen Gesetz, das die Umwandlung in langwelliges Licht bei der Fluoreszenz und Phosphoreszenz verlangt. Nach den Unterss. von NICHOLS u. MERRIT (Phys. Review 18. 403; 19. 18) kommt diesem Gesetz bei keinem der von ihnen untersuchten fluoreszierenden Stoffen Gültigkeit zu. (Ann. der Physik [4] 30. 257—72. 15/10. [26/7.] Kiel u. Charlottenburg) SACKUR.

H. Kayser, *Die Entwicklung der Spektroskopie.* Vortrag, gehalten in der ersten allgemeinen Sitzung der 81. Versammlung Deutscher Naturforscher u. Ärzte zu Salzburg. Zusammenfassender Bericht. (Naturw. Rundsch. 24. 505—9. 7/10. 521—25. 14/10. [20/9.*] Bonn.) BUGGE.

Richard Threlfall, *Experimente bei hohen Temperaturen und Drucken.* Ein Vortrag, in welchem Vf. die bisherigen Verss. über das Verhalten einfacher Stoffe bei hohen Drucken und Temperaturen unter besonderer Berücksichtigung der eigenen Verss. (Proceedings Chem. Soc. 24. 131; Journ. Chem. Soc. London 93. 1333; C.

1908. II. 921) zusammenfassend wiedergibt. (Chem. News 100. 77—80. 13/8. 87 bis 90. 20/8. [19/3.*] Royal Institution.) GROSCHUFF.

Anorganische Chemie.

Günther Bode, *Das Verhalten des Eises im ultraroten Spektrum*. Nach den Unterss. von BEHN und KIEBITZ (BOLTZMANN-Festschrift 616; C. 1904. I. 1320) gilt für Eis die MAXWELLSche Beziehung zwischen Dielektrizitätskonstante und Brechungsindex, während sie ja bekanntlich für W. nicht erfüllt ist. Es erscheint daher von Interesse, zu untersuchen, ob Eis und W. schon in dem kurzwelligen Gebiet des ultraroten Spektrums Verschiedenheiten aufweisen. Da sich aber keine vollständig homogenen, von Einschlüssen freien Platten aus Eis herstellen lassen, so ist vorläufig nur ein qualitativer Vergleich möglich. Bei einer ersten Versuchsreihe wurde die *Absorption* von dünnen Eisplättchen im Ultrarot untersucht. Als Strahlenquelle diente eine Nernstlampe, als Intensitätsmesser ein Radiomikrometer. Bis zu etwa $2,7 \mu$ ergab sich vollständige Analogie der Absorptionskurven von fl. u. gefrorenem W. Längere Wellen konnten nach dieser Methode nicht untersucht werden, deswegen wurde das *Reflexionsvermögen* des Eises nach der Methode von RUBENS und LADENBURG bestimmt (Ber. Dtsch. Phys. Ges. 12. 277; C. 1908. I. 1362). Auch hier ergab sich das gleiche Bild wie bei fl. W., d. h. ein Absorptionsmaximum bei $3,06 \mu$, das bei Eis noch viel stärker ausgeprägt ist als bei W. Zur Unters. noch längerer Wellen wurden gefrorene Seifenlamellen benutzt, deren optische Eigenschaften wohl nahe die gleichen sind wie die von reinem Eis. Bis zu 6μ hinauf wurde wiederum vollständige Analogie mit dem Verhalten des fl. W. gefunden.

Aus diesen Ergebnissen ist zu schließen, daß die bekannten Absorptionsverhältnisse des W. von keinem merklichen Einfluß auf dessen anomales Verhalten gegenüber elektrischen Wellen sind, und ferner, daß die bisher unerforschten Spektralgebiete des Eises im Gegensatz zum W. keine anomale Absorption besitzen. (Ann. der Physik [4] 30. 326—36. 14/10. [14/7.] Berlin. Physik. Inst. d. Univ.) SACKUR.

C. Paal und Wilhelm Hartmann, *Knallgaskatalyse mit kolloidalem Palladium*. (Vgl. S. 422.) Vorliegende Arbeit studiert das Verhalten des PAAL-AMBERGERSchen kolloidalen Palladiums gegen Gemische von Wasserstoff und Sauerstoff. Benutzt wurde kolloidales Palladium, das unter Anwendung von protalbinsaurem Natrium als Schutzkolloid dargestellt wurde. Es wurde in Form von fl. Hydrosol verwendet. Die Geschwindigkeit der Katalyse ist beim Schütteln größer als in der Ruhe und hängt ferner von dem Mischungsverhältnis der beiden Gase ab. Die zahlenmäßigen Resultate u. die sich aus ihnen ergebenden Kurven müssen im Original eingesehen werden. Steigender Sauerstoffgehalt des Gasgemisches bedingt Reaktionsverzögerung, Wasserstoffüberschuß Reaktionsbeschleunigung. Das Palladium verhält sich also ganz anders wie Platin. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 80. 337—48. 5/10. Erlangen Pharmaceut. Inst. u. Lab. f. angew. Ch.) POSNER.

Otto Scheuer, *Revision der Gasdichte des Chlorwasserstoffs; Atomgewicht des Chlors*. Auf Grund genauer Verss. findet Vf. in gut übereinstimmenden Serien für HCl das Gewicht des n. Liters zu 1,6394 g; die D. bezogen auf Luft zu 1,2681, bezogen auf Sauerstoff zu 1,1472. Daraus ergibt sich für das Atomgewicht des Cl 35,45. (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 599—601. [11/10.*]) LÖB.

A. de Gramont und C. de Watteville, *Über das ultraviolette Bandenspektrum des Phosphors*. (Vgl. DE WATTEVILLE, S. 674.) Bei der Unters. von Spektren, die

auf verschiedene Weise erzeugt werden, haben die Vf. eine bemerkenswerte Übereinstimmung gefunden, auf die sie aufmerksam machen. Das Flammenspektrum u. das Funkenspektrum, das man mit einer zerstäubten Lsg. von *Phosphorsäure* erhält, zeigen im Ultraviolett sehr nahe Übereinstimmung. Die im Ultraviolett erscheinenden Banden lassen sich in 6 Gruppen einteilen, deren Zus. und Wellenlängen mitgeteilt werden. Dagegen erhält man in der Flamme, im Gegensatz zum Funken, keine Linien des Phosphors. (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 263—66. [26/7.*].) SACKUR.

A. Gutbier, *Über die niederen Oxyde des Phosphors*. I. Nach Verss. von K. Weidner finden die Angaben von A. MICHAELIS und seinen Mitarbeitern (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 337; LIEBIGS Ann. 310. 45; 314. 259; 325. 361; C. 1903. I. 618) über das *Phosphorsuboxyd*, P_4O , ihre Bestätigung. (Sitzungsber. der physik.-mediz. Sozietät Erlangen 40. 176—83. [April.] Erlangen. Univ. Lab.) ALEFELD.

Alex. Naumann, *Reaktionen in nichtwässerigen Lösungen*. (Fortsetzung von Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 4614; C. 1905. I. 210.) IV. In *Methylacetat*. (Nach Verss. von Jean Rill und Ferd. Bezdol.) Das mit wasserfreiem Kupfersulfat entwässerte, zwischen 56,8 u. 57,6° übergehende *Methylacetat* hatte die D.¹⁶₄ 0,935. Für die Rkk. wurden im allgemeinen halbgesättigte Lsgg. dargestellt durch Verdünnung der gesättigten mit dem gleichen Vol. Methylacetat. Über die Löslichkeiten der Salze vgl. das Original. — *Kaliumsulfocyanid* gibt mit NaJ einen Nd. von KJ, bei überschüssigem NaJ ist die Ausscheidung des K vollkommen. Mit $LiNO_3$ entsteht ein Nd. von KNO_3 ; die Fällung ist nicht vollständig. — *Ammoniumsulfocyanid* gibt mit $LiNO_3$ einen Nd. (nicht vollständig) von $NH_4 \cdot NO_3$. — *Kobaltchlorid*, 1 g l. in 271 g Methylacetat zu einer klaren, blauen Fl., D.¹⁸₄ 0,938; geringe Mengen W. verursachen eine rote, spinnwebartige Abscheidung am Glas. Wegen der geringen Löslichkeit wurden nahezu gesättigte Lsgg. verwandt. Mit KCNS fällt KCl aus (vollkommen); die Lsg. wird tiefblau. Mit $LiNO_3$ scheidet sich unvollständig LiCl aus, das wl. ist. Mit NH_3 fällt die *Verbindung* $CoCl_2, 6NH_3$ (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 4334; C. 1905. I. 3) aus, die trocken rosarot mit einem Stich ins Blaue ist; das Lösungsmittel wird dabei wasserhell.

Kobaltbromid, 1 g l. in 9,74 g Methylacetat; die dunkelblaue Lsg. hat die D.¹⁶₄ 1,013. Gibt mit KCNS einen Nd. von KBr; bei überschüssigem $CoBr_2$ ist die Ausscheidung vollkommen; die Lsg. wird etwas dunkler blau. Beim Einleiten von NH_3 in die Lsg. von $CoBr_2$ fällt die rosarote *Verbindung* $CoBr_2, 6NH_3$ aus; beginnt sich beim vorsichtigen Erhitzen bei 80° unter Ammoniakabgabe bläulich zu färben, ist bei 100° blau, bei 120° tritt Gewichtsbeständigkeit ein, wobei die *Verbindung* $CoBr_2, 2NH_3$ entsteht. Beim Einleiten von NH_3 in die mit H_2S gesättigte Lsg. von $CoBr_2$ wird alles Co als CoS gefällt unter Hinterlassung einer wasserklaren Lsg. — *Cuprichlorid*, 1 g l. in 181 g Methylacetat; die grüne Lsg. hat die D.¹⁶₄ 0,939. Mit $SnCl_4$ fällt Cu_2Cl_2 ; die Lsg. enthält $SnCl_4$. Beim Einleiten von NH_3 fällt das $CuCl_2$ vollständig als blaue *Verbindung* $CuCl_2, 6NH_3$ aus; die Lsg. wird dabei wasserklar; bei 70° wird die Verb. grün, bei längerem Erhitzen auf 135° entsteht die *Verbindung* $CuCl_2, 2NH_3$ (vgl. l. c.); bei 160° tritt gelbe Färbung ein, die bei höherer Temp. in eine braune übergeht unter B. von Cuprochlorid. Mit H_2S gibt $CuCl_2$ Cuprisulfid. — *Mercurichlorid*, 1 g l. in 2,35 g Methylacetat; D.¹⁸₄ der Lsg. 1,251. Gibt erst mit einem reichlichen Überschuß von KSCN einen bleibenden Nd. von KCl; doch wird das Cl nicht vollständig ausgeschieden, mit NH_4SCN entsteht ebenso NH_4Cl . Mit überschüssigem BaJ_2 wird das Cl völlig als $BaCl_2$ ausgefällt, desgleichen mit Kaliummercurijodid als KCl. Mit NH_3 wird alles $HgCl_2$ als weiße *Verbindung* $HgCl_2, 2NH_3$ (l. c.) niedergeschlagen unter gelinder

Wärmeentbindung, desgleichen mit H_2S als *Verbindung* $HgCl_2, 2HgS$; dies schwärzt sich am Licht und gibt dann an $W. HgCl_2$ ab. Beim Einleiten von H_2S in die mit NH_3 gesättigte Lsg. wird alles Hg als HgS ausgefällt. Mit wenig $SnCl_2$ fällt Hg_2Cl_2 , mit einem Überschuß wird metallisches Hg gebildet.

Mercuribromid, 1 g l. in 4,56 g Methylacetat, D.¹⁹, der Lsg. 1,090. Gibt mit NH_3 unter Wärmeentbindung einen Nd. der *Verbindung* $HgBr_2, 2NH_3$; die Lsg. enthält aber noch $HgBr_2$. Mit H_2S wird fast alles Hg als gelblichweißer, flockiger Nd. von der *Verbindung* $HgBr_2, 2HgS$ gefällt; schwärzt sich am Licht. Mit NH_3 und H_2S wird alles Hg als HgS gefällt. — *Calciumnitrat*, 1 g l. in 1,44 g Methylacetat, D.¹⁹, der dickflüssigen Lsg. 1,313. Beim längeren Einleiten von HCl entsteht ein Nd. der *Verbindung* $CaCl_2, CH_3 \cdot COOCH_3$, langgestreckte, stark lichtbrechende, monokline Nadeln; sind leicht zerfließlich; l. in $W.$ unter Abspaltung von Methylacetat zu einer neutralen Fl., die $CaCl_2$ enthält; beim Erwärmen auf dem Wasserbad destilliert Methylacetat über. Mit $HgCl_2, SnCl_2, ZnCl_2, CuCl_2$ u. $CoCl_2$ gibt $Ca(NO_3)_2$ keinen Nd.; die hellgrüne $CuCl_2$ -Lsg. wird braungelb. — Bei dem Vers., Methylacetat mit $CaCl_2$ zu trocknen, scheidet sich auf dem $CaCl_2$, der oben beschriebene Körper $CaCl_2, CH_3 \cdot COOCH_3$ ab. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3789—96. 23/10. [4/10.] Gießen. Chem. Lab. der Univ.) BUSCH.

Launelot W. Andrews, *Die Gegenwart von Jodat in käuflichem Kaliumjodid — eine Täuschung.* Vf. zeigt, daß die Blaufärbung, die häufig eintritt, wenn man eine Lsg. eines Jodids mit Stärkelsg. versetzt u. ansäuert, nicht, wie allgemein angenommen wird, durch die Ggw. von Jodat, sondern durch Eisenoxyd oder Cuprojodid veranlaßt wird, die in käuflichem Kaliumjodid meist vorhanden zu sein pflegen. Das Ausbleiben der Färbung ist dagegen ein sicherer Beweis für die Abwesenheit von Jodat. Wird die Blaufärbung durch Fe veranlaßt, das als $FeCl_3$ oder als äußerst fein verteiltes Ferrioxyd zugegen sein kann, so tritt die Färbung nicht ein, wenn zum Ansäuern der Jodidls. Kaliumditartrat benutzt wird, während Cuprojodid nur bei Ggw. von Luft die Färbung herbeiführen kann. Vf. schlägt deshalb die Prüfung auf Jodat in der folgenden Weise vor. Einen kleinen Rundkolben (70—100 ccm) füllt man halb mit einer 10%ig. Lsg. des Jodids und verschließt den Kolben mit einem gut schließenden, mit Lanolin etwas eingefetteten Kautschukstopfen. Durch den Stopfen ist ein enges, zweimal rechtwinklig gebogenes Glasrohr geführt, das den Stopfen fehlerlos verschließt und an der Verbindungsstelle auch etwas angefettet ist. Über das freie Ende des Rohres zieht man ein ca. 5 cm langes Stück eines nicht zu dünnwandigen Kautschukschlauches, das durch einen Quetschhahn verschlossen werden kann. Das freie Ende des Schlauches taucht in ca. 75 ccm dest. $W.$ ein, die sich in einem kleinen Becherglas befinden. Das $W.$ versetzt man mit ca. 1 g Kaliumditartrat u. etwas Stärkeleg., u. erhitzt Kolben u. Becherglas. Den Inhalt des ersteren erhält man in gelindem Sieden, bis ca. die Hälfte des Inhaltes verdampft ist. Die Austrittsöffnung des Rohres muß sich dicht am Boden des Becherglases befinden, so daß der entweichende Dampf die Tartratls. durchstreicht, u. der gelöste O aus beiden Lsgg. verdrängt wird. Nun entfernt man die Flamme vom Kolben und schließt gleichzeitig den Quetschhahn, erhält aber die Lsg. im Becherglas durch eine kleine Flamme noch nahezu im Sieden. Wenn sich der Kolben etwas abgekühlt hat, öffnet man den Quetschhahn, läßt ca. die Hälfte oder etwas mehr von der Tartratlösung in den Kolben eintreten u. verschließt wieder. Der Kolben wird dann auf Zimmertemp. oder niedrigere Temp. abgekühlt. Tritt dabei Blaufärbung ein, so ist Jodat zugegen, im anderen Falle sicher nicht. Eisenoxyd u. Cuprojodid geben die Rk nicht. Auf die angegebene Weise konnte 1 Tl. Jodat in 47000 Tln. Jodid

nachgewiesen werden, doch hat sich bei der Prüfung einer großen Anzahl von Proben von käuflichem KJ u. NaJ nicht eine einzige als jodathaltig erwiesen.

Vf. berichtet sodann über Verss. zur Prüfung der Empfindlichkeit der Jod-Stärkerk. in konzentrierteren Jodidlsgg. und zeigt, daß die Empfindlichkeit mit der KJ-Konzentration etwas zunimmt, aber keineswegs in einer der Konzentration entsprechenden Weise. (Journ. Americ. Chem. Soc. 31. 1035—39. Sept. Lab. of the Mallinckrodt Chem. Works.)

ALEXANDER.

S. Tanatar und E. Kurowski, Komplexe Salze des Berylliums und Zirkoniums.

Beim Vermischen einer Lsg. von Natriumwolframat mit Berylliumchlorid oder -nitrat fallen komplexe Salze mehr oder wenigen basischen Charakters aus. — $xBeCl_2 \cdot yBeWO_4 \cdot zBeO$, 14,55% BeO und 79,30% WO_3 , weißes Pulver, n. l. in W., organischen Solvenzien; wl. in SS. — $xBe(NO_3)_2 \cdot yBeWO_4 \cdot zBeO$, 24,61% BeO, 57,26% WO_3 , ll. in SS. — $ZrCl_4 \cdot 2Zr(WO_4)_2 \cdot 2ZrO_2$, wl. in SS. — Ähnliche Salze wurden mit Natriumvanadat erhalten: $xBeCl_2 \cdot yBe_2(VO_4)_3 \cdot zBeO$, 47,28% V_2O_5 , gelbes, amorphes Pulver, l. in verd. SS. — $xBe(NO_3)_2 \cdot yBe_2(VO_4)_3 \cdot zBeO$, 25,4% V_2O_5 , 46,3% BeO. — $xZrCl_4 \cdot yZr_3(VO_4)_4 \cdot zZrO_2$, 67,0% ZrO, 25,03% V_2O_5 , gelbes Pulver, l. in SS. — Mit Molybdänsäure wurden die normalen Salze erhalten: $BeMoO_4$, durch Kochen einer Mischung von $BeCO_3$ und MoO_3 und Eindampfen; blaue Krystalle, wl. in organischen Solvenzien. — $Zr(MoO_4)_2$, aus Ammoniummolybdat und Zirkonchlorid; bläuliches Pulver, l. in verd. SS., wl. in organischen Lösungsmitteln. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 41. 813—15. 28/8. [2/5.] Odessa.)

FRÖHLICH.

H. A. Miers, Bemerkung über die Krystallisation von Kaliumdichromat. Aus einem Tropfen einer konz. Lsg. von Kaliumdichromat sieht man u. Mk. zunächst an den Rändern sich ein Gewirr verästelter Krystallnadeln sehr schnell ausscheiden und darauf langsamer die B. von tafel- u. stabförmigen Krystallen erfolgen. Nach einiger Zeit wiederholt sich dieser doppelte Vorgang an irgend einer Stelle des Tropfens und so mehrfach hintereinander. Zur Erklärung wird darauf hingewiesen, daß die Lsg. bei Eintritt der ersten Krystallisation hinreichend konzentriert ist, um sich im labilen Zustande zu befinden. Ist durch das Wachstum die Konzentration herabgesetzt, so geht die Lsg. in der Nähe der Krystalle in den metastabilen Zustand über, und es tritt langsames Weiterwachstum ein. Darauf stellt sich an einem genügend entfernten Punkte der Lsg. wieder der labile Zustand ein, es beginnt von hier aus das rasche Wachstum und so fort. Die Temp., bei denen Kaliumdichromatlsg. von bekannter Konzentration sich im gesättigten, und bei welchen sie sich im labilen Zustande befinden, wurden festgestellt. Der Übergang vom labilen in den metastabilen Zustand erfolgt plötzlich. (Min. Mag. 15. 39—41; N. Jahrb. f. Mineral. 1909. I. 328. 17/8. Ref. BUSZ.)

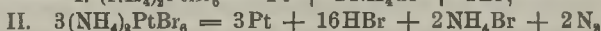
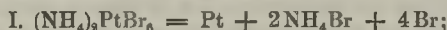
ETZOLD.

Alfred Benrath, Über die Reduktion von Eisenchlorid im Quecksilberlicht. Vf. untersucht, ob die früher (Journ. f. prakt. Ch. [2] 72. 220; C. 1905. II. 1230) von ihm beobachtete Reduktion des *Eisenchlorids* in alkoh. Lsg. am Sonnenlicht vom Licht nur katalytisch beeinflußt wird, oder ob es sich um eine endoenergetische Rk. handelt, bei der sich Licht in chemische Energie umwandelt. Im ersteren Falle muß sich die Geschwindigkeit der Rk. entsprechend dem Massenwirkungsgesetz proportional der Konzentration ändern, während sie im ersteren Fall unabhängig von der Konzentration und nur abhängig von der zugeführten Lichtenergie sein müßte. Zu diesem Zwecke wurde an Stelle des Sonnenlichtes das Licht einer Quecksilberbogenlampe verwendet. Die im Original zahlenmäßig angegebenen Resultate zeigen, daß ein endoenergetischer Prozeß vorliegt, der nur von der Licht-

energie; nicht aber von der Konzentration abhängig ist. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 80. 283—87. 28/8. Königsberg. Chem. Lab. d. Univ.) POSNER.

A. Sieverts und Joh. Hagenacker, *Über die Löslichkeit von Wasserstoff und Sauerstoff in festem und geschmolzenem Silber*. Die zur Unters. benutzte gasvolumetrische Methode wird genau beschrieben. Zwei Versuchsreihen, in denen man Silber in einer H_2 -Atmosphäre untersuchte, verglichen mit einer Versuchsreihe in einer N_2 -Atmosphäre zeigen, daß festes und geschmolzenes Silber keinen Wasserstoff absorbieren. Entsprechende Verss. in einer O_2 -Atmosphäre aber ergaben, daß die Menge des von fl. Silber absorbierten Sauerstoffs sehr nahe der Quadratwurzel aus dem Gasdruck proportional ist. Eine solche Beziehung ist aber nur zu erwarten, wenn dem Gase in der Lag. das halbe Molekulargewicht zukommt als in der Gasphase, wenn es also in Form von Atomen gelöst ist. Da Ähnliches sich auch a. a. O. für die Löslichkeit von Wasserstoff in Palladium und Nickel und für die Diffusion von H_2 durch Pt und Pd ergeben hat, so scheint es sich hierbei um eine allgemeine Gesetzmäßigkeit zwischen Metallen und Gasen zu handeln, die vielleicht mit der bekannten Einatomigkeit der Metalle in ursprünglichem Zusammenhang steht. (WALLACH-Festschrift 631—48. Oktober. [22/4.] Leipzig. Lab. f. angew. Chemie der Univ.) LEIMBACH.

Prafulla Chandra Ráy und Atul Chandra Ghosh, *Die Zersetzung von Ammoniumplatinchlorid und Ammoniumplatinbromid durch Erhitzen*. Die Zers. des Ammoniumplatinchlorids durch Hitze verläuft nach der von BERZELIUS aufgestellten Gleichung: $3(NH_4)_2PtCl_6 = 3Pt + 16HCl + 2NH_4Cl + 2N_2$, deren Verifizierung insofern nicht völlig gelang, als eine genau richtige Verteilung des Cl als HCl und als NH_4Cl bei den im Glasrohr angestellten Verss. nicht möglich war; offenbar wird das Glas von dem trocknen HCl angegriffen, da bei richtigen Werten für elementaren Stickstoff u. Gesamt-Cl stets zuviel Salmiak-Cl gefunden wurde. Ammoniumplatinbromid zersetzt sich zu etwa 70% nach Gleichung I., im Rest nach II.



Sorgfältiges Trocknen verschiebt dieses Mengenverhältnis zugunsten von II. Umgekehrt beobachtet man beim Chlorid nach gutem Trocknen über Phosphorpentoxyd das Auftreten kleiner Chlormengen. (Ztschr. f. anorg. Ch. 64. 184—88. 8/10. [17/7.] Calcutta. Presidency College. Chem. Lab.) FRANZ.

Organische Chemie.

E. Paternò, *Die neuen Aufgaben der organisch-chemischen Synthese*. (Gaz. chim. ital. 39. II. 213—19. — C. 1909. II. 1536.) ROTH-Cöthen.

W. Staedel, *Die Chlorierung des Äthylchlorids*. Wie eine erneute Unters. ergeben hat (s. folgendes Ref.), ist die vom Vf. vor 40 Jahren veröffentlichte Beobachtung, daß das erste Produkt der unmittelbaren Chlorierung des Äthylchlorids Äthylidenchlorid ist, die 20 Jahre später von VICTOR MEYER angezweifelt wurde, vollkommen richtig. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 80. 303—4. 22/9. [Juli.] Darmstadt.) POSNER.

J. D'Ans und J. Kautsch, *Die Chlorierung des Äthylchlorids*. Die Vf. haben auf Veranlassung von STAEDEL (s. vorstehendes Ref.) die Chlorierung des Äthyl-

chlorids von neuem studiert. Sie ließen in einem im Original abgebildeten App. aus Quarz unter Kühlung mit Äther und fester Kohlensäure u. unter Bestrahlung mit einer Quecksilberbogenlampe fl. Äthylchlorid und fl. Chlor aufeinander einwirken. Als erste Chlorierungsprodd. entstanden: *Äthylidenchlorid* (ca. 70%) und in untergeordnetem Maße *Äthylenchlorid* (ca. 10%), daneben *Methylchloroform* und *Monochloräthylenchlorid*, aber fast gar keine höher chlorierten Äthane. Bei intensiverer Bestrahlung und größerem Chlorüberschuß wird *Äthylenchlorid* fast gar nicht erhalten, da dasselbe am Licht sehr leicht weiter chloriert wird. Dies erklärt, daß STAEDEL früher die B. von *Äthylenchlorid* ganz übersehen hat. *Äthylenchlorid* liefert bei weiterer Chlorierung *Monochloräthylenchlorid*. *Äthylidenchlorid* läßt sich weit schwerer weiter chlorieren und liefert *Methylchloroform* und *Monochloräthylenchlorid*. Die Chlorierung am Licht unterscheidet sich also wesentlich von der Chlorierung mittels Halogenüberträgern. Ein Zusatz von Jod wirkt stark hemmend. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 80. 305—14. 22/9.) POSNER.

N. Demjanow und K. Ssidorenko, *Über die Einwirkung von salpetriger Säure auf Tetramethyläthylen*. Von SCHMIDT gefundene Resultate (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 1775; C. 1903. II. 102) über die Einw. von salpetriger S. auf Tetramethyläthylen widersprechen teilweise denjenigen der Vf. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 36. 15). Es werden die Resultate einer Wiederholung jener Arbeit mitgeteilt. — Zu einer auf -5 bis -12° abgekühlten äth. Lsg. von Tetramethyläthylen wird eine äth. Lsg. von salpetriger S. (aus As_2O_3 und HNO_3 gewonnen) zugegeben, wobei unter Blaufärbung sich Krystalle ausscheiden, die nach Umkrystallisieren aus A. farblos wurden: *Dinitrotetramethyläthylen*, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$, F. $210-212^\circ$ (früher fälschlich Nitrosat genannt). — Bei der Reduktion entstand *Tetramethyläthylendiamin*; $-\text{C}_6\text{H}_{12}(\text{NH}_2 \cdot \text{HCl})_2$, Prismen aus A. — $\text{C}_6\text{H}_{12}(\text{NH}_2 \cdot \text{HCl})_2 \cdot \text{PtCl}_4$, gelbe Prismen aus W. mit 1 Mol. Krystallwasser. — $\text{C}_6\text{H}_{12} \cdot (\text{NH}_2 \cdot \text{HCl})_2 \cdot 2 \text{AuCl}_3$, gelbe Plättchen.

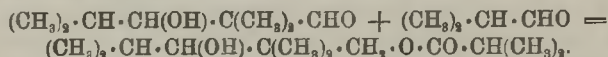
Außer dieser Dinitroverb. konnte noch eine zweite Verb., $\text{C}_6\text{H}_{12} \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{NO}_2$, F. $101-104^\circ$, isoliert werden, die jedoch nicht ganz rein von ersterer Verb. war. Dieses Prod. lieferte bei der Reduktion ein *Diamin*, $\text{C}_6\text{H}_{12}(\text{NH}_2 \cdot \text{HCl})_2 \cdot \text{PtCl}_4$, und ein *Oxamin*, $\text{C}_6\text{H}_{12} \cdot (\text{NH}_2 \cdot \text{HCl})(\text{OH}) \cdot [\text{C}_6\text{H}_{12}(\text{NH}_2 \cdot \text{HCl})(\text{OH})]_2 \cdot \text{PtCl}_4$.

Vf. hatten jedesmal Blaufärbung beobachtet, konnten aber nie eine Nitrosoverbindung isolieren, glauben jedoch, daß beide erhaltenen Verb. durch weitere Oxydation zuerst entstehender, blauer Nitrosoverb. sich bilden. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 41. 832—38. 28/8.) FRÖHLICH.

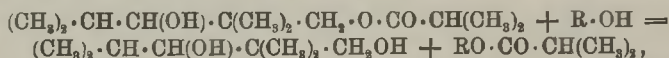
K. Taipale, *Einwirkung von Cyankalium auf Isobutyraldehyd*. Die Resultate von Unterss. über die Einw. von KCN in wss. oder alkoh. Lsg. auf Isobutyraldehyd (vgl. COHN, Monatshefte f. Chemie 19. 519; C. 1899. I. 414, u. CLAISEN, LIEBIGS Ann. 306. 328; C. 1899. II. 30) sind widersprechend. Vf. hat nun auf Veranlassung von W. TISCHTSCHENKO die Unterss. in absolut trockenen Lösungsmitteln und ohne dieselben wieder aufgenommen. — 25 g Isobutyraldehyd (Kp. $63,5-64^\circ$) und 2 g KCN reagierten stürmisch aufeinander; die dickfl. Reaktionsmasse wurde 8—10 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt, die dicke Fl. vom unveränderten KCN abgossen und mit viel Ä. versetzt, wobei ein geringer Nd. entstand, der nach der Zers. sich als *Isobuttersäure* erwies. Aus der äth. Lsg. wurde eine Fl. erhalten, die durch Fraktionieren im Vakuum zerlegt werden konnte in das entsprechende *Aldol* und *Octoglykolisobuttersäureester*, $(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_2$, vom Kp. $127-129^\circ$, Ausbeute 40%. — Die relativen Verhältnisse beider Verb. sind von den Versuchsbedingungen abhängig; das Aldol selbst zers. sich größtenteils bei der Dest., konnte jedoch vorher durch sein Oxim, Kp. 140° , und sein Oxydationsprod., die Oxysäure, vom F. $93-94^\circ$, $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, nachgewiesen werden.

In äth. Lsg. verlief die Rk. analog, anders jedoch in alkoh. Lsg. Hierbei wurden erhalten: *Octoglykol*, $C_8H_{14}O_8$ (2,2,4-Trimethylpentandiol), F. 51,5—52°, in einer Ausbeute von 80%, u. in geringerer Menge *Isobuttersäure*, *Propionitril* (?) u. *Isobuttersäureester*. — Dieselben Resultate lieferte die Umsetzung von Isobutyraldehyd mit KCN in einer Lsg. von Isoamylalkohol.

Den Reaktionsverlauf stellt sich Vf. folgendermaßen vor: Durch aldolisierende Wrkg. des KCN bildet sich zuerst aus dem Aldehyd das Isobutyraldol, $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH(OH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CHO$, das sich mit einer zweiten Molekel Aldehyd zum Octoglykolisobuttersäureester umsetzt:



Die Entstehung von Isobuttersäure in geringer Menge ist wohl auf eine Nebenreaktion (Oxydation durch Luftsauerstoff?) zurückzuführen. Die B. von Octoglykol in alkoh. Lsg. kann durch weitere Umsetzung des gebildeten Octoglykolisobuttersäureesters mit einer Molekel A. erklärt werden:



was auch experimentell nachgewiesen wurde durch Einw. von A. auf den Ester in Ggw. von KCN. — Die Entstehung von Propionitril wird durch folgende Rk. verständlich: $C_3H_7 \cdot CO \cdot OC_2H_5 + KCN = C_3H_7 \cdot CN + C_2H_5 \cdot COOK$. — Die B. von Cyanhydrin oder des Imidoäthers in Verss. von COHN und CLAISEN ist wohl auf Hydrolyse des KCN zurückzuführen, da letztere in Ggw. von W. gearbeitet haben. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 41. 815—32. 28/8. Petersburg. Univ.-Lab.)

FRÖHLICH.

Julius Meyer, *Die Bestimmung der Schmelzwärmen der Essigsäure, des Benzols und des Nitrobenzols*. Die Literatur zeigt, daß die Schmelzpunkte und Schmelzwärmen selbst so bekannter Stoffe wie Essigsäure, Benzol und Nitrobenzol keineswegs übereinstimmend gefunden worden sind. Vf. hat darum eine auf bekannten und schon häufig benutzten Prinzipien beruhende Methode ausgearbeitet, die neben einer genauen Festlegung der Werte der Schmelzwärmen auch die Best. der Volumenänderung gestattet. Auch erstrecken sich die Bestet. nicht über Temperaturintervalle, sondern erfolgen nur bei der Schmelztemp., aber isotherm, was bei der Abhängigkeit der Schmelzwärme von der Temp. wichtig ist. Es wird die Volumenänderung einer Substanz beim Übergang von dem festen in den fl. Zustand mit möglicher Genauigkeit gemessen. Dann führt man der festen Substanz mittels des elektrischen Stromes eine bekannte Wärmemenge zu und berechnet aus der dabei eintretenden Volumenänderung die Menge geschmolzener Substanz. Aus der zugeführten Wärmemenge aber und der Menge geschmolzener Substanz bestimmt man die Schmelzwärme. Die Einzelheiten der Verss. sind im Original nachzulesen.

Es wurden ermittelt für Benzol, Nitrobenzol, Essigsäure, bezw. Schmelzpunkt 5,44°, 5,82°, 16,54°; Schmelzwärme pro g 30,39 (30,48), 22 53, 45,96 cal. Der erste Wert für die Schmelzwärme des Bzl. ist auf 0,2% sicher, während der eingeklammerte und die Werte für Nitrobenzol und Essigsäure vielleicht um 0,3% zu hoch sind. Die molekularen Schmelzpunktserniedrigungen berechnen sich daraus nach der Gleichung: $\Delta = 1,985 \cdot \frac{T^2}{Q}$ für Bzl. 5,059 (5,045), Nitrobenzol 6,849, Essigsäure 3,621. Die Abhängigkeit des Schmelzpunktes vom Druck berechnet sich nach der Gleichung: $\frac{dT}{dp} = \frac{T}{Q} \cdot v$ für Bzl. 0,0295 (0,0293) (experimentell 0,0283),

Nitrobenzol 0,0242 (experim. 0,0225), Essigsäure 0,0241 (experim. 0,02435) $\frac{\text{Cels.}}{\text{Atm.}}$
 (WALLACH-Festschrift 540—68. Oktober. [April.] Breslau. Chem. Lab. der Univ.,
 München. Lab. f. angew. Chemie an der Univ., Berlin.) LEIMBACH.

B. Rassow und B. Bauer, Über die Herstellung der α -Halogenfettsäureester.
 Die Vff. haben versucht, für die Darst. von α -Halogenfettsäureestern neue bequemere Methoden zu finden. Sie versuchten, die entsprechenden α -Oxysäureester mit Halogenphosphor umzusetzen. *Diäthylxyessigsäureester* lieferte aber entgegen älteren Angaben anderer Autoren keinen Chlorisocapronester, sondern nur Äthylcrotonester. Es findet also kein Austausch von Hydroxyl gegen Chlor, sondern Wasserabspaltung statt. Ebenso wirkt Phosphortrichlorid und Phosphortribromid. Dagegen entstanden mit Phosphorpentabromid bromierte Verbb., deren Bromgehalt aber zu hoch ist und wohl durch Bromaddition an die ungesättigten Ester entstanden sind. Durch Bromwasserstoffanlagerung an Äthylcrotonester entsteht zwar *Bromdiäthylester*, doch konnte die Stellung des Bromatoms nicht ermittelt werden. Bei der Einw. von Bromwasserstoff auf Diäthylxyessigsäureester trat nur Verseifung, aber kein Austausch der Hydroxylgruppe ein.

Experimenteller Teil. Zur Darstellung von α -Bromdiäthylester, $C_8H_{16}O_2Br$, wird Diäthylester mit rotem Phosphor gemischt und tropfenweise mit Brom versetzt. Das entstandene Bromdiäthylacetyl bromid wird mit absol. A. erwärmt. Kp.₁₇ 90—94°. Wasserhelles Öl. Kp. 194—196°. — *Äthylcrotonsäureester* entsteht, wenn man Diäthylxyessigsäureester in Chlf. mit PCl_5 oder PBr_5 versetzt und das entstandene Chlorid mit absol. A. umsetzt. Kp. 163°. Läßt man Diäthylxyessigsäureester in gleicher Weise mit PBr_5 reagieren, so entsteht anscheinend *Dibromdiäthylester (Dibromisocapronsäureester)*, $C_8H_{14}O_2Br_2$, Kp. 110—112°. Bei niedriger Temp. lieferte Diäthylxyessigsäureester mit PBr_5 nur kompliziertere Prodd. — *Bromisocapronsäureester*, $C_8H_{16}O_2Br$, unbekannter Konstitution entsteht in geringer Menge beim Erhitzen von Äthylcrotonester mit HBr-gesättigtem Eg. im Rohr auf 100°. Kp.₃₀ 127°. Beim Erhitzen mit HBr-gesättigtem Eg. auf 100° liefert Diäthylxyessigsäureester nur die zugehörige freie S. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 80. 261—70. 28/8. Leipzig. Chem. Lab. d. Univ. Technolog. Abt.)

POSNER.

Richard Sydney Curtiss und F. Grace C. Spencer, Die Einwirkung von Alkoholen, Säuren und Aminen auf Oxomalonsäuremethylester. Durch Dest. eines Gemisches aus Dioxymalonsäuremethylester und (3 Mol.) P_2O_5 bei vermindertem Druck haben Vff. *Oxomalonsäuremethylester* dargestellt und haben die Einw. von Äthyl-, Methyl- und Propylalkohol auf diesen Ester untersucht. C_2H_5OH gibt *Äthoxytartronsäuremethylester*, ein krystallinisches Prod. Die Additionsprodd. mit Methyl- und Propylalkohol sind dicke, glycerinartige Öle, die an feuchter Luft in die Alkohole und Dioxymalonsäuremethylester übergehen. Auch HCl und HBr konnten an Oxomalonsäuremethylester angelagert werden. Die dabei entstehenden Verbb. haben die Struktur $(HO)C(CO_2CH_3)_2$. Verbb. von ähnlicher Struktur sind bisher nur in geringer Zahl dargestellt worden. Den Beweis dafür, daß diese Verbb. keine Oxoniumverbb. sind, sehen Vff. in der vollkommenen Analogie dieser Rk. mit allen anderen Rkk. des Oxomalonsäuremethylesters, bei denen Derivate des Tartronsäureesters entstehen. Diese Additionsprodd. sind, wie alle anderen Additionsprodd., die aus dem grünen Ketoester entstehen, vollkommen farblos. Bei der Einw. von Anilin entsteht ein Additionsprod. von der Struktur $(C_6H_5NH)(OH)C(CO_2CH_3)_2$.

Experimentelles. *Oxomalonsäuremethylester*, $OC(CO_2CH_3)_2$, gelbgrünes Öl, Kp.₄₀ 106° (unkorr.), D.₂₇ 1,2464. Die CO-Gruppe ist sehr reaktionsfähig. Der Ester geht deshalb leicht wieder in die hydratisierte Form über. Bei allen Additions-

rkk. gibt das Verschwinden der grünen Färbung des Ketoesters einen Maßstab für das Fortschreiten der Rk. *Äthoxytartronsäuremethylester*, $(C_2H_5O)(OH)C(CO_2CH_3)_2$, farblose Nadeln (aus absol. A.), F. 58° unter teilweiser Dissoziation in A. und grünen Ketoester. — *Chlortartronsäuremethylester*, $(HO)ClC(CO_2CH_3)_2$, entsteht beim Einleiten von trockenem HCl in den auf -15° abgekühlten Ketoester. Glycerinartiges Öl, das im Kältegemisch zu farblosen Krystallkugeln erstarrt. F. ca. 42° , ist sehr unbeständig. Geht an feuchter Luft schnell in Dioxymalonsäureester über. In trocknen organ. Lösungsmitteln, wie Lg. und Ä., spaltet es sich in HCl und Ketoester, in anderen ist es beständig. Ll. in Bzl., Essigester, zl. in Lg. Bei der Einw. von Alkohol wird Äthoxytartronsäuremethylester gebildet. In entsprechender Weise wird *Bromtartronsäuremethylester*, $(HO)BrC(CO_2CH_3)_2$, gebildet. Kugeln farbloser Prismen, F. ca. 30° , ll. in trockenem Ä., l. in Bzl. Bei 40° wird HBr abgespalten u. der Ketoester gebildet. — *Anilintartronsäuremethylester*, $(C_6H_5NH)(OH)C(CO_2CH_3)_2$, entsteht, wenn man in den Ketoester eine Lsg. der äquimol. Menge Anilin in trockenem Ä. eintropfen läßt. Farblose, krystallinische Substanz (aus Ä.), F. 102° , l. in Ä., Methylalkohol, Bzl., wl. in CCl_4 , Lg., CS_2 , swl. in W., l. in HCl ohne Färbung. HNO_3 gibt eine dunkel gefärbte Lsg., die beim Verdünnen mit W. hellgrün wird. Wird durch h. W. in Dioxymalonsäuremethylester u. Anilin übergeführt. Bei Einw. von P_2O_5 entsteht *Phenyliminomalonsäuremethylester*, $C_6H_5N:C(CO_2CH_3)_2$, eine dem Phenylisocyanat analoge, sehr reaktionsfähige Verb. (Journ. Americ. Chem. Soc. 31. 1053—57. Sept. Urbana, Univ. of Illinois, Chem. Lab.)

ALEXANDER.

H. Killiani, *Über die Einwirkung von Calciumhydroxyd auf Milchzucker*. (Vgl. S. 513.) Die Darst. des Iso-, Meta- und Parasaccharins durch Einw. von Calciumhydroxyd auf Milchzucker wird wesentlich beschleunigt, wenn man die Rk. nicht wie bisher bei gewöhnlicher Temp., sondern in der Wärme vor sich gehen läßt u. das Verf. durch einige weitere Abänderungen verbessert. — Eine Lsg. von 1 Tl. Milchzucker in 9 Tln. W. wird mit 0,2 Tln. CaO (nach dem Ablöschen u. Erkalten) bis zur völligen Lsg. geschüttelt und dann in einem sd. Wasserbade 10 Stdn. erhitzt. Das Filtrat des hierbei entstandenen Nd. wird bis auf 3 Teile bezogen auf den Milchzucker) eingedampft, wobei sich das Ca-Isosaccharinat reichlich ausscheidet. Die Mutterlauge dieses Ca-Salzes wird quantitativ durch Oxalsäure zers., zum Sirup eingedampft und letzterer mit einer Mischung von 1 Tl. absol. A. und 4 Tln. chlorcalciumtrockenem Ä. extrahiert, wobei neben Milchsäure eine größere Menge anderer sirupöser Verbb. entfernt werden. Den ungelöst bleibenden Anteil des Sirups führt man mittels $BaCO_3$ in das Ba-Salz über. Die Ba-Salzlsg. verdampft man bis zum Gewichte des verarbeiteten Milchzuckers, sättigt sie mit A., impft mit Ba-Meta- oder Parasaccharinat und läßt unter Schutz vor Verdunstung stehen. Es scheidet sich das bereits früher charakterisierte Gemenge von Ba-Meta- und Parasaccharinat aus. — Den Saccharinsäuren werden folgende rationelle Namen gegeben: *Isosaccharinsäure* = α -Methylol- α,γ,δ -triolpentansäure, *Metasaccharinsäure* = $\alpha,\gamma,\delta,\epsilon$ -Tetrolhexansäure, *Parasaccharinsäure* = α -Äthylol- α,β,γ -triolbutansäure, *Peligots Saccharinsäure* = α -Methyltetrolpentansäure. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3903—4. 23/10. [8/10.] Freiburg i. B. Med. Abt. d Univ.-Lab.)

SCHMIDT.

Ernst Mohr, *Über das aus Natrium und Brombenzol entstehende dunkelblaue Bromnatrium und über die Fittigsche Reaktion*. Das bei der FITTIGSchen Synthese aus Brombenzol u. Natrium entstehende blaue Pulver läßt sich im Exsiccator ohne Farbänderung aufbewahren. An der Luft, besonders beim Anhauchen, oder mit W. verliert es sofort die blaue Farbe und wird gelblichweiß. In W. löst es sich bis auf kleine Mengen brauner, organischer Substanzen. Es besteht hauptsächlich (bis 98%) aus Bromnatrium. Seine Farbe erhält es entweder von geringen Mengen

feinverteilten Natriums oder Natriumsubbromids oder von dem hypothetischen *Phenylnatrium*, dessen B. als Zwischenprod. aus mehreren Gründen wahrscheinlich ist. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 80. 315—19. 22/9. Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.)

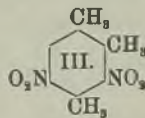
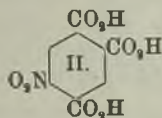
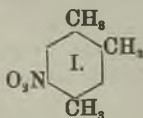
POSNER.

Emil Diepolder, *Derivate des 1,2-Dimethylbenzols*. Berichtigung zu S. 1323. *5-Nitro-4-amino-1,2-dimethylbenzol* wurde schon von NÖLTING, BRAUN u. THESMAR (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 2248; C. 1901. II. 467) dargestellt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3986. 23/10. [1/10.])

HÖHN.

G. Schultz, *Über einige Bestandteile der Steinkohlenteers*. 2. Mitteilung: *Pseudocumol* (von G. Schultz und E. Herzfeld). (Vgl. S. 974) *Solventnaphtha* ist in 2 Marken im Handel: von Solventnaphtha I sollen 90% bis 160°, von Solventnaphtha II 90% bis 175° destillieren. Bis jetzt sind darin Toluol (wenig), Äthylbenzol, Xylol (Hauptbestandteil), Mesitylen, Pseudocumol u. Hemellithol nachgewiesen. — Von den 3 Trimethylbenzolen läßt sich am leichtesten das *Pseudocumol* isolieren (vgl. JACOBSEN, LIEBIGS Ann. 184. 199). Man sulfuriert u. reinigt die in Schwefelsäure wl. und leicht krystallisierende *Sulfosäure* durch mehrfaches Umkrystallisieren der anfangs blätterigen Krystalle aus W. oder verd. H_2SO_4 ; schließlich entstehen wasserhelle, würfelförmliche, rhombische (WEBER) Krystalle, aus denen sich durch Erhitzen auf 110° und Einleiten von auf 250° erhitztem Wasserdampf reines Pseudocumol darstellen läßt. Ausbeute aus 1080 ccm Teeröl vom Kp. 165—170° 1035 g feste Sulfosäure, daraus 410 g reine Sulfosäure, schließlich 150 g reines *Pseudocumol*, Kp.₇₁₃ 166°, D.¹⁸ 0,877. — Durch Oxydation von 10 g Pseudocumol in 50 g Eg. mit 33 g CrO_3 entsteht *Trimellitssäure*, $C_6H_2(CO_2H)_3$, Ausbeute 4 g. — *Monochlorpseudocumol*, $C_6H_2(CH_3)_2Cl$, entsteht durch Einleiten von Cl im Dunkeln in Pseudocumol bis zur berechneten Gewichtszunahme; Krystalle (aus A.), F. 70°, Kp.₃₀ 127—130°. — Durch Chlorieren von Pseudocumol im Dunkeln unter Eiskühlung, bis die ganze M. erstarrt und keine HCl mehr auftritt, entsteht *Trichlorpseudocumol*, $C_6(CH_3)_2Cl_3$; Ausbeute 9,5 g aus 10 g Pseudocumol. Glänzende Nadeln (aus A.), F. 197°.

Nitroderivate des Pseudocumols. 1. *Mononitropseudocumol*. Pseudocumol läßt sich schwerer nitrieren als Äthylbenzol. Zur Darst. von Mononitropseudocumol, $C_6H_{11}O_2N = I$, läßt man 87 g einer Nitriersäure aus 500 g HNO_3 (1,509) u. 750 g H_2SO_4 (1,828) im Laufe von 5 Stdn. unter raschem Rühren zu 30 g Pseudocumol bei einer 20° nicht übersteigenden Temp. tropfen. Man rührt dann unter fortwährendem Kühlen noch weiter, bis die anfängliche Gasentw. aufgehört hat. Ausbeute 92% der Theorie. Verss., wie sie von KONOWALOW zum Nitrieren von KW-stoffen in der Seitenkette angestellt wurden (Erhitzen mit HNO_3 im Rohr auf 110°, Nitrieren in Eg.), führten weder bei Pseudocumol, noch bei Mesitylen zu einem Resultat. — Durch mehrtägiges Kochen von 5 g Nitropseudocumol in 30 ccm Eg. mit 12 g CrO_3 , bis das Gemisch intensiv dunkelgrün gefärbt ist, entsteht *Nitrotrimellitssäure*, $C_6H_2(CO_2H)_3(NO_2) = II$; glänzende Nadeln (aus h. W.), F. 175°. Ausbeute 2,8 g. — Durch Reduktion des Nitropseudocumols mit Na-Methylat erhält man *Azoxypseudocumol*, $C_6H_2(CH_3)_2N_2O \cdot C_6H_2(CH_3)_2$; schwach gelbe Nadeln (aus A.), F. 66°.



2. *Dinitropseudocumol*. Durch halbtägiges Rühren von Mononitropseudocumol (I.)

XIII. 2.

123

mit überschüssiger Nitriersäure in der Kälte entsteht ein *Dinitropseudocumol*, $C_6H_{10}O_4N_2 = III.$; schwach gelbliche Nadeln (aus A.), F. 171—172°. Gibt mit Sn und HCl eine leicht zersetzliche Base, wohl Diaminopseudocumol. — 3. *Trinitropseudocumol* entsteht durch Erhitzen von Mononitropseudocumol mit Nitriersäure auf 90° unter Rühren; Ausbeute 87% der Theorie. Durch direktes Nitrieren von Pseudocumol wurde es in 87% Ausbeute erhalten. Rhombische (WEBER) Krystalle. Läßt sich weder oxydieren, noch chlorieren; bei der Reduktion mit Sn u. HCl in Eg. entsteht eine leicht zersetzliche Base. — Beim Kochen von *Trinitropseudocumol* mit NaOH löst es sich unter Braunfärbung; löst man es in A. u. gibt einen Tropfen NaOH zu, so entsteht eine intensiv grüne, nach einiger Zeit in Braun umschlagende Färbung. *Trinitro-m-xytol* gibt in alkoh. Lsg. mit NaOH eine grüne, *2,4-Dinitrotoluol* eine blaue, *2,4,6-Trinitrotoluol* eine fuchsinrote, bald in Braun übergehende Färbung. Beim Kochen mit wss. NaOH werden *Trinitro-m-xytol*, *2,4-Dinitrotoluol* u. *2,4,6-Trinitrotoluol* braun gel.; dagegen verhalten sich *2,6-Dinitrotoluol* und *Trinitromesitylen* sowohl beim Kochen mit verd. NaOH als auch in alkoh. Lsg. mit NaOH versetzt indifferent. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3602—8. 23/10. [1/10.] München. Chem.-techn. Lab. d. Techn. Hochschule.) HÖHN.

G. Schultz, *Über einige Bestandteile des Steinkohlenteers*. 3. Mitteilung: *n-Decan* (von G. Schultz und E. Hartogh). Zur Isolierung dieses Paraffin-KW-stoffs verfährt man in folgender Weise: Man rührt 1 l eines im wesentlichen bei 150—180° sd., schon vorher mit H_2SO_4 behandelten Teeröls mit 11 l roher konz. H_2SO_4 unter allmählichem Erwärmen auf 80—90°, wobei ziemlich viel SO_2 entweicht. Nach dem Erkalten zeigen sich $3\frac{1}{2}$ l KW-stoff unangegriffen, nach nochmaliger gleicher Behandlung mit H_2SO_4 3 l, auf die man zunächst unter Kühlung, dann unter allmählicher Erwärmung 1 kg Schwefelsäuremonohydrat einwirken läßt; dabei bleiben 2,4 l KW-stoff zurück, welche nach dem Waschen mit NaOH fraktioniert werden. Von den 2320 g neutraler Öle dest. 2100 g unter 200°, 210 g erst über 300°. Den niedriger sd. Anteil behandelt man in Portionen von 300 ccm mit Nitriersäure aus 500 g HNO_3 (1,509) und 750 g H_2SO_4 (1,828), treibt das nicht angegriffene mit Wasserdampf ab u. setzt das Nitrieren so lange fort, bis kein Nitro-körper mehr entsteht. Schließlich mischt man das rückständige Öl mit NaOH und W. und dest. über Na. *n-Decan*, $C_{10}H_{20}$, Kp₄₅ 110°, Kp₇₆₀ 172°.

Durch Einleiten von anfänglich mit CO_2 verd. Cl in 30 g Decan bis zur Gewichtszunahme um 7,2 g erhält man ein *Monochlorderivat*, $C_{10}H_{21}Cl$; farblose, eigenartig riechende Fl., Kp₃₀ 122°, Kp₇₃₀ 180—190°, D.²⁰ 0,8868. — Chloriert man in gleicher Weise, bis die Gewichtszunahme den doppelten Betrag erreicht, so entsteht ein *Dichlorderivat*, $C_{10}H_{20}Cl_2$, als schwere, zähe M. von ausgeprägtem Geruch und schwacher Färbung, Kp₃₀ 157—159°, Kp₇₆₀ 245—250°, D.¹⁹ 1,0098. — Kochen von 23 g Monochlorderivat mit 10 g Eg. und 20 g frisch geschm. K-Acetat am Rückfluß führt zum *Essigsäureester des Caprinalkohols*; Ausbeute 82,5% der Theorie. Kp₇₃₀ 187—190°; l. in Ä., A., Bzl. u. Eg., unl. in W. u. Alkalien. Ist gegen sd. alkoh. KOH sehr resistent und liefert nach tagelanger Behandlung nur eine Spur des Alkohols. Der *Caprinalkohol*, $C_{10}H_{22}O$, wurde durch direkte Behandlung des Monochlorderivats mit einer wss. Barytllsg. im Wasserbad erhalten; Kp₁₅ 120°, Kp₇₃₀ 229°, D.^{17,5} 0,8321. — Durch Schütteln mit schwach schwefelsaurer Permanganatllsg. entsteht *Caprinsäure* vom F. 30° in weißen Schuppen. Ba $(C_{10}H_{19}O_2)_2$, weiße Kryställchen (aus w. A.), wl. in k., leichter in w. A. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3609—12. 23/10. [1/10.] München. Chem.-techn. Lab. d. Techn. Hochschule.) HÖHN.

G. Schultz, *Über einige Bestandteile des Steinkohlenteers*. 4. Mitteilung. *Neue Bestandteile der Solventnaphtha*. (Von G. Schultz und A. Perl.) Bei der

fraktionierten Dest. größerer Mengen *Solventnaphtha* im Kolonnenapp. wurden zwischen dem als Hauptprod. gewonnenen *Xylol* und den beiden Trimethylbenzolen *Pseudocumol* und *Mesitylen* beträchtliche Mengen von Zwischenfraktionen erhalten; die eingehende Unters. ergab, daß diese Fraktion *n-Propylbenzol*, *o*-, *m*- und *p-Äthyltoluol* enthält. — Ein aus 80 l *Solventnaphtha* gewonnenes, zwischen *Xylol* und den Trimethylbenzolen sd. Öl wurde sorgfältig weiterfraktioniert, bis schließlich 1,5 l eines im wesentlichen zwischen 153—162° sd. KW-stoffgemenges resultierten, das in die Fraktionen I 153—157°, II 157—160° und III 160—162° zerlegt wurde.

Fraktion I wurde nach der für Äthylbenzol ausgearbeiteten Methode (SCHULTZ, FLACHSLÄNDER, Journ. f. prakt. Ch. [2] 66. 153; C. 1902. II. 935) in ein Mononitroprod. übergeführt; dieses zeigte bei der Dest. unter gewöhnlichem Druck und im Vakuum keinen konstanten Kp. und war nicht fraktionierbar. Durch Reduktion mit $\text{SnCl}_2 + \text{HCl}$, Abdestillieren der Base nach Zusatz von NaOH mit Wasserdampf (schwach gelbliches, sich am Licht bald bräunendes Öl) und Einw. von Benzoylchlorid wurde ein Gemenge von Benzoylverb. erhalten, aus dem sich durch fraktionierte Krystallisation aus A. 4 Benzoylverb. von den FF. 115°, 124°, 151° und 165° isolieren ließen. Der Körper vom F. 115° ist *Benzoyl-p-amino-n-propylbenzol*, $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{ON}$. Zum Vergleich wurde synthetisches *n-Propylbenzol* nitriert, das entstehende Gemisch von *o*- und *p*-Nitro-*n*-propylbenzol reduziert, das Basengemisch benzoiliert und die Benzoylverb. aus A. fraktioniert krystallisiert. Es resultiert *Benzoyl-p-amino-n-propylbenzol*, F. 115°, und *Benzoyl-o-amino-n-propylbenzol*, F. 118—119°. — Ein weiterer Nachweis des *n-Propylbenzols* im Teeröl wurde durch Isolierung des *p*-Amino-*n*-propylbenzols als *Oxalat*, $(\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N})_3 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, erbracht. — Die Benzoylverb. vom F. 165° erwies sich als *Benzoylamino-p-äthyltoluol*.

Fraktion II (157—160°) und III (160—162°) wurden zuerst mit k., dann mit w. gewöhnlicher H_2SO_4 , die Fraktion III auch mit schwach rauchender Schwefelsäure behandelt und die nach einander entstehenden Sulfosäuren in die Sulfamide übergeführt. Bei beiden Fraktionen hinterblieb schließlich neben etwas Decan (vgl. vorstehendes Ref.) im wesentlichen *p-Äthyltoluol*: Fraktion II (157—160°), 304 ccm (1 Mol.) Öl + 230 ccm H_2SO_4 (2 Mol.) bei 15—20° → Sulfosäure I + Öl (154 ccm); dieses gibt mit 2 Mol. H_2SO_4 bei 30° Sulfosäure II + Öl (98 ccm); letzteres fraktioniert in 151—165° (50 ccm) und 280—300° (48 ccm). Die niedriger sd. Fraktion gibt mit 2 Mol. H_2SO_4 bei 90° Sulfosäure III und als Rückstand *p-Äthyltoluol* + Decan. — Fraktion III (160—162°), 200 ccm (1 Mol.) Öl + 151,3 ccm (2 Mol.) H_2SO_4 bei gewöhnlicher Temp. → Sulfosäure IV + Öl (78 ccm); dieses mit 2 Mol. H_2SO_4 bei 95° → Sulfosäure V + Öl (27 ccm), das mit 2 Mol. rauchender H_2SO_4 von 10% SO_3 -Gehalt Sulfosäure VI und als Rückstand im wesentlichen *n-Decan* liefert.

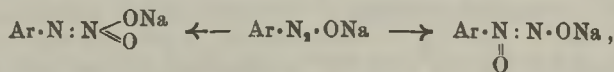
Sulfosäure I ergab ein Gemenge von *Mesitylensulfamid* (F. 141°; KW-Stoff mit HCl abgespalten und zu *Mesitylensäure* oxydiert) und einem Sulfamid vom F. 113 bis 116°, wohl *n-Propylbenzolsulfamid*. — Sulfosäure II gab *Mesitylensulfamid* und ein Sulfamid vom F. 117—119°. — Sulfosäure III lieferte das ölige *o-Äthyltoluolsulfamid* $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2\text{NS}$; der mit konz. HCl abgespaltene KW-stoff wird durch verd. HNO_3 glatt zu *o-Toluylsäure* oxydiert. — Sulfosäure IV ergab *Pseudocumolsulfamid* (F. 181°), ein einem KW-stoff C_9H_{12} entsprechendes *Sulfamid* $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2\text{NS}$, F. 169°, und *m-Äthyltoluolsulfamid*, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2\text{SN}$; lange Nadeln (aus A.), F. 128°. Bei der Oxydation des mit konz. HCl abgespaltenen KW-stoffs wurde mit verd. HNO_3 *m-Toluylsäure* und mit Permanganat *Isophthalsäure* erhalten. — Aus Sulfosäure V wurde das ölige *o-Äthyltoluolsulfamid* neben wenig *p-Äthyltoluolsulfamid* erhalten. — Sulfosäure VI liefert *p-Äthyltoluolsulfamid*, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2\text{NS}$, F. 70°; liefert mit Chromsäure Sulfamid-*p-toluylsäure*, F. 267°.

p-Äthyltoluol ist analog dem *p-Xylol* verhältnismäßig schwer sulfurierbar und

läßt sich deshalb ziemlich leicht von seinen Isomeren trennen. Zu seiner Isolierung behandelt man 200 cem Öl vom Kp. 160—162° 6 Stdn. mit 2 Mol. konz. H₂SO₄, rührt das unangegriffene Öl (75 cem) nochmals 6 Stdn. mit 2 Mol. konz. H₂SO₄ bei 50°, verd. stark mit W. und bläst mit Wasserdampf ab. Bei einem Vers. gingen 25 cem unangegriffenes Öl über, wovon 20 cem bei 160—161° destillierten und fast reines p-Äthyltoluol waren. — Die beim Behandeln mit H₂SO₄ entstandenen Polymerisationsprodd. sind mit Wasserdampf nicht flüchtig und lassen sich der wss. Lsg. der Sulfosäuren mit Ä. entziehen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3613—17. 23/10. [1/10.] München. Chem.-techn. Lab. der Techn. Hochschule.) HÖHN.

G. Schultz, *Über einige Bestandteile des Steinkohlenteers*. 5. Mitteilung. *n*-Propylbenzol. (Von G. Schultz und J. Führer.) Die aus dem Roheumol nach JACOBSEN (LIEBIG'S Ann. 184. 199) erhaltliche rohe Pseudocumolsulfosäure enthält noch *n*-Propylbenzolsulfosäure, woraus die Anwesenheit von *n*-Propylbenzol im Steinkohlenteer folgt. — Man sulfuriert das Roheumol (l. c.), entfernt die überschüssige H₂SO₄ mit W., befreit die nach erneutem Wasserzusatz erhaltene Krystallmasse von der dickfl. Mesitylensulfosäure, l. in wenig W., läßt krystallisieren, engt die Mutterlauge ein, läßt wieder krystallisieren und setzt dies so lange fort, bis sich die Krystalle nicht mehr würfelförmig, sondern blätterig abscheiden (vgl. SCHULTZ, HERZFELD, S. 1845). Die blätterigen Krystalle vereinigt man mit der Mutterlauge, entfernt die H₂SO₄, dann die Pseudocumolsulfosäure als wl. Ba-Salz und führt das in Lsg. verbleibende ll. Ba-Salz in Na-Salz, Sulfochlorid und Sulfamid über. Letzteres enthält neben Pseudocumolsulfamid (F. 181°) ein durch Krystallisation aus A. abzutrennendes Sulfamid vom F. 112—116° und öliges Sulfamid. Das Sulfamid vom F. 112—116° hat die Zus. C₉H₁₁·SO₂·NH₂, gibt mit konz. HCl bei 175° einen nicht einheitlich sd. KW-stoff der Zus. C₉H₁₁, dessen bei 159—161° sd. Anteil mit CrO₃ + Eg., K₂Cr₂O₇ + H₂SO₄ oder verd. HNO₃ Benzoesäure liefert. Über Sulfosäure, deren Ba- und Na-Salz entsteht *n*-Propylbenzolsulfamid, C₉H₁₁·SO₂·NH₂; glänzende Blättchen, F. 112°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3617—19. 23/10. [1/10.] München. Chem.-techn. Lab. der Techn. Hochschule.) HÖHN.

Eug. Bamberger und Oscar Baudisch, *Oxydation normaler Diazotate mit Hydroperoxyd*. Ergänzung früherer Unters. über Oxydation von n. Diazotaten (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 1273; C. 94. II. 38). Die bei Anwendung von Hypobromit neben dem Hauptprod. der Oxydation, der Diazobenzolsäure, entstehende, viel unbeständigere, seinerzeit nicht isolierte Substanz ist Nitrosophenylhydroxylamin; die Zersetzlichkeit und geringe Menge der letzteren macht die Trennung der beiden Isomeren sehr schwierig. Bei der Oxydation des n. p-Chlorphenyldiazotats, Cl·C₆H₄·N₂·ONa, gelang die Isolierung des reinen Nitroso-p-chlorphenylhydroxylamins. — Die Oxydation der untersuchten n. Diazotate entspricht dem Schema:



diazobenzolsaures Na

Nitrosophenylhydroxylaminatrium

und erinnert an die der Oxime. — Wahrscheinlich erfolgt die früher beobachtete B. von Nitrosobenzol bei der Oxydation von n. Diazotaten durch Zertrümmerung eines primär erzeugten Nitrosophenylhydroxylaminmoleküls. Bei den jetzt mit schwach alkal. Hydroperoxydsgg. ausgeführten Oxydationen konnte niemals Nitrosobenzol aufgefunden werden; unter den unten angegebenen Bedingungen oxydieren sich n. Diazotate fast augenblicklich, und das entstehende Nitrosophenylhydroxylamin ist gegen alkal. Hydroperoxydsgg. bei tiefer Temp. so beständig, daß es sich

bei raschem Arbeiten nicht zers. — Diazobenzolsäure wird in alkal. Lsg. unter den in Betracht kommenden Bedingungen selbst von Permanganat nicht angegriffen, ist also keinesfalls die Quelle des Nitrosobenzols. Da sich Diazobenzolsäure u. Nitrosophenylhydroxylamin nicht ineinander überführen lassen, müssen beide Oxydationsvorgänge unabhängig voneinander verlaufen.

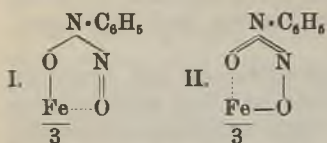
Bei Ggw. von viel starkem Alkali wird p-Chlorphenyldiazotat und vermutlich auch Phenyldiazotat durch H_2O_2 nicht merklich oxydiert; das Alkali wirkt lediglich umlagernd auf das n. Salz. — Die Oxydation von reinem p-Chlorphenyldiazooxyd mittels H_2O_2 und verd. Lauge verläuft wie die des n. Diazotats; vermutlich ist das durch die Lauge erzeugte n. p-Chlorphenyldiazotat das Oxydationsobjekt. Isodiazotate scheinen durch H_2O_2 und verd. Alkali nicht verändert zu werden, wahrscheinlich wegen ihrer zu geringen Hydrolyse. — Die als solche isolierte Substanz, $C_6H_5 \cdot NH \cdot NO_2$, ist als *Phenylnitramin*, das bisher nur in Form von Estern und Salzen bekannte Tautomere, $C_6H_5 \cdot N : N(:O) \cdot OH$, als *Diazobenzoessäure* (Phenylimino-salpetersäure) zu bezeichnen. — *Nitrosophenylhydroxylamin* ist möglicherweise tautomer im Sinne der Formeln $C_6H_5 \cdot N(NO)(OH)$ und $C_6H_5 \cdot N(:O) : N \cdot OH$, oder auch

$$C_6H_5 \cdot N \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{l} N \cdot OH \\ O \end{array}$$

Experimenteller Teil. Oxydation von n. Phenyldiazotat mit Hydroperoxyd bei Gegenwart von Hydroxylionen. Man diazotiert 160 g Anilin mit $2\frac{1}{2}$ Mol. HCl und 1 Mol. $NaNO_2$, kühlt die Hälfte der klaren Diazoniumlg. auf -18° ab, läßt $50\frac{0}{10}$ ig. NaOH von 0° bis zu bleibender, stark alkal. Rk. einfließen und trägt auf einmal in die rotbraune Diazotatlg. bei -6° 914 g $3\frac{0}{10}$ ig., neutralisiertes H_2O_2 ($2\frac{1}{2}$ O) ein, wobei sich unter kräftigem Schäumen ein orange-gelber, rasch dunkelgelb und schließlich braun werdender Nd. abscheidet, aus dem sich an krystallisierbaren Substanzen nur Azobenzol isolieren läßt. Nachdem die zweite Hälfte der Diazotatlg. ebenso mit NaOH etc. behandelt ist, vereinigt man die Filtrate. Diese kuppeln mit α -Naphtholat nicht direkt, sondern erst nach dem Ansäuern u. kurzem Stehen. Beim Erwärmen mit verd. H_2SO_4 tritt unter Verharzung Nitrosobenzolgeruch auf; gleichzeitig setzt sich in einem angeschlossenen Kühler o-Nitranilin ab. — Man entfernt aus dem alkal. Filtrat mit Ä. etwas Harz, säuert unter starker Kühlung an, nimmt die als weiße Milch ausfallenden SS. mit Ä. auf und schüttelt den gelben Ätherextrakt mit k., verd. Lauge, wodurch eine dunkelrotbraune Lsg. entsteht. Zur Anreicherung des Nitrosophenylhydroxylamins läßt sich sein Ba-Salz verwenden; obwohl dieses in sd. W. und Pyridin weniger l. ist als das diazobenzolsaure Salz, häuft es sich doch bei wiederholter Krystallisation stark in den Endmutterlauge an. Man zers. die Ba-Salze mit k. HCl, äthert aus und fällt aus der trockenen äth. Lsg. mit NH_3 die weißen NH_4 -Salze. Phenylnitramin, F. 46° , aus dem NH_4 -Salz mit S.

Das NH_4 -Salz des *Nitrosophenylhydroxylamins* ist in einem Dampfammoniakstrom ziemlich leicht flüchtig (Dissoziation) und setzt sich, wenn es in nicht zu geringer Menge vorhanden ist, im Kühler in Nadeln ab; die stärker s. Diazobenzolsäure bleibt dabei im Kolben zurück. Im Destillat gel. Nitrosophenylhydroxylaminsalz führt man mittels S., Ä. und NH_3 in feste Form über, nimmt das Nitrosophenylhydroxylamin als Fe-Verb. in Ä. auf und zers. den Ätherrückstand mit k. NaOH. — Nitrosophenylhydroxylammonium ist ll. in h. A. und fällt beim Erkalten in silberweißen, breiten Nadelchen aus; F. $163-164^\circ$ (Vorbad 155°). Es sublimiert auf dem Dampfbad unter vorübergehender Dissoziation in glänzenden, weißen Blättchen. — *Nitrosophenylhydroxylamineisen* scheidet sich selbst aus einer überschüssigen, HCl enthaltenden Lsg. von Nitrosophenylhydroxylamin mit $FeCl_3$ in rotbraunen Flocken aus; glänzende, rotbraune Kryställchen (aus sd. Lg.) oder granatrote Nadeln mit blauem Metallglanz (aus verdunstendem Ä.). Swl. in PAe., wl. in

Lsg., zwl. in k., ll. in h. A. Mit 2-n. HCl entwickelt es erst beim Erwärmen Nitrosobenzol, in k., konz. HCl ist es blutrot l. Es gehört zu den inneren Metallkomplexsalzen u. läßt sich vom Standpunkt der WEBNER-



schen Anschauungen über Nebenvalenzen durch Formel I. oder II. wiedergeben. Die acetonisch-wss. Lsg. gibt mit H₂S erst nach Zusatz von Alkali FeS. Die Chlf.-Lsg. des Nitrosophenylhydroxylamins leitet den Strom nicht. — Auf der B. innerer Metallkomplexsalze beruht wahrscheinlich auch die den *Nitrosäuren* eigentümliche KONO-

WALOWSche Rk., ferner die braunrote, beim Schütteln mit Ä. teilweise in diesen übergehende braunrote Färbung einer Lsg. von Acetylaceton auf Zusatz von FeCl₃.

Oxydation von p-Chlorphenyl-n.-diazotat mit Hydroperoxyd bei Gegenwart von Hydroxylionen. Man diazotiert 60 g p-Chloranilin mit 126 ccm konz. HCl u. 37,2 g NaNO₂, läßt in die auf -10° abgekühlte Lsg. unter kräftigem Rühren 2-n. NaOH von 0° bis zur stark alkal. Rk. einfließen, wobei sich das gelbe Diazoxyd, Cl·C₆H₄·N₂·O·N₂·C₆H₄·Cl, krystallinisch abscheidet, fügt auf einmal 540 g 3%ig. H₂O₂ von 0° zu und filtriert nach kurzer Zeit. Aus dem Nd. läßt sich durch Dest. mit überhitztem Dampf bei 160—180° unter Zusatz von 60—70%ig. KOH *p,p'*-Dichlorazobenzol isolieren; steigert man die Temp. bis 240°, so geht außerdem ein gelbes, erstarrendes Öl über; eigelbe Nadelchen (aus h. Lg.), F. 116—117°, l. in k., konz. HCl, aus h., 2-n. HCl umkrystallisierbar. Die s. gelbe Lsg. wird durch Nitrit entfärbt u. kuppelt dann mit alkal. α -Naphthol intensiv. Durch mehrstg. Digerieren des Nd. mit sehr verd. NaOH und Aussalzen der Lsg. mit (NH₄)₂SO₄ oder NaCl läßt sich *Dichlorazoxybenzol*, C₁₂H₈ON₂Cl₂ (?), isolieren; goldgelbe Nadelchen (aus sd. A.), F. 135,5—136°; l. in Ä. und Lg., unl. in SS. und Alkalien. — Aus dem Filtrat der Oxydationslg. fällt man die SS. unter starker Kühlung als milchweiße Emulsion, nimmt in Ä. auf, dann bei 0° mit verd. NaOH, u. fällt aus der rotbraunen Lsg. die Ba-Salze mit Ba(OH)₂. Aus dem angesäuerten Filtrat scheidet sich beim Ansäuern reines *p-Chlorphenylnitramin* vom F. 81—82° ab. Durch mehrmaliges Auskochen der Ba-Salze mit W. trennt man das p-chlor-diazobenzolsaure Ba von dem bedeutend schwerer l. p-Chlornitrosophenylhydroxylaminbarium. Letzteres führt man in die ätherlösliche Fe-Verb. über, aus der man durch Zers. mit NaOH bei 40—60°, alkal. Ausäthern zur Entfernung von Verunreinigungen, Ansäuern, Ausäthern und Einleiten von NH₃ in die trockene Ätherlg. *p-Chlornitrosophenylhydroxylammonium* erhält; weiße, glänzende Blättchen, F. 164—165°. — *p-Chlornitrosophenylhydroxylamin*, F. 73,5—74,5°. — Phenylhydrazinsalz, aus konz., alkoh. Lsgg. der Komponenten, weiße Blättchen, F. 115,5—116,5°. — Hydroxylaminsalz, F. 93—96° unter Zers. — Das NH₄-Salz ist ll. in h., wl. in k. A., flüchtig im Dampfammoniakstrom. — Die *Fe-Verb.* ist wie das Nitrosophenylhydroxylamineisen ein inneres Komplexsalz und gleicht diesem in jeder Beziehung. Dunkelgranatrote, metallschimmernde Prismen (aus den blutroten Lsgg. in Ä., Aceton oder Chlf. beim Eindunsten), swl. in PAe., wl. in sd. A.; aus sd. Lg. krystallisierbar.

Anhang. Zur Darst. von *p-Chlorphenylhydroxylamin*, Cl·C₆H₄·NH·OH, empfiehlt sich folgende, von Ham ausgearbeitete Methode: Man fügt zu einer Lsg. von 30 g p-Chlornitrobenzol in 200 ccm A. 4 g NH₄Cl in 50 ccm W., erhitzt unter Rückfluß zum Sieden, entfernt die Flamme, trägt 1,5—1,8 g Zinkstaub ein, schüttelt 1 Min., erhitzt wieder bis zum Sieden, trägt wieder Zn ein und wiederholt dies bis zur völligen Entfärbung der braunen Fl. Verbrauch an Zn 70 g, an Zeit ca. ¼ Stdn. Die kochend filtrierte, vom A. durch Abdestillieren befreite Lsg. scheidet beim Abkühlen reines p-Chlorphenylhydroxylamin ab. Alles glänzende,

weiße Blättchen, F. 86°; all. in Bzl. und Chlf., schwerer in A., swl. in PAe.; zll. in sd., wl. in k. W. — *p*-Chlornitrosophenylhydroxylamin (s. o.) entsteht aus *p*-Chlorphenylhydroxylamin durch Lösen von 1,5 g in 10 ccm A., Zusatz von 4 ccm 2-n. HCl unter Kühlung und Eintropfen einer Lsg. von 0,7 g NaNO₂ in 10 g W. Weiße Krystalle (aus h. Lg.), F. 73,5—74,5°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3568—82. 23/10. [2/8.] Zürich. Analyt.-chem. Lab. d. Polytechn.) HÖHN.

Eng. Bamberger und O. Bandisch, *Einwirkung von Hydroperoxyd auf Nitrosoacetanilid und Notiz über Selbstersetzung des letzteren*. Bei der Einw. von H₂O₂ auf Nitrosoacetanilid (vgl. vorstehendes Ref.) trennt sich das Acetyl als Essigsäure ab und der Molekülrest C₆H₅·N·NO bleibt als Nitrosobenzol (oder auch als Nitrobenzol) zurück, anstatt daß sich, wie erwartet, die locker gebundene Nitrosogruppe losgelöst hätte und das verhältnismäßig fest am N haftende Acetyl erhalten geblieben wäre. Das Nitrosobenzol ist jedoch mittelbaren Ursprungs; die Rk. verläuft zunächst nach der Gleichung:

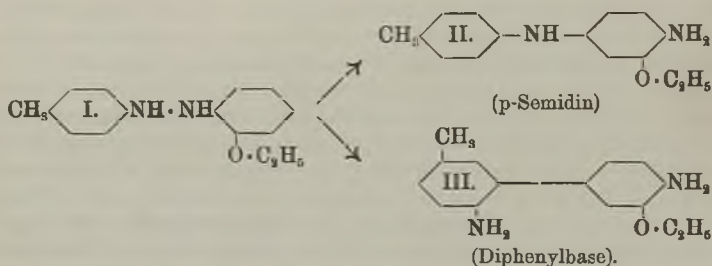


unter B. von Nitrosophenylhydroxylamin, dessen Menge sich bei bestimmter Versuchsanordnung der berechneten bis auf ca. 94% nähert. Der gleichartige Reaktionsverlauf wurde bei *p*-Chlor- und *p*-Bromnitrosoacetanilid festgestellt. — Man kann die Wrkg. des Hydroperoxyds auf Nitrosoacetanilid, die im Prinzip einen neuen Übergang vom Anilin zum Phenylhydroxylamin bedeutet (aus Nitrosophenylhydroxylamin läßt sich mittels HCl-Gas etwas Phenylhydroxylamin regenerieren), der das W. vergleichen und sie in Anlehnung an den Namen Hydrolyse als „Perhydrolyse“ bezeichnen; doch läßt sich die Rk. auch durch B. eines Additionsprod. von H₂O₂ an Nitrosoacetanilid erklären. — Die Oxydation des Nitrosophenylhydroxylamins zu Nitrosobenzol erfolgt vermutlich über das hypothetische Nitrosobenzolhydrat, C₆H₅·N(OH)₂. — Die Einw. verschiedenartiger Oxydationsmittel auf n. Diazotate in alkal. Lsg. liefert von den 2 isomeren SS., der Diazobenzolensäure und dem Nitrosophenylhydroxylamin fast nur die erstere; bei der Behandlung der Nitrosoacetanilide mit neutralem H₂O₂ werden dagegen ausschließlich Nitrosoarylhydroxylamine erhalten.

Experimenteller Teil. Man kühlt 6 g Magnesiumcarbonat, einige Glasperlen und 150 g reinen Ä. auf -20° ab, gibt hintereinander 3 g Nitrosoacetanilid und 10 ccm 30% ig. H₂O₂ zu und schüttelt unter Kühlung mit Eis-Kochsalzmischung 2½ Stdn. Abbildung der erforderlichen Apparatur im Original. Aus der bei -19° filtrierten, goldgelben Ätherlsg. isoliert man das Nitrosophenylhydroxylamin als NH₄-Salz, aus dessen Mutterlaugen als komplexe Fe-Verb. (siehe vorst. Ref.). Aus 3 g Nitrosoacetanilid wurden 2,4 g Nitrosophenylhydroxylamin erhalten. Oxydiert man Nitrosoacetanilid mit unzureichenden Mengen H₂O₂ und gibt überschüssiges Baryt zu, so bleibt nach Abscheidung des Nitrosophenylhydroxylaminbariums u. des Ba-Acetats im Ä. fast reines Nitrosoacetanilid zurück. — In einzelnen Fällen zeigte sich Nitrosoacetanilid unerwartet beständig gegen H₂O₂; bisweilen entstand neben Nitrosophenylhydroxylamin und Essigsäure etwas Diazoniumnitrat, ferner geringe Mengen eines Körpers, der mit Alkalien tiefrote Salze und beim Erwärmen mit SS. Nitrosobenzol liefert. — Aus 2 g *p*-Chlornitrosoacetanilid wurden bei der gleichen Behandlung mit H₂O₂ 1 g reines *p*-Chlornitrosophenylhydroxylamin, 0,2 g *p*-Chlornitrosophenylhydroxylamin selbst, 0,1—0,2 g *p*-Chloracetanilid und sehr wenig *p*-Chlornitrobenzol erhalten. Die Oxydation von 3 g *p*-Bromnitrosoacetanilid durch 2-stdg. Schütteln mit 7 ccm 30% ig. H₂O₂ bei -20° führt zu 1,1 g *p*-Bromnitrosophenylhydroxylaminbarium. F. der freien S. 86—87° (Vorbad 75°). Der Rest war unverändertes Ausgangsmaterial.

Anhang. Überläßt man eine benzolische Lsg. von Nitrosoacetanilid bei Zimmertemp. sich selbst, so entsteht Diphenyl; läßt man dagegen eine äth. Lsg. bei 0° stehen, so scheiden sich in geringer Menge Krystalle des *Diazoniumnitrats* ab, das seine B. einem komplizierten Zersetzungs Vorgang verdankt. Bei längerem Stehen mischen sich dem Diazosalz weitere Zersetzungsprodd. bei. Derartige Stoffe treten auch bei der Einw. von Bzl. auf Nitrosoacetanilid auf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 3582—91. 23/10. [2/8.] Zürich. Analyt.-chem. Lab. d. Polytechn.) HÖHN.

P. Jacobson, *Über das Verhalten der Äther von o-Oxyazoverbindungen bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure*. Vf. hat früher gezeigt, daß Alkoxy als p-Substituent in Azokörpern bei der Reduktion mit SnCl₂ und HCl der Diphenylinumlagerung entgegenwirkt u. ausschließlich o- oder p-Semidinumlagerung bedingt (vgl. LIEBIGS Ann. **287**. 97 ff.; C. **95**. II. 715. 765 etc.), daß dagegen andere p-Substituenten die Diphenylinumlagerung nicht hindern (LIEBIGS Ann. **303**. 290; C. **99**. I. 481). Aus vorliegender Mitteilung, in der solche Azophenoläther untersucht werden, die außer einem o-ständigen Alkoxy noch ein zur Azogruppe p-ständiges Methyl (vgl. Formel I.) enthalten, geht nun hervor, daß letzteres einen anderen Einfluß als das Alkoxy in p-Stellung ausübt, indem seine Ggw. den gleichzeitigen Eintritt der Semidin- und Diphenylinumlagerung bewirkt im Sinne folgenden Schemas:



Die für die Diphenylbase III. angenommene Stellung beruht auf dem Analogieschluß, daß die Aminogruppen die dem Diphenylin entsprechende gegenseitige Stellung (o,p') aufsuchen (vgl. JACOBSON und LOEB, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**. 4086; C. **1904**. I. 268). Die B. eines o-Semidins erfolgt hier nicht oder nur in geringem Betrage (vgl. den experimentellen Teil), wodurch sich die Regel bestätigt, daß ein zur Azogruppe o-ständiger Substituent die o-Semidinumlagerung erschwert (l. c.). — Die Ansicht von NOELTING, GRANDMOUGIN und FREIMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 1377; C. **1909**. I. 1708), daß der B. des o-Aminophenyl- α -naphthylamins aus dem Acetylderivat u. den Alkyläthern des Benzolazonaphthols, die sich als eine o-Semidinumlagerung unter Abspaltung darstellt, eine Verseifung vorausgeht, hält Vf. für wenig wahrscheinlich. Daß der freie Oxyazokörper nicht die gleiche Umlagerungsbasis liefert, erklärt sich dadurch, daß freie o- und p-Oxyazokörper bei der Reduktion leichter als ihre Acyl- u. Alkylderivate gespalten werden und zu Umlagerungsrrk. deshalb nicht geeignet sind. — Die mitgeteilten Verss. wurden teils in den Jahren 1895—96 im Heidelberger Universitätslaboratorium, teils 1905 im Hofmannhauslaboratorium angestellt.

Experimenteller Teil. I. *p-Toluolazo-o-phenetol* (4-Methyl-2'-äthoxyazobenzol), C₁₅H₁₆ON₂ (I). (Nach Verss. von L. Huber.) B. aus p-Nitrosotoluol, das man durch Oxydation von p-Tolyhydroxylamin (wie andere Arylhydroxylamine, ruft auch dieses sehr unangenehme Hautaffektionen hervor) erhält, und o-Phenetidin in Eg.; rote Nadeln, aus Lg., dunkelrote Prismen, aus verd. Lsgg., F. 92—93°; l. in

w. PAe., leichter in Chlf., Bzl., Ä., A.; l. in konz. HCl mit dunkelorange-roter Farbe, Platinchlorid fällt daraus einen dunkelroten Nd. Bei der Reduktion in A. mit Zinnchlorür u. HCl (D. 1,19) entstehen ca. 13% p-Semidin (II.), 20% Spaltungsbasen (p-Toluidin und o-Phenetidin), 50% rohe Diphenylbase (III) und 3% andere Basen (siehe weiter unten). — Das salzsaure Salz des entstandenen p-Semidins, des *4-Methyl-4'-amino-3'-äthoxydiphenylamins*, $C_{15}H_{18}ON_2$, HCl, bildet weiße Nadeln, die sich an der Luft rasch färben; ll. in w. W., w. A., konz. HCl, wl. in verd. HCl; seine Lsg. gibt mit $FeCl_3$ eine blauviolette Färbung, die mit mehr $FeCl_3$ in Rot, schließlich in eine schmutzige Färbung umschlägt. Mit Natriumsulfidlg. gibt es die freie Base $C_{15}H_{18}ON_2$; durchsichtige, farblose Stäbchen, u. Mk., aus Lg., F. 75°; ll. in w. A., Eg., wl. in Bzl., Lg.; gibt in salzsaurer Lsg. mit $NaNO_2$ -Lsg. zunächst eine tiefrotbraune Färbung, die sich bald aufhellt unter B. einer klaren gelben Lsg. — *Salicylaldehydderivat*, $C_{23}H_{21}O_3N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4(OC_2H_5) \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$, B. mit 2 Mol. Salicylaldehyd in Methylalkohol auf dem Wasserbade im CO_2 -Strom; mikroskopische, gelbe Täfelchen von violettrottem Oberflächenschimmer, aus Lg., F. 133—134°; wl. in h. Bzl., Lg., A., k. Ä.; die orangefarbene alkoh. Lsg. färbt sich mit verd. H_2SO_4 zunächst röter, beim Kochen nach Zusatz von W. tritt Entfärbung und Geruch nach Salicylaldehyd auf. — *Acetylderivat*, $C_{17}H_{20}O_2N_2$, B. durch Kochen mit Eg.; bläulichweiße Nadelchen, aus Eg. + h. W., F. 168—169°; l. in A., Eg., w. Bzl., ll. in w. Chlf., swl. in Lg., Ä. — Die freie Base gibt in A. mit PbO_2 eine gelbe Lsg., deren Rückstand in Eg. mit blaugrüner Farbe l. ist. — Bei der Oxydation von 1,4 g salzsaurem p-Semidin in verd. H_2SO_4 mit 14 ccm einer 5%ig. Kaliumdichromatlg. erhält man *2-Äthoxybenzochinon-4-p-tolyimid*, $C_{15}H_{16}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : C_6H_4(O \cdot C_2H_5) : O$; rote Krystalle, aus verd. A., F. 88—89°; l. in Bzl. bis 138°; gibt beim Kochen mit etwas verd. H_2SO_4 p-Toluidin und wahrscheinlich auch *Äthoxychinon*, das man direkt aus dem p-Semidin erhält, wenn man bei der Oxydation die vierfache Menge Dichromat anwendet und das Oxydationsprod. sublimiert.

Die mit Wasserdampf nicht flüchtige rohe Diphenylbase (III.) enthält, wie aus der Nitritk. hervorgeht, noch p- und o-Semidin, woraus sie durch Überführung in das salzsaure Salz größtenteils befreit wird; mit 2 Mol. p-Nitrobenzaldehyd gibt sie in Methylalkohol auf dem Wasserbade das *Bis-p-nitrobenzaldehydderivat*, $C_{29}H_{24}O_6N_4 = NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot C_6H_4(O \cdot C_2H_5) \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$; gelblichrote Nadeln, aus Pyridin, F. 204—205°; swl. in A., w. Bzl. Durch Erwärmen mit verd. H_2SO_4 in wenig A. erhält man daraus die freie Base, das *3-Methyl-4',6'-diamino-3'-äthoxydiphenyl*, $C_{15}H_{18}ON_2$ (III.); gelblichweiße Nadelchen, aus verd. A., F. 88—89°; l. in Lg., Bzl., Methylalkohol; die salzsaure Lsg. gibt mit Nitrit oder $FeCl_3$ keine Färbung. Die Diazoniumlg. gibt mit alkal. β -Naphthollsg. ein Kuppelungsprod. $C_{35}H_{28}O_2N_4 = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot N_2 \cdot C_6H_5(CH_3) \cdot C_2H_5(O \cdot C_2H_5) \cdot N_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$, rotbraune Fällung, swl. in h. A., Eg., Xylol. — *Dibenzoylderivat*, $C_{29}H_{28}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot C_6H_4(O \cdot C_2H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$; weiße Stäbchen, u. Mk., aus A., F. 174°; l. in w. Bzl., wl. in Lg., Ä., ll. in k. Chlf. — In den als Nebenprod. bei der Reduktion erhaltenen 3% Basen (s. o.) konnte mit ziemlicher Sicherheit ein o-Semidin nachgewiesen werden, nämlich das *3-Methyl-6-amino-2'-äthoxydiphenylamin*, $C_{15}H_{18}ON_2$, weiße Kryställchen, aus Bzl., F. 75—77°; gibt mit Nitrit in salzsaurer Lsg. Trübung. Gibt mit Benzil eine *Stilbazoniumbase* $C_{39}H_{26}O_2N_2$ (IV.); mikroskopische, hellgelbe, sechsseitige Täfelchen, aus A., F. 140—142° (nicht ganz scharf), wl. in A., Ä., ll. in Bzl., Chlf.; zeigt in verd. alkoh. Lsg. grünliche Fluorescenz, die bei Säurezusatz verschwindet; gibt mit konz. HCl eine orangefarbene, mit konz. H_2SO_4 eine kirschrote Lsg., die auf Wasserzusatz hellgelb wird. — Außer dem o-Semidin enthält das Basengemisch wahrscheinlich noch ein *Aminophenol* $C_{15}H_{17}O_2N$ (V.); bläulichweiße Kryställchen, aus Lg., F. 139—140°; swl. in Lg., l. in verd. HCl zu einer Lsg., die mit Nitrit

weder Färbung, noch Trübung gibt; fällt daraus durch Soda aus, ist aber l. in kaustischem Alkali.

II. *p*-Toluolazo-*p*-kresetol. (Nach Verss. von E. Jankowski.) Die Reduktion desselben, bei der 26% Semidin, 30% Diphenylbase und 25% Spaltungsbasen resultierten, ist schon früher von JACOBSON und PIEPENBRINK (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 2706; C. 94. II. 981) beschrieben worden; nachzutragen ist folgendes: 2,4'-Dimethyl-4-amino-5-äthoxydiphenylamin (3 g) gibt in H_2SO_4 mit Kaliumdichromat (12 g) in W. unter Eiskühlung 4-Äthoxytoluchinon(2,5), $C_9H_{10}O_3 = O : C_6H_4(CH_3)$ ($O \cdot C_2H_5$): O; gelbe Würfel, aus PAe., F. 101°; sll. in k. A., Bzl., Lg.; ist sehr leicht sublimierbar; riecht stark vanilleartig. Gibt beim Aufkochen mit wss., schwefliger S. Äthoxytoluhydrochinon (1-Methyl-2,5-dioxy-4-äthoxybenzol), $C_9H_{10}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4(OH)_2(O \cdot C_2H_5)$; farblose Täfelchen, aus Bzl., F. 131°; ist sublimierbar. — Die freie Diphenylbase, 2,3'-Dimethyl-4,6'-diamino-5-äthoxydiphenyl konnte aus dem *Bis-o*-oxybenzalderivat, das jetzt in größerer Menge krystallisiert erhalten wurde, F. 110°, durch Erwärmen mit H_2SO_4 auf dem Wasserbade erhalten werden; ll. in h. A., Bzl., Ä, fast unl. in Lg. Beim Kochen mit wasserfreier Essigsäure entsteht als Hauptprod. ein farbloses, basisches Prod., das sich auf Zusatz von NaOH abscheidet, es ist ll. in A., Bzl., fast unl. in Lg. — Durch Diazotierung und Kuppelung der Diphenylbase mit Phenol entsteht Dimethyläthoxydiphenyl-disazophenol, $C_{28}H_{36}O_3N_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot C_6H_4(CH_3)(O \cdot C_2H_5) \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$, braunes, amorphes Prod., aus NaOH + CO_2 , F. ca. 135°, zers. sich, etwas höher erhitzt, unter Aufschäumen; zieht leicht W. an.

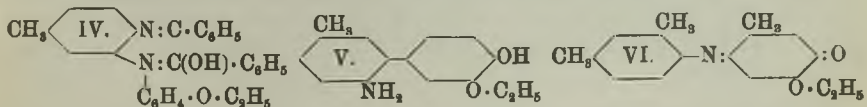
III. *p*-Toluolazo-*a*-*m*-xyleneol. (Nach Verss. von H. L. Fulda.) *p*-Toluolazoxylenol, $C_{15}H_{16}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_6H_4(CH_3)_2 \cdot OH$, B. aus *p*-Toluidin in wss. HCl + $NaNO_2$ und *a*-*m*-Xylenol, Kp.₄₅ 127°, in A.; hellrote Nadeln, aus A., F. 99°; wl. in k., ll. in h. verd. Alkali, zll. in PAe. — Gibt in A. + 2 Mol. C_2H_5J auf dem Wasserbade nach Zusatz von 2 At. Na in A. *p*-Toluolazoxylenol, $C_{17}H_{20}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_6H_4(CH_3)_2(O \cdot C_2H_5)$; rote, prismatische Blättchen, aus PAe., F. 51,5 bis 52,5°; sll. in PAe. u. k. A., zll. in Bzl. Bei der Reduktion gibt es 18% eines Semidingemisches, 55% rohe Diphenylbasen u. 22% Spaltungsbasen. Von diesen geht bei ca. 30 mm das *p*-Toluidin gegen 120° und das Xyletidin (1,3-Dimethyl-5-amino-4-äthoxybenzol) bei 146° über. Das Acetylderivat von letzterem, $C_{13}H_{17}O_2N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot (CH_3)_2 \cdot O \cdot C_2H_5$ schm. bei 65–66°; ll. in k. A. und w. PAe. — Sulfoharnstoff, $C_{21}H_{26}O_3N_2S = CS[NH \cdot C_6H_4(CH_3)_2(O \cdot C_2H_5)]_2$, weiße, prismatische Krystalle, aus A., F. 141–142°; swl. in Lg., ll. in Bzl., A. — Da das Semidingemisch in verd. HCl mit $NaNO_2$ zunächst eine starke Rotviolett-färbung gibt, die bald unter B. einer gelblichen, trüben Fl. verschwindet, muß auf das Vorhandensein eines *o*-Semidins geschlossen werden, das aber nicht isoliert werden konnte. Dagegen konnte das *p*-Semidin, das 2,6,4'-Trimethyl-4-amino-3-äthoxydiphenylamin, dem Semidingemisch durch Erwärmen in A. mit 2 Mol. Salicylaldehyd im CO_2 -Strom auf dem Wasserbade als Salicylaldehydderivat, $C_{24}H_{28}O_3N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4(CH_3)_2(O \cdot C_2H_5) \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$, erhalten werden; gelbe Nadeln, aus A., F. 147–148°. Gibt mit verd. H_2SO_4 beim Einleiten von Wasserdampf die freie Base, die sich jetzt mit Nitrit rotviolett färbt und fast momentan ohne Trübung wieder entfärbt. Mit PbO_2 in Ä. geschüttelt, gibt sie eine intensiv rote Färbung und beim Abdunsten einen in Eg. mit blauvioletter Farbe l. Rückstand. Bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und H_2SO_4 unter Eiskühlung gibt sie 4-Äthoxy-1,3-xylochinon(2,5), $C_{10}H_{12}O_3 = O : C_6H_4(CH_3)_2(O \cdot C_2H_5) : O$; aus Lg., F. 41–42°; riecht eigentümlich; ist an der Luft etwas flüchtig; gibt mit schwefliger S. bei 100° in der Bombe ein Hydrochinon, farblose Nadeln.

Aus der Diphenylbasenfraktion, die frei von Semidinbasen war, wurde das 2,6,3'-Trimethyl-4,6'-diamino-3-äthoxydiphenyl wieder als Salicylaldehydderivat,

$C_{21}H_{20}O_2N_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_6H_5(CH_3) \cdot C_6H(CH_3)_2(O \cdot C_2H_5) \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$, isoliert; gelbe, schiefwinklig-tafelförmige Krystalle, aus A., F. 201—202°; wl. in A. Gibt in verd. H_2SO_4 mit Wasserdampf die freie Base $C_{17}H_{16}ON_2$; wasserhelle, rhomboedrische Krystalle, aus A., F. 117—118°; all. in Lg., Ä., schwerer in Bzl., ll. in A. Bei der Diazotierung u. Kuppelung derselben mit Phenol erhielt Jankowski das *Trimethyläthoxydiphenyldiazophenol*, $C_{19}H_{18}O_2N_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot C_6H(CH_3)_2(O \cdot C_2H_5) \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$; dunkelbrauner Nd., aus NaOH + CO_2 , zers. sich bei 145° unter starkem Aufblähen, ll. in Bzl., A., zieht an der Luft W. an. Durch Kochen der Base mit 10 Tln. wasserfreier Ameisensäure erhielt derselbe ein *Di-formylderivat*, $C_{19}H_{18}O_2N_2 = HCO \cdot NH \cdot C_6H_5(CH_3) \cdot C_6H(CH_3)_2(O \cdot C_2H_5) \cdot NH \cdot CHO$; farblose Prismen, aus A., F. 189°.

IV. *a-m-Xylolazo-p-kresetol*. (Nach Verss. von O. Fabian.) *a-m-Xylolazo-p-kresol*, $C_{16}H_{16}ON_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot N_2 \cdot C_6H_3(CH_2) \cdot OH$, B. aus diazotiertem salzsauren *a-m-Xylidin* mit einer alkal. Lsg. von p-Kresol bei 0°; rotbraune Nadeln, aus 90% ig. A., F. 85°; ll. in Ä., wl. in Lg. u. Bzl. in der Kälte, ll. in der Wärme; fast unl. in k. und w. konz. NaOH; Kp.₃₀ 230—233° ohne erhebliche Zers. Auch *p-Oxyazobenzol* dest. bei 20 mm und 220—230° zum guten Teil unzers. über. — *Xylolazo-p-kresetol*, $C_{17}H_{20}ON_2$, B. aus der Oxazoverb. in absol. A., 2 $\frac{1}{2}$ Mol. C_2H_5J u. Na in A. bei Siedetemp.; schiefwinklige, rote Tafeln, aus Lg., F. 51°, Kp.₂₅ 238 bis 242°; wl. in k. A., ll. in w. A. u. k. Bzl. — In einer Anmerkung teilt Vf. die Kpp. folgender Azophenoläther nach Bestst. von P. Piepenbrink mit: *Benzolazobenzol*, $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_4(OCH_3)(4)$, Kp. 340° (korr.). — *p-Toluolazophenetol*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_6H_4(O \cdot C_2H_5)(4)$, Kp.₁₇ 251° (korr.). — *p-Toluolazo-o-kresetol*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_6H_3(CH_3)(3) \cdot (O \cdot C_2H_5)(4)$, Kp.₁₈ 251°. — *p-Toluolazo-p-kresetol*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_6H_3(CH_3)(5) \cdot (OC_2H_5)(2)$, Kp.₃₀ 253—254° (korr.). — Das Xylolazokresetol gibt bei der Reduktion in A. mit einer w. Lsg. von $SnCl_2$ in HCl 25% p-Semidin, 17% Diphenylbase u. 44% Spaltungsbasen; für die B. eines o-Semidins wurden hier keine Anzeichen beobachtet.

Das aus der p-Semidinfraktion, in der das *2,4,2'-Trimethyl-4'-amino-5'-äthoxydiphenylamin* vorliegt, erhaltene wl. Hydrochlorid weiße Kryställchen, zers. sich leicht beim Umkrystallisieren; die stark verd., salzsaure Lsg. der Base gibt mit 10% ig. Nitritlsg. eine stark rote Färbung, die bald unter B. einer klaren, goldgelben Fl. verschwindet. — *Monoacetylderivat*, $C_{19}H_{24}O_2N_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_6H_5(CH_3)(O \cdot C_2H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$, B. durch Kochen der Base mit 4 Tln. Eg.; weiße Nadeln, aus Lg., F. 114°; ll. in k. A., Bzl., wl. in k. Lg. — *Salicylaldehyderivat*, $C_{24}H_{26}O_2N_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_6H_4(CH_3)(O \cdot C_2H_5) \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$, B. aus der Base in A. + o-Oxybenzaldehyd (etwas mehr als 2 Mol.) durch Erhitzen am Rückflußkühler (4 Stdn.); orangefarbene Nadeln, aus A., F. 116°; ll. in Ä., h. A., k. und w. Bzl., h. Lg., wl. in k. Lg., swl. in k. A. Mit verd. H_2SO_4 oder konz. H_2SO_4 , worin es l. ist, + W. gibt es einen scharlachroten, krystallinischen Nd., ohne daß Aldehydgeruch auftritt. — Die Base gibt in Ä. mit PbO_2 eine tiefrote Lsg., deren Rückstand mit Eg. eine intensiv blauviolette Lsg. gibt, die sich auf Zusatz von Zn-Staub entfärbt, an der Luft aber die Färbung wieder annimmt. — Bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und H_2SO_4 unter Kühlung mit Eiswasser erhält man aus der Base *4-Äthoxytoluchinon(2,5)-a-m-xylid(2)*, $C_{17}H_{16}O_2N$ (VI), grauatrote, vielkantige Säulen

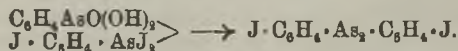


aus PAe., F. 118°; ll. in h. A., in Ä., Bzl., wl. in k. A., Lg.; gibt bei höherer Temp. ohne besonders starke Verkohlung ein rotes Sublimat. Gibt mit 10% ig. H_2SO_4 bei

140° im Rohr a-m-Xylidin, bei der Reduktion mit Zn-Staub in A. + wenig Eg. 2,4,2'-Trimethyl-4'-oxy-5'-äthoxydiphenylamin, $C_{17}H_{21}O_2N$; sechsseitige, weiße Tafeln, aus wenig PAe., F. 103°; l. in h. A., in Ä., Bzl., mäßig ll. in k. PAe., A.; ll. in verd. Alkalien; beim Stehen der alkal. oder alkoh. Lsg. an der Luft oder durch Chromsäuregemisch wird leicht Chinonxylid zurückgebildet; mit konz. HCl spaltet es bei 240° im Rohr das a-m-Xylidin ab.

Die aus Xylolazokresetol erhaltene Diphenylbasenfraktion, die bei 240—260° unter 50 mm übergang, stellt das 2,3',5'-Trimethyl-4,2'-diamino-5-äthoxydiphenyl dar; mit 2 1/4 Mol. Salicylaldehyd gibt es beim Erhitzen am Rückflußkühler in Methylalkohol das Salicylaldehydderivat, $C_{31}H_{30}O_3N_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_6H_2(CH_3)_3 \cdot C_6H_2(CH_3)(O \cdot C_2H_5) \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$, warzenförmige Krystalle, aus Lg., F. 161—162°, ll. in Bzl., zil. in h. Lg., kaum l. in h. A. u. Ä. Läßt sich mit SS. leicht wieder in seine Komponenten zerlegen. Die so abgeschiedene Base zeigt bei der Nitritrk. nur eine ganz schwache, gelbliche Färbung; beim Kochen von 1,25 g derselben mit 10 Thn. Eg. wurden nur 0,2 g nichtbasisches, aber 0,65 g basisches Prod. erhalten; letzteres bildet aus verd. A. Pyramiden vom F. 167—168°. (LIEBIGS Ann. 369. 1—40. 27/9. [29/7.] Berlin. Lab. d. Hofmannhauses.) BUSCH.

Efsio Mameli und Aldo Patta, Die p-Jodphenylarsinsäure und einige Derivate derselben. (Vgl. Giorn. Farm. Chim. 58. 97; C. 1908. II. 1091.) Beim Behandeln des Jodids der p-jodphenylarsenigen S. mit W. zerfällt dasselbe im Sinne der Gleichung: $J \cdot C_6H_4AsJ_2 + H_2O = C_6H_4 \cdot J \cdot AsO + 2HJ$. Durch Reduktion der p-jodphenylarsenigen S. und des p-Jodphenylarsenoxyds entsteht das p-Dijoddiarsenbenzol:



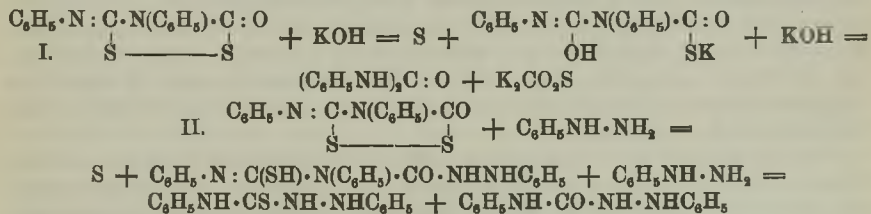
p-Jodphenylarsinsäure, $C_6H_4J \cdot AsO \cdot (OH)_2$. 1 Mol. Atoxyl wurde mit 3 1/2 Mol. HCl u. 1 1/2 Mol. $NaNO_2$ diazotiert. Nach 15—20 Stdn. wurde die Lsg. der Diazoverb. (1 Mol.) nach u. nach mit 1 Mol. HCl, 2 Mol. KJ, 2 Mol. $CuSO_4$ und 1 Mol. Natriumhyposulfit behandelt. Unter lebhafter Bk. und Gasentw. fiel ein gelber Nd. aus. Die p-Jodphenylarsinsäure scheidet sich aus der alkoh. Lsg. in feinen, rötlichweißen Nadeln aus. Die Verb. ist in kohlen-sauren u. Alkalihydraten l. und fällt wieder durch SS.; wl. in W. und k. A., ll. in h. A., unl. in Bzl., Ä., Chlf., Essigäther, PAe., Tolnol, wl. in CS_2 , l. in Aceton, in Essigsäure. Die ammoniakal. Lsgg. fallen nicht in der Kälte aus, auch nicht mit Magnesiamixtur. — p-Jodphenylarsenigsäurejodid, $J \cdot C_6H_4AsJ_2$. B. als Nebenprod. bei der Darst. der p-Jodphenylarsinsäure; ferner, wenn bei der Zers. der Diazoverb. ein Überschuß von J und H_2SO_4 vorhanden war, durch Eindampfen der Mutterlaugen. — Die nach dem Erkalten erhaltene krystallinische M. wird aus Bzl. oder w. Essigsäure umkrystallisiert. — p-Jodphenylarsenigsäureoxyd, $C_6H_4 \cdot J \cdot AsO$. B. durch Behandeln des Jodids der p-jodphenylarsenigen S. mit W., Alkalien und Alkalicarbonaten. F. 245—250°, l. in allen Lösungsmitteln mit Ausnahme des A. — p-Dijoddiarsenbenzol, $C_6H_4 \cdot J \cdot As_2 \cdot C_6H_4 \cdot J$. Darst. durch Reduktion einer konz. Lsg. der p-jodphenylarsenigen S. mit 7—8 Thn. phosphoriger S. in der Wärme oder unter Druck (12—stdg. Erhitzen auf 120°). Ferner durch Zusammenbringen der Substanzen in festem Zustand (1 : 4—5). Ausbeute 45%. Gelbe Substanz, F. 145—150°. Unl. in allen organischen Lösungsmitteln. (Arch. d. Farmacol. sperim. 8. 395—406. Sept. [März.] Pavia. Univ.-Inst. f. allgem. Chemie.) BRAHM.

Efsio Mameli, Über die 1-Amin-2-nitro-4-phenylarsinsäure. Läßt man o-Nitroanilin und Arsensäure 10 Min. lang bei 200—210° in äquimolekularen Mengen auf-

einander einwirken, so bildet sich 1-Amin-2-nitro-4-phenylarsinsäure, $(NO_2) \cdot (NH_2) C_6H_3 \cdot AsO_3H_2$. Aus der dabei entstehenden Schmelze kann man sie mit 10% ig. NaOH ausziehen, dann aus dieser Lsg. mit HCl fällen und aus h. W. umkrystallisieren. Sie ist ein mikrokrystallinisches, gelbes, unsmelzbares Pulver, wl. in k. W., ll. in h. W., l. in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, in Alkalien und in verd. SS., unl. in Ä., Phenolphthalein gegenüber verhält sich die S. zweibasisch, diazotieren läßt sie sich nicht. Die Konstitution dieser Phenylarsinsäure wurde durch die Umwandlung in das 4-Jod-2-nitrilanilin bewiesen. Diese findet statt, wenn man auf das in W. gel. Binatriumsalz der S. eine Mischung von KJ und H_2SO_4 einwirken läßt. Von der Aminonitrophenylarsinsäure wurde das Na-, NH_4 -, Ag-, Ba-, Ca-, Cu-Salz u. auch der Methyl- u. Äthylester hergestellt. Durch Einw. von konz. HJ bei gelinder Wärme wurde das Jodid der 1-Amino-2-nitro-4-phenylarsinsäure, F. 96°, $(NO_2) \cdot (NH_2) \cdot C_6H_3 \cdot AsJ_2$ erhalten. (Boll. Chim. Farm. 48. 682—83. September. [August.] Pavia. Inst. für allgemeine Chemie der Univ.)

HEIDUSCHKA.

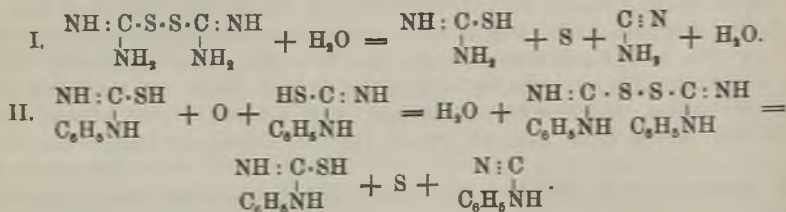
E. Fromm und R. Heyder, *Darstellung und Spaltung des Phenylsenföloxyds*. FREUND u. BACHRACH (LIEBIGS Ann. 285. 163; C. 95. I. 1058) haben aus Phenylsenfö u. Br in Chloroformlsg. in Ggw. von wasserhaltigem A. das Bromadditionsprodukt des Phenylsenföloxyds u. aus diesem durch Kochen mit A. das Phenylsenföloxyd selbst erhalten. Das bei der ersteren Rk. entstehende, in Chlf. unl. Perbromid des Phenylsenföloxyds ist aber nur Nebenprod. der Rk.; Hauptprod. ist der in Chlf. ll., in der Mutterlauge befindliche 2,4-Dibromcarbanilsäureäthylester, $C_8H_9O_2NBr_2$; weiße, lange Nadeln (aus verd. A.). Wendet man statt Äthylalkohol wasserhaltigen Methylalkohol an, so ist das Hauptprod. der in Chlf. ll. 2,4-Dibromcarbanilsäuremethylester, $C_8H_7O_2NBr_2$, weiße Nadeln (aus A.). — Nach der Formel von HANTZSCH u. WOLVEKAMP (LIEBIGS Ann. 331. 278; C. 1904. II. 31) ist das Phenylsenföloxyd ein Disulfid mit beiderseitig benachbarten Doppelbindungen, welche nach FROMM (LIEBIGS Ann. 348. 144; C. 1906. II. 792) durch Amine und Alkalien unter Abspaltung von elementarem S zerlegt wurden. Dementsprechend ist sein Zerfall durch Anilin in S und Triphenylmonothiobiuret. Es zerfällt aber auch durch KOH in alkoh. Lsg. nach dieser Regel in Alkalisulfide, S u. Diphenylharnstoff (vgl I.) u. durch Phenylhydrazin in sd. alkoh. Lsg. nach II. zu S, welcher



durch Phenylhydrazin zu H_2S weiter reduziert wird, zu isolierbarem Diphenylthiosemicarbazid, $C_{13}H_{12}N_3S$, F. 176—177°, und wohl in der Mutterlauge verbleibendem Diphenylsemicarbazid. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3800—3. 23/10. [6/10.] Chem. Univ.-Lab. Freiburg i/Br. Abt. d. philosoph. Fakultät.) BLOCH.

E. Fromm und R. Heyder, *Die Einwirkung von p-Toluolsulfosäurechlorid auf Thioharnstoffe*. Aus p-Toluolsulfochlorid und Thioharnstoff erhielten REMSEN und TURNER (Amer. Chem. Journ. 25. 190; C. 1901. I. 885) das von CLAUS (LIEBIGS Ann. 179. 135) aus Sulfoharnstoff und Cl dargestellte Dischwefelharnstoffdichlorid, $(NH_2)_2CCl \cdot S \cdot S \cdot CCl(NH_2)_2$. Die gleiche Verb. erhielt MCGOWAN (Journ. f. prakt. Ch. [2] 33. 188) aus Trichlormethylsulfochlorid u. Sulfoharnstoff. STORCH (Monats-

hefte f. Chemie 11. 452; C. 91. I. 355) erhielt bei der Oxydation von Thioharnstoff in saurer Lsg. eine Base, *Carboamidoimidodisulfid*, deren HCl-Salz mit dem Dischwefelharnstoffdichlorid identisch ist, die er aber anders, nämlich $(\text{NH}_2)(\text{NH}:\text{C}\cdot\text{S}\cdot\text{S}\cdot\text{C}:\text{NH})(\text{NH}_2)$, formulierte. Die Vf. fällen nun die Entscheidung zugunsten der Formulierung von STORCH. Da der Körper nach übereinstimmenden Angaben durch W. oder Alkalien leicht in S, Thioharnstoff u. Cyanamid gespalten wird, so stellt er sich als ein Disulfid mit beiderseitig benachbarten Doppelbindungen (I.) dar (vgl. auch das vorstehende Referat):



Auch daß Carboamidoimidodisulfid eine zweisäurige Base ist, spricht für die STORCH'sche Formulierung; analog sind die Aryldithiobiurete (LIEBIG'S Ann. 275. 20; C. 93. I. 1015) ziemlich stark saure Stoffe; sie werden durch oxydierende Agenzien in Thiurete übergeführt, welche wieder basisch sind und mit SS. Salze bilden. Wie die Salze der Thiurete sind auch die des Carboamidoimidodisulfids relativ beständig, die freien Basen dagegen nicht, sie werden durch Alkalien weiter zerlegt, wie oben beschrieben. Auch die Beobachtung von MALY (Monatshefte f. Chemie 11. 278; C. 90. II. 577), daß Thioharnstoff durch KMnO_4 in Abwesenheit von SS. quantitativ in Harnstoff und SO_2 übergeführt wird, läßt sich so erklären, daß sich zuerst Carboamidoimidodisulfid bildet, das durch die Base sofort hydrolytisch zerfällt in Harnstoff, Thioharnstoff und S, der zurückgebildete Thioharnstoff wird sofort wieder durch KMnO_4 oxydiert, ebenso der Schwefel zu Sulfat.

Arylthioharnstoffe mittels p-Toluolsulfochlorid zu den entsprechenden Disulfiden zu oxydieren, ist nicht gelungen; es wirkt wohl oxydierend wie H_2O_2 und Br in alkoh. Lsg., aber unter Abscheidung von S und unter B. komplizierter Umwandlungsprodd. Aus *Phenylthioharnstoff* und p-Toluolsulfochlorid in wenig A. entsteht das HCl-Salz ($\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_4\text{S}\cdot\text{HCl}$; harte Krystalle) des *Diphenyldiiminotetrahydromiazthiols*, $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_4\text{S}$ (aus dem HCl-Salz in A. und NH_3); weiße Nadeln (aus A.), F. 198°. — *Acetylverb.*, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{ON}_4\text{S}$; weiße Nadelchen (aus A.), F. 240°. Die CS_2 -Additionsverb. des Miazthiols bildet gelbe Nadeln (aus A.) vom F. 162°. — Die Oxydation verläuft wohl nach II.

Die Spaltungsprodd. Phenylthioharnstoff und Phenylcyanamid dürften wohl die Bausteine sein, aus denen die Miazthiole aufgebaut werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3804—7. 23/10. [6/10.] Chem. Univ.-Lab. Freiburg i/Br. Abt. d. philosoph. Fakultät.)
BLOCH.

E. Fromm und F. Erfurt, *Benzylsulfoxyd und α -Oxybenzylsulfid*. FROMM u. ACHERT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 544; C. 1903. I. 707) haben beim Erhitzen des Benzylsulfoxyds, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{SO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, auf 210° einen Zerfall desselben in SO_2 , Toluol, Benzyldisulfid und Benzaldehyd beobachtet. SMYTHE (Journ. Chem. Soc. London 95. 349; C. 1909. I. 1650) stellte eine komplizierte Zerlegung durch HCl-Gas schon bei gewöhnlicher Temp. auch unter B. von Benzaldehyd neben anderen Prodd. fest u. führt dessen B. auf eine *Tautomerie mit Wanderung des O* vom S an den C zurück, nämlich auf die Möglichkeit der Rk. als α -Oxybenzylsulfid, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{S}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$. Dieser Auffassung hat PUMMERER (S. 432) wider-

sprochen. Das Bestehen dieses Tautomerieverhältnisses läßt sich aber nach BAUMANN, BONGARTZ und FROMM (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 18. 263. 283; 19. 1787; LIEBIGS Ann. 253. 139) kontrollieren. Stellt man nämlich nach ihnen aus 10,6 g Benzaldehyd und 12,4 g Benzylmercaptan (beide säurefrei) das α -Oxybenzylsulfid, $C_{14}H_{14}OS$, her — es bildet lange, weiße Nadeln vom F. 43° , ist sll. in A., Ä. und Bzl., unl. in Lg. —, so findet man, daß es rund 90° niedriger schm., als das Benzylsulfoxyd, und keineswegs in dieses übergeht. Auch sind seine Rkk. durchaus verschieden von denen des Benzylsulfoxyds. Es ist sehr unbeständig, wandelt sich beim Erwärmen mit Bzl. in das Benzylmercaptal des Benzaldehyds, $C_6H_5CH(C_6H_5)_2$, um, zeigt auch im trockenen Zustand Geruch nach Benzylmercaptan, zers. sich langsam an der Luft, verflüssigt sich bei Zimmertemp. und geht allmählich in Benzaldehydbenzylmercaptal über. Mit Alkalien zerfällt es augenblicklich in Benzaldehyd und Benzylmercaptal. Im Eisschrank in verschlossener Flasche aufbewahrt und gegen NH_3 ist es beständig.

Danach ist die Ansicht von SMYTHE der Tautomerie von Benzylsulfoxyd und α -Oxybenzylsulfid zu verwerfen, nicht aber diejenige, nach welcher Benzylsulfoxyd in verschiedenen tautomeren Formen reagiert. Der Vf. schließt sich hier der Ansicht von PUMMERER von der Wanderung eines H vom C an den O an entsprechend: $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 \rightleftharpoons C_6H_5 \cdot CH : S(OH) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Die zweite Form dürfte basischer Natur sein u. die Erklärung dafür bieten, daß SAITZEW bei der Entdeckung der Sulfoxyde diese in Gestalt unbeständiger Nitrate isoliert hat, und daß sie nach PUMMERER HCl aufnehmen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3808 bis 3812. 23/10. [6/10.] Chem. Univ.-Lab. Freiburg i/B. Abt. d. philos. Fakultät.)
BLOCH.

E. Fromm und F. Erfurt, Benzaldehydsulfoxylat und Acetonsulfoxylat. Nach BAZLEN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 1066; C. 1905. I. 987) kann man Benzaldehydsulfoxylat aus Natriumhydrosulfit und Benzaldehyd in Ggw. von NaOH darstellen, und es ist eine sehr beständige Verb., welche Indigolsg. in der Hitze, nicht in der Kälte entfärbt. Schüttelt man 34 g reines, trockenes Natriumhydrosulfit in möglichst konz., 40° warmer Lsg. mit 16 g Benzaldehyd u. 6 g NaOH bis zur völligen Lsg., so scheiden sich nadelförmige Krystalle aus. Behandelt man dieses Prod. mit Benzylchlorid und NaOH nach FROMM und GAUPP (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3418. 4385; C. 1908. II. 1818; 1909. I. 369), so erhält man neben flüchtigen Produkten (Benzaldehyd) nur benzylsulfosaures Na. Krystallisiert man das Rohprodukt aus W. um, so zers. es sich beim Erwärmen, und die so erhaltenen Krystalle zersetzen sich beim Stehen unter heftiger Erwärmung. Die wss.-alkoh. Lsg. des rohen Benzaldehydsulfoxyllats gibt (zum Unterschied von Formaldehydsulfoxylat) bereits in der Kälte eine reichliche Abscheidung von Benzalphenylhydrazon, daneben in der Mutterlauge Na_2SO_3 . Krystallisiert man das nach BAZLEN dargestellte Prod. aus verd. A., so erhält man kleine Krystalle, die auch noch Indigo in der Hitze zu reduzieren vermögen, deren Analyse u. Verhalten besser auf durch etwas Hydrosulfit oder Sulfoxylat verunreinigtes Benzaldehydbisulfit + H_2O stimmt, als auf Benzaldehydsulfoxylat + $2H_2O$.

Die Vf. prüften sämtliche Prodd. der Rk. von Benzaldehyd mit Hydrosulfit nach der Methode mit Benzylchlorid u. NaOH. Das nach obiger Vorschrift frisch dargestellte, wl. Prod. gab dabei nur Benzylsulfosaure in fast quantitativer Ausbeute. Das Filtrat schied beim Aussalzen Krystalle ab, welche bei dieser Prüfung 0,7 g Benzylsulfon und 1,8 g benzylsulfosaures Na gaben. Das kochsalzhaltige Filtrat des Aussalzungsprod. gab noch 4 g Benzylbisulfid und 6 g Benzylsulfosaure. Danach lag im ersten Prod. Benzaldehydbisulfit vor, das Benzylsulfon mag von mit ausgesalzenem Hydrosulfit oder von Benzaldehydsulfoxylat stammen. Die letzte Mutterlauge enthielt nach den Reaktionsprodd. Na_2SO_3 u. Na_2S_2 . Daraus geht

hervor, daß bei der *Einw. von Benzaldehyd auf Hydrosulfit* Benzaldehydsulfoxylat nicht oder höchstens in Spuren gebildet wird, und daß durch die Ggw. von Benzaldehyd das Hydrosulfit zum Teil zu Sulfit oxydiert, zum Teil zu Disulfid reduziert wird. — Ähnlich dürfte auch die *Einw. von Aceton auf das Hydrosulfit* sein; auch dabei ließen sich mit Benzylchlorid und NaOH erhebliche Mengen Benzylidisulfid nachweisen. — Es scheint, daß von allen Aldehyden u. Ketonen der Formaldehyd allein leicht ein echtes Sulfoxylat liefert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3812—16. 23/10. [6/10.] Chem. Univ.-Lab. Freiburg i. Br. Abt. d. philosoph. Fakult.) BLOCH.

E. Fromm und F. Erfurt, *Alkalisplaltungen von Thiosulfaten und Thiosulfonaten. Spaltung des Benzylthiosulfats durch Alkali.* Der durch PRICE und TWISS (Journ. Chem. Soc. London 93. 1395; C. 1908. II. 1171) geführte strikte Nachweis des Äthylidisulfids bei der Spaltung des Äthylthiosulfats zwingt dazu, die Reaktionsgleichungen von FROMM und ROESICKE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3405; C. 1908. II. 1808) etwas abzuändern. Als Prodd. dieser Rk. sind nun sicher nachgewiesen: Na_2SO_3 , Äthylsulfinsäure und Äthylidisulfid. Beim Benzylthiosulfat ist außer den von PRICE und TWISS angegebenen Verb., Na_2SO_3 , Benzylidisulfid und Thiobensäure, noch *Benzylsulfinsäure*, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{SO}_3\text{H}$, zu konstatieren. Denn die Reaktionsflüssigkeit liefert beim Kochen mit Benzylchlorid und NaOH auch Benzylsulfon, $\text{C}_7\text{H}_7\cdot\text{SO}_2\cdot\text{C}_7\text{H}_7$. Demnach treten bei allen Alkalisplaltungen der Thiosulfate Reduktions- (Na_2SO_3 und Alkyldisulfide) und Oxydationsprodd. (Sulfinsäuren, Thiobenzoesäure) auf. Man kann nun annehmen, daß diese Oxydationen u. Reduktionen gleichzeitige Begleiterscheinungen der Spaltungen sind, wie in den Gleichungen von PRICE und TWISS ausgedrückt. Oder man kann mit GUTMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2818; C. 1908 II. 32) annehmen, daß die ganze Reihe der Oxydationserscheinungen durch ein bei der Spaltung auftretendes Oxydationsmittel entsteht. Dieses Oxydationsmittel kann nicht das Disulfid sein, wie PRICE u. TWISS meinen, denn von Benzylidisulfid wird beim Kochen mit NaOH und Benzylchlorid nur wenig verändert und kein Mercaptan gebildet. Alle Erscheinungen lassen sich nun nach FROMM und ROESICKE erklären, nur sind als Reduktionsprodd. statt der Mercaptane Disulfide anzusehen: $3\text{R}\cdot\text{SOH} = \text{R}\cdot\text{SO}_2\text{H} + \text{R}\cdot\text{S}\cdot\text{S}\cdot\text{R} + \text{H}_2\text{O}$. Es spricht also kein Grund zwingend gegen die Annahme GUTMANNs, daß die Thioalkylperoxyde in den erwähnten Lsgg. enthalten sind u. die oxydierenden Wkrgg. ausüben.

Verhalten von p-toluolthiosulfosaurem Natrium gegen NaOH und Benzylchlorid. In den von GUTMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3351; C. 1908. II. 1727) erhaltenen gelben Lsgg. dürfte weder *Natriumhydropersulfid*, NaOSH , noch *Äthylthiohydroperoxyd*, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OSH}$, vorhanden sein; diese Körper müßten sich in Ggw. von viel Alkali in NaOSNa u. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OSNa}$ umwandeln. Der Nachweis der B. der Verb. Na_2SO bei der in der Überschrift genannten Rk. dürfte sich mittels Benzylchlorid und NaOH führen lassen, wobei Benzylsulfoxyd entstehen müßte. Kocht man 25 g p-toluolthiosulfosaures Na mit 40 g NaOH in 300 ccm W. eben auf, so tritt die von GUTMANN beobachtete gelbe Färbung auf; dampft man die Lsg. etwa auf die Hälfte ein, so scheidet sich *p-Toluolsulfinsäure* ab (bequemste Methode der *Darst.* derselben). Das auf 50° erwärmte Filtrat wird beim tropfenweisen Zusatz einer alkoh. Lsg. von Benzylchlorid farblos, u. als Reaktionsprodd. erhält man beim Abkühlen Benzylidisulfid, $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{S}_2$, u. p-Tolylbenzylsulfon, $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{SO}_2$. Das alkal. Filtrat gibt beim Ansäuern p-Toluolsulfinsäure. Benzylidisulfid kann aus Benzylchlorid und Na_2S_2 , p-Tolylbenzylsulfon aus p-Tolylsulfinsäure, Benzylchlorid und NaOH entstanden gedacht werden. Bei der Spaltung läßt sich wieder mit GUTMANN in erster Phase die B. von Na_2SO annehmen, das dann auf Sulfinsäure sofort oxydierend wirkt. — Der Benzylester der p-Toluolthiosulfinsäure, dessen Alkali-

spaltung durchgeführt werden sollte, ließ sich aus Benzylchlorid u. Thiosulfonat nicht rein gewinnen; die entstehenden Krystalle schm. bei 55°. — Durch Eintragen von *p*-Toluolsulfchlorid in eine konz. Lsg. von Na_2S wurde nicht *p*-toluolthiosulfosaures Na erhalten (SPRING, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 7. 1158), sondern Toluolsulfonsäure, die sich nach GUTMANN aus *p*-Toluolthiosulfonsäure und überschüssigem Na_2S bildet. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3816—22. 23/10. [1/10.] Chem. Univ.-Lab. Freiburg i. Br. Abt. d. philos. Fakultät.)
BLOCH.

E. Fromm und F. Erfurt, *Die Einwirkung von Formaldehyd und Alkali auf Sulfone*. Neuere Unterss. über das *Diformaldibenzylsulfon*, $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{S}$, haben den Eindruck von seiner Beständigkeit noch erhöht (vgl. FROMM, GAUPP, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3419; C. 1908. II. 1810). Es verändert sich nicht durch Kochen mit konz. HNO_3 oder durch Schmelzen mit KOH ; es destilliert bei der trockenen Dest. unzers., wobei ein schwacher, an Rosen erinnernder Geruch auftritt. Mit HJ und P bei 160° entsteht ein Gemenge von KW-stoffen, das bei 140—160° überdestilliert. Nur mit elementarem Br und wenig W. im Sonnenlicht wirkt Br ein und bildet einen wl. Stoff vom F. 264°. Mit Br 4 Stdn. gekocht gibt es ein Gemenge von Bromiden, von denen sich das schwer l. aus der Lsg. in Chlf. mit A. isolieren ließ; es ist das *Diformaldibenzyl dibromsulfon*, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{Br}_2\text{S}$; Krystalle (aus A. oder Bzl.), F. 280°; es spaltet mit Alkali Br ab. — *Benzyl-p-tolylsulfon* gibt durch Kochen mit Formaldehyd in wss. Lsg. das ebenfalls sehr beständige *Diformal-p-tolylbenzylsulfon*, $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{S}$, weiche, lange Nadeln (aus A.), F. 128°; es löst sich in kochender konz. H_2SO_4 auf und fällt durch Zusatz von W. wieder unverändert aus. — Weniger leicht gibt *Phenylbenzylsulfon* mit Formaldehyd und Alkali beim Kochen *Diformalphenylbenzylsulfon*, $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{S}$, Nadeln (aus A.), F. 76°.

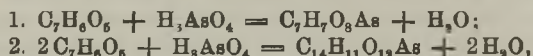
Benzylsulfon, Benzyltolylsulfon und Benzylphenylsulfon reagieren also mit Formaldehyd und Alkali, indem je 2 Mol. Formaldehyd aufgenommen werden und 1 Mol. H_2O abgespalten wird. Benzylmethylsulfon, Tolylmethylsulfon, Tolylphenylsulfon und Sulfonal reagieren so nicht, Äthylidendiäthylsulfon scheint zu reagieren, aber nicht in eine Diformalverb. überzugehen. Nitrierte Sulfone werden vom Alkali heftig angegriffen und zers. So gibt *p,p*-Dinitrodiphenylsulfon beim Kochen mit Alkali Stilben und *p*-Nitrophenol, sowie in A. unl. braune, glasglänzende Blättchen (aus Nitrobenzol) einer Verb. $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_7\text{N}_4\text{S}_3$ (?).

Es scheint, daß die *Rk. mit Formaldehyd und Alkali* eintritt, wenn die *Sulfone* einen Benzylrest und einen aromatischen Rest enthalten; zwei aromatische Reste ohne die Benzylgruppe oder eine Benzylgruppe ohne einen aromatischen Rest reichen nicht aus. Danach muß die früher aufgestellte Formel für das Diformaldibenzylsulfon fallen gelassen werden, da sie auf der Anteilnahme der beiden Benzylgruppen beruht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42 3823—26. 23/10. [6/10.] Chem. Univ.-Lab. Univ. Freiburg i. Br. Abt. d. philos. Fakultät.)
BLOCH.

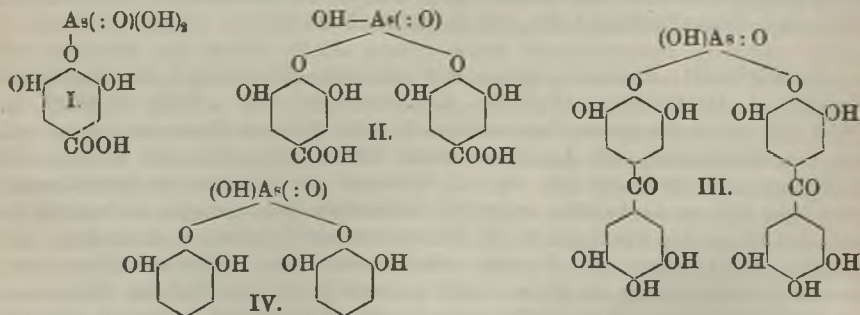
P. Biginelli, *Zusammensetzung und chemische Konstitution des künstlichen Tannins*. I. Mitteilung. (Vgl. Vf., Gaz. chim. ital. 38. I. 559; C. 1908. II. 1365.) Vf. stellte bei seinen Unterss. fest: 1. Beim Erhitzen einer wss. oder alkoh. Lsg. von *Gallussäure* mit *Arsensäure* nach SCHIFF (Gaz. chim. ital. 3. 355) tritt mindestens eine zweifache Rk. ein. 2. Während des Erhitzens ist fortwährende Entw. von CO_2 zu beobachten, wobei die *Gallussäure* teilweise oder vollständig, je nach der Dauer des Erhitzens in ein Derivat verwandelt wird. 3. *Arsensäure* übt, entgegen der Annahme von SCHIFF, nicht einfach eine katalytische Einw. aus, sondern gleichzeitig mit der Entw. von CO_2 vereinigt sich ein Teil der *Arsensäure* mit der *Gallussäure* u. ihren Derivaten, um mehr oder weniger hellviolett gefärbte Verb. zu geben, die, sll. in W., ebenso wie Lsgg. von natürlichem Tannin Alkaloid-

lsgg. fällen. 4. Eine oder mehrere dieser im folgenden beschriebenen Arsenverbb., die beim Erhitzen der Gallussäure entstehen, bilden mit oder ohne Gallussäure das von SCHIFF beschriebene „künstliche Tannin“ oder Digallussäure. 5. Beim Verdünnen der ursprünglichen alkoh., die vermeintliche Digallussäure samt Arsenäure enthaltenden Lsg. mit W. (nach SCHIFF) gibt auch beim längeren Durchleiten von H_2S (nach FREDA, Gaz. chim. ital. 8. 14) selbst nach mehreren Tagen keine vollständige Abscheidung von Arsensulfür, vielmehr nur eine mehr oder weniger gelbe Trübung. Eine Fällung tritt erst beim Ansäuern der Lsg. mit einer Säure, z. B. HCl ein. 6. Läßt man die nicht angesäuerte Lsg. nach dem Sättigen mit H_2S auf dem Wasserbade im CO_2 -Strome verdampfen, so beobachtet man die Arsensulfürabscheidung. Aber der mit W. oder A. aufgenommene Verdampfungsrückstand liefert, abfiltriert, eine Fl., die zwar Chininsulfatlg. fällt, aber doch noch Arsen enthält. Denn beim Ansäuern mit HCl und Einleiten von H_2S behufs Fällung des ganzen Arsens hinterbleibt eine Lsg. von Gallussäure, bezw. eines ihrer Derivate, die nicht mehr das Verhalten des Tannins zeigen. 7. Damit das Bk.-Prod. zwischen Gallussäure und Arsenäure sich wie natürliche Tanninlg. verhält, ist die Ggw. größerer oder geringerer Mengen Arsen erforderlich, das man immer leicht nachweisen kann, indem man die Substanz mit konz. HNO_3 oxydiert und den Rückstand nach Vertreiben der S. mit H_2S behandelt.

Zu seinen Verss. benutzte Vf. was. Lsgg. von Gallussäure, die mit 10% Arsenäure erhitzt wurden; vor der Behandlung mit H_2S wurde noch durch Ausschütteln mit Ä. etwa vorhandene Gallussäure entfernt. Das künstliche Tannin bildet anscheinend mit Ä. und W. die Verb. $C_{14}H_{11}O_{12}As + 13C_4H_{10}O + 7H_2O$, die Bk. zwischen Gallussäure und Arsenäure verläuft je nach den Verhältnissen nach den Gleichungen:



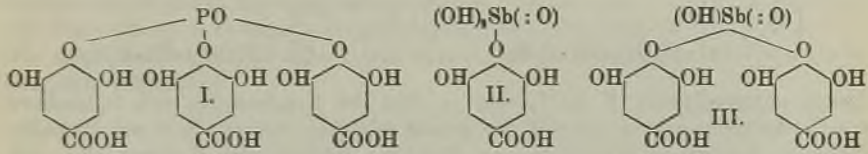
wobei wohl oft beide Verbb. $C_7H_7O_6As$ (Formel I.) und $C_{14}H_{11}O_{12}As$ (Formel II.) nebeneinander entstehen. Wie auch kryoskopische Bestst. mit der Verb. $C_7H_7O_6As$ bestätigten, hydrolysieren sich beide Körper in was. oder alkoh. Lsg. zum Teil, ebenso zers. sie sich mit verd. SS. und Essigsäure. Bei längerem Erhitzen von Gallussäure mit verhältnismäßig geringeren Mengen Arsenäure tritt nach der Gleichung: $2C_7H_6O_6 - CO_2 - H_2O = C_{14}H_{10}O_7$ B. von *Hexaoxybenzophenon*, $C_{14}H_{10}O_7$, ein, das, nun ebenfalls wie die Gallussäure, mit Arsenäure Verbb. geben kann, z. B. den Körper $C_{13}H_{10}O_8As$ (Formel III.), *Dihexaoxybenzophenonarsensäure*. Eine derartige Zus. weist vielleicht das SCHIFFSche künstliche Tannin auf. Auch *Pyrogallol* liefert, ebenso wie Gallussäure, mit Arsenäure Verbb., z. B. $C_{13}H_{11}O_8As + C_4H_{10}O$ (Formel IV.), *Dipyrogallusarsensäure*.



Für die angenommenen Konstitutionsformeln der das künstliche Tannin bilden-

den Verbb. spricht, daß diese beim Kochen in verd. wss. Lsg., besser noch nach dem Ansäuern mit HCl oder H₂SO₄ sich in Arsensäure oder Gallussäure oder in Hexaoxybenzophenon, bezw. Gemische dieser Körper zers. Wie der Vers. mit Pyrogallol zeigt, genügt zur B. eines künstlichen Tannins die Ggw. eines Triphenols mit Hydroxylgruppen wie ein Pyrogallol. Die Ggw. einer Carboxylgruppe ist daher für die Erzeugung von tanninartigen Eigenschaften nicht erforderlich. Aus den beiden anderen Triphenolen ließ sich ein künstliches Tannin nicht gewinnen, was für die angenommene Pyrogallolformel der Tannine spricht. (Gaz. chim. ital. 39. II. 268—83. 9/10. Rom. Chem. Lab. der Sanità Publica.) ROTH-Cöthen.

P. Biginelli, *Künstliches Tannin*. II. Mitteilung. (Vgl. vorsteh. Ref.) Mit Phosphorsäure wurde keine analoge Rk., wie mit der Arsensäure, beobachtet; die Lsgg. von *Metaphosphorsäure* zeigen, auch in Ggw. von Gallussäure, Eigenschaften der Tanninlsgg. — fällen z. B. Chininsulfatlsgg. — die sie aber beim Erhitzen verlieren. Mit POCl₃ verläuft die Rk. fast quantitativ nach der Gleichung: 3C₇H₆O₅ + POCl₃ = 3HCl + PO(C₇H₆O₅)₃, wobei die schon von SCHIFF erwähnte, gelbe Verb. erhalten wurde, die mit Ä. ebenfalls einen Körper, PO(C₇H₆O₅)₃ + 3C₆H₁₀O, bildet und wohl der Formel I. einer *Phosphortrigallussäure* entspricht. POCl₃ reagiert auch mit *Pyrogallol*. *Antimonsäure* liefert, ganz wie Arsensäure, je nach den Bedingungen die Verbb. C₇H₇O₅Sb und C₁₄H₁₁O₁₁Sb (Formel II. u. III.).



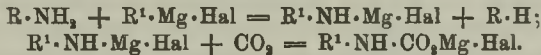
Antimonsäure reagiert auch mit *Hexaoxybenzophenon*, mit *Pyrogallol*, dagegen nicht mit Oxyhydrochinon oder Phloroglucin, verhält sich also in dieser Beziehung ganz wie Arsensäure. (Gaz. chim. ital. 39. II. 283—89. 9/10. Rom. Chem. Lab. der Sanità Publica.) ROTH-Cöthen.

Otto Morgenstern, *Über die Kondensation von Opiansäure und Phthalaldehydsäure mit Cyclohexanon und Diäthylketon*. (Vgl. GOLDSCHMIEDT, WIECHOWSKI, Monatshefte f. Chemie 26. 749; C. 1905. II. 827 und früher.) Die zur Carbonylgruppe symmetrischen Ketone Cyclohexanon und Diäthylketon kondensieren sich wie Aceton u. Methylketon mit *o*-Aldehydsäuren unter Wasserabspaltung. Cyclohexanon reagiert sowohl bei der Kondensation mit Opiansäure als auch bei der mit Phthalaldehydsäure mit beiden der Carbonylgruppe benachbarten Methylengruppen und liefert primär die Säuren C₂₀H₁₆O₉ (I.) und C₂₂H₁₈O₉ (II), die sich in die isomeren Lactone III. und IV. umlagern lassen. Verss., nur eine Methylengruppe zur Rk. zu bringen, scheiterten. — Während sich die durch Kondensation nicht cyclischer Ketone primär entstehenden, ungesättigten SS. bei Zimmertemp. freiwillig und relativ schnell in die entsprechenden Lactone umlagern, zeigen die Kondensationsprodd. von Opiansäure und Phthalaldehydsäure mit Cyclohexanon bei Zimmertemp. keine Neigung zur Umlagerung. Bei dem Prod. aus Opiansäure ist auch nach Monaten die Umlagerung nicht merklich fortgeschritten. Die primär gebildeten SS. sind amorph und gelb, die Lactone kristallisiert und farblos, die K-Salze u. Ester der SS. gelb. — *Phthalaldehydsäure* liefert bei der Kondensation mit Cyclohexanon außer S. II. noch eine weiße Verb. C₄₄H₃₄O₉, die wahrscheinlich aus 2 Mol. C₂₂H₁₈O₈ durch Abspaltung von 1 Mol. H₂O entstanden ist.

Diäthylketon reagiert mit Phthalaldehydsäure im wesentlichen wie die bisher

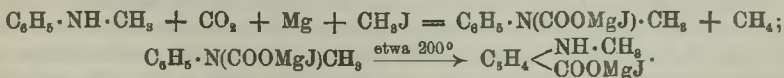
Bzl., Toluol, Xylol, Essigester, CCl_4 , Naphthalin, l. in Anilin, Pyridin und Phenol unter B. von Verbb. Wird am Licht allmählich rotbraun; die Färbung verschwindet beim Auskochen mit Eg. wieder. Addiert Br; ein Teil des Br wirkt substituierend. — Durch 6-tägiges Erwärmen von 20 g *Phthalaldehydsäure* u. 25 g NaOH in 800 g W. mit 12 g *Diäthylketon* auf 35° entsteht *Säure V.*; hellgelbes Harz, erstarrt bei 36-stdg. Stehen zum Teil krystallinisch und liefert dann bei 12-stdg. Kochen mit Bzl. das *Lacton* $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_3 = \text{VI.}$; farblose Krystalle (aus Bzl.), F. 109° , ll. in Ä. u. A. — Erwärmen von 20 g *Phthalaldehydsäure* u. 25 g NaOH in 800 g W. mit 6 g *Diäthylketon* (2 Mol. S. auf 1 Mol. Keton) u. Ansäuern wie oben führt zu einem gelben, klebrigen Harz, aus dem bei 24-stdg. Kochen mit Bzl. das *Lacton* $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_3$ entsteht; farblose Krystalle (aus Bzl.), F. $205-207^\circ$, ll. in A. und Ä. — Die Kondensation von 1 oder 2 Mol. *Opiansäure* mit 1 Mol. *Diäthylketon* liefert ein gelbes Harz, das sich nicht in ein Lacton umlagern läßt. (Monatshefte f. Chemie 30. 681—93. 25/9. [8/7.*] Prag. Chem. Lab. d. Deutschen Univ.)
HÖHN.

J. Houben und A. Schottmüller, *Synthese aromatischer Aminosäuren durch Umlagerung. II.* (I.: Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 3978; C. 1904. II. 1727.) *Anilin* und *Methylanilin* lassen sich in ihre Natriumverbb. überführen durch Umsetzung mit Natriumamid: $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}_2 + \text{NH}_2\text{Na} = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{Na} + \text{NH}_3$, oder durch Kochen mit Natrium unter intensivem Rühren. Diese Verbb. nehmen leicht CO_2 auf; doch gelang es nicht, durch Erhitzen Salze von Aminosäuren zu gewinnen. — Für eine Umlagerung geeignete Carbamate kann man nach folgenden Gleichungen herstellen (MEUNIER):



Das Auftreten von Isocyanatgeruch beim Arbeiten mit primären Arylaminen (l. c.) hat sich bei späteren Verss. nicht mehr feststellen lassen. Der Grund für die negativen Ergebnisse (im Gegensatz zu den sekundären Aminen) ist daher in der B. anderer Nebenprodd. zu suchen; z. B. treten Harnstoffe oft in beträchtlicher Menge auf. — Sehr beeinflusst wird die Umlagerung der Carbamate durch die Ggw. von W. Man braucht nicht in Bombenröhren zu arbeiten; die Umlagerung wird auch im offenen Kolben erzielt, wenn genügend lange und hoch erhitzt und während der ganzen Dauer der Rk. trockene CO_2 eingeleitet wird. Indessen waren bei diesem Verf. die Ausbeuten recht mäßig; auch das Ersetzen des Ä. durch Safrol oder Chinolin führte zu keiner Besserung.

Nach TSCHELINZEW (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 4534; C. 1905. I. 146) lassen sich Alkylmagnesiumhaloide mit Hilfe von tertiären Aminen ohne Ä. darstellen; die dabei auftretenden Übelstände werden beseitigt, wenn man das tertiäre Arylamin durch ein sekundäres ersetzt, nämlich dasjenige, welches in die Aminosäure übergeführt werden soll, und sodann unter Erhitzen trockene CO_2 einleitet. Das Mg verschwindet, z. B. bei Methylanilin, im Verlauf mehrerer Stdn. Man benötigt nur die äquimolekulare Menge Jodalkyl, das bisweilen durch Brom-, bezw. Chloralkyl ersetzt werden kann. Etwa entstehende quaternäre Salze zers. sich während der Rk. wieder. Der Verlauf ist folgender:



Unter Umständen läßt sich das sekundäre Arylamin auch durch ein äquimolekulares Gemisch von primärem und tertiärem Arylamin ersetzen (z. B. das

Methylamin durch ein Gemisch von Anilin und Dimethylanilin). Nur darf bei der Darst. einer sekundären S. kein Überschuß des Gemisches oder von Dimethylanilin vorhanden sein; sonst wirkt die tertiäre Base methylierend und verwandelt die sekundäre Aminosäure in tertiäre.

Dieses Verhalten bietet ein Mittel zur Synthese tertiärer Aminosäure. Dimethylanilin verwandelt sich dabei in Monomethylanilin, das dann später auf sekundäre S. verarbeitet werden kann. — Selbst die Anwendung des Halogenalkyls läßt sich vermeiden. Das aus Methylanilin und CH_3J entstehende Jodmethylat reagiert beim Erhitzen mit Mg und CO_2 zum Teil so, als wenn es noch aus seinen Komponenten bestände. Da nun das Jodmethylat des Methylanilins mit dem Jodhydrat des Dimethylanilins identisch ist, so kann es ohne Nachteil durch dieses ersetzt werden; statt sekundäres Arylamin u. Chloräthyl z. B. kann man das Chlorhydrat des tertiärenamins anwenden. — Die früher (l. c.) beschriebene, aus Methylanilin dargestellte S. ist im wesentlichen *p*-Dimethylaminobenzoesäure, und die bei der Nitrosierung gewonnene *p*-Methylnitrosaminobenzoesäure hatte sich demnach zum größten Teil durch Abspaltung eines Methyls vom Stickstoff gebildet.

Behandelt man eine äth. Methylmagnesiumjodidlsg. mit Methylanilin unter Durchleiten von CO_2 und löst das ausfallende Öl in absol. A., so fällt durch absol. Ä. *methylphenylcarbaminsäures Magnesiumjodür* (?), $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2\text{NMgJ}$; weißer, pulveriger Nd.; l. in W., A., Aceton; unl. in Ä., Bzl., Chlf., PAe. Färbt sich an der Luft rasch gelb und ist so zers., daß keine stimmende Analyse erhalten werden konnte. Die wss. Lsg. gibt mit BaCl_2 einen weißen, mit FeCl_3 einen rotbraunen, mit Cu-Acetat einen graugrünen, mit AgNO_3 einen gelben Nd. — Zur Umlagerung des *methylphenylcarbamins* tropft man zu Methylmagnesiumjodid in Ä. Methylanilin; nachdem unter Entw. von Methan Methylanilinmagnesiumjodid als weiße M. ausgefallen ist, wird gelinde erwärmt und sodann unter Kühlung scharf getrocknetes CO_2 eingeleitet. Das abgeschiedene, bordeauxrote Öl erhitzt man im Rohr 18 bis 24 Stdn. auf $180\text{--}220^\circ$, löst in Essigsäure, äthert aus, extrahiert den Ä. mit verd. Sodalg. und säuert mit verd. Essigsäure an. Durch Umkrystallisieren der flockig ausgefallenen *p*-Dimethylaminobenzoesäure aus verd. A. erhält man etwas rötliche Nadeln vom F. $229\text{--}231^\circ$; nach mehrmaligem Umlösen aus A. steigt der F. auf 238° .

Die Umlagerung des Methylphenylcarbamins kann auch in Dimethylanilinlsg. im CO_2 -Strom vorgenommen werden. Man leitet zu diesem Zweck in ein Gemisch von Mg, Dimethylanilin, Methylanilin und Jodäthyl unter Kühlung trockene CO_2 ein, erhitzt sodann 15 Stdn. im CO_2 -Strom auf $190\text{--}200^\circ$ und zers. mit verd. Essigsäure; es ergibt sich nach dem Umlösen aus A. *p*-Dimethylaminobenzoesäure vom F. 232° . Während des Erhitzens hatte sich im Kolbenhals ein weißes Sublimat abgesetzt, das sich als *Phenyläthylmethylammoniumjodid*, $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NJ}$, erwies; glänzend weiße Blättchen aus A.; l. in W. — Erhitzt man Mg, CH_3J und Monomethylanilin im CO_2 -Strom auf $190\text{--}200^\circ$ (also ohne Dimethylanilin), zers. mit Salmiaklsg. und fällt mit verd. Essigsäure, so erhält man gleichfalls substituierte *p*-Aminobenzoesäure. Während aber bei dem Verf. mit Dimethylanilin nur die Dimethylaminobenzoesäure nachgewiesen werden konnte, entsteht hier anscheinend der Hauptsache nach *p*-Monomethylaminobenzoesäure, denn bei der Nitrosierung ging das Prod. fast quantitativ in *p*-Methylnitrosaminobenzoesäure über.

Methyliert man *p*-Aminobenzoesäure mit Methylsulfat in wss.-alkal. Lsg., so entsteht ein Nd., der nach dem Trocknen unscharf von $147\text{--}150\text{--}195^\circ$ schm. Wird dieser mit W. ausgekocht, so geht *p*-Methylaminobenzoesäure in Lsg., während fast alle Dimethylaminobenzoesäure zurückbleibt. Die wss. Lsg. liefert mit NaNO_2 eine gelbe Substanz, die, aus A. umgel., glänzende, braune Nadeln vom F. 206° bildet. Obgleich der F. konstant war, und die Analysen auf *p*-Methylnitrosaminobenzoesäure

säure, $C_6H_5O_2N_3$, stimmten, war die Substanz durchaus nicht einheitlich. — Wird *p*-Aminobenzoesäure in Eg. mit Methylsulfat gekocht, so fällt das Sulfat der *p*-Aminobenzoesäure aus; Blättchen (u. Mk. hexagonale Plättchen) aus 50%ig. A.; läßt sich auch aus W. umkrystallisieren, wird aber dann bald gelb und braun; zers. sich beim Erhitzen, ohne zu schm. — Behandelt man das essigsäure Filtrat in der Kälte mit $NaNO_3$, so fällt beim Eingießen in k. W. ein gelber Nd. aus; braune Nadeln aus A.; nicht einheitlich. Die Substanz löst sich in w., 10%ig. NH_3 rotbraun; beim Abkühlen der Lsg. erhält man goldgelbe Blättchen, die sich nach mehrfachem Umlösen aus NH_3 in W. fast farblos lösen; es ist das NH_4 -Salz der *p*-Methylnitrosaminbenzoesäure, $CH_3 \cdot N(NO)C_6H_4 \cdot COOH$; langprismatische Nadeln u. Mk.; verliert beim Erhitzen die goldgelbe Farbe und wird unter Nebelbildung heller; schm. bei $215-217^\circ$ und scheint dabei in die freie S. überzugehen, die sich weiter zers. — Durch verd. Essigsäure fällt aus der wss. Lsg. die S.; Nadelchen aus A.; F. $215-217^\circ$ (BAUDISCH). — Die reine S. liefert bei der Reduktion mit verd. HCl und Zn oder Mg *p*-Methylaminobenzoesäure.

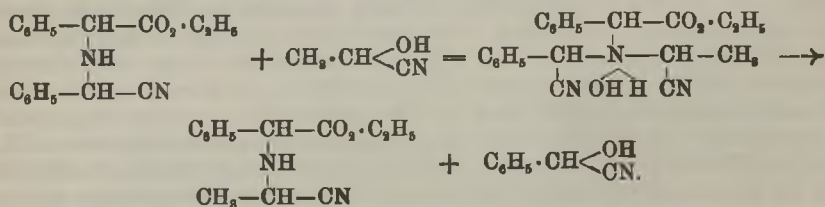
In reinem Zustande erhält man die *p*-Methylaminobenzoesäure (gemeinsam mit Walter Brassert), wenn man das Chlorhydrat des Äthylesters (s. u.) mit 15%ig. NaOH kocht und mit verd. Essigsäure versetzt. Beim Erkalten fällt die S. amorph aus; atlasglänzende, besenförmig verzweigte Nadelchen aus h. Bzl.; zollange, glänzende Nadeln aus Bzl.; wird bei 159° lila, schm. bei 161° (korr.) unter Gasentw. (JAFFÉ: $155-157^\circ$; JOHNSTON: $144-145^\circ$); E. 158° . — Läßt man rohe *p*-Methylnitrosaminbenzoesäure in nicht ganz mit HCl gesättigtem A. mehrere Tage stehen, so krystallisiert das Chlorhydrat des *p*-Methylaminobenzoesäureäthylesters, $CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot COOC_2H_5$, HCl, in großen, farblosen, durchsichtigen Tafeln; F. 173° ; läßt sich aus Aceton und Bzl. umkrystallisieren. — Den Ester selbst gewinnt man aus der wss. Lsg. des Chlorhydrats durch Natriumacetat als schwach gelblichen Nd.; farblose, lanzettförmige, meist rosettenförmig aggregierte Blätter und Spachteln aus PAe.; F. $65-67^\circ$; l. in den meisten organischen Mitteln. — *p*-Methylnitrosaminbenzoesäureäthylester, $CH_3 \cdot N(NO) \cdot C_6H_4 \cdot COOC_2H_5$, durch Einw. von $NaNO_3$ auf die k. Lsg. des obigen Chlorhydrats in W. + HCl; lange, fast farblose Nadeln aus PAe.; F. 57° .

Zwecks Darst. der *p*-Methylaminobenzoesäure aus einem Gemisch von Anilin und Dimethylanilin (statt des Methylanilins) löst man Mg in CH_2J und Ä., gibt die beiden Basen hinzu, erhitzt 15 Stdn. im CO_2 -Strom auf $200-220^\circ$ u. zers. in üblicher Weise. — Bei der Einw. von Jodmethyl auf Methylanilin muß mit der Entstehung von Methylanilinjodmethylat gerechnet werden. Das Methylat ist offenbar befähigt, unter dem Einfluß von Mg und CO_2 bei höherer Temp. in eine Aminobenzoesäure überzugehen. — Dimethylanilinjodhydrat, $C_6H_5N_2J$, durch Mischen der Base mit konz. HJ unter Kühlung und Lösen in A.; weiße Blättchen aus A. und Aceton; F. 150° . — Erwärmt man das Gemisch dieses Salzes mit Dimethylanilin u. Mg, so tritt Gasentw. ein; unter Einleiten von trockener CO_2 wird dann auf 190° erhitzt und die Temp., event. unter nochmaliger Zugabe von Jodhydrat (um das Mg zu lösen), bis 225° gesteigert. Die Reaktionsmasse wird in üblicher Weise verarbeitet und liefert reine *p*-Dimethylaminobenzoesäure; weißer Nd. aus NH_3 -Lsg. durch verd. Essigsäure; F. 240° .

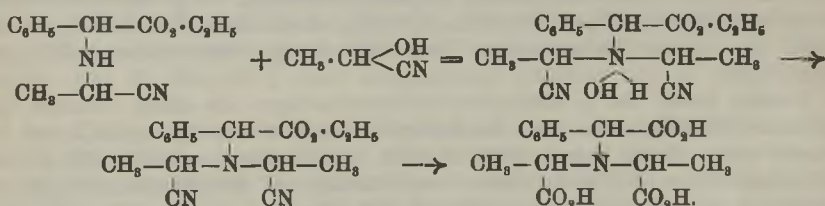
p-Äthylmethylaminobenzoesäure, $(C_2H_5)(CH_3)N \cdot C_6H_4 \cdot COOH$, durch Erhitzen von Methylmagnesiumjodid und Äthylanilin in Ä. im CO_2 -Strom auf etwa 220° und zers. mit Essigsäure; Krystalle aus W.; F. 195° ; ll. in Essigsäure und A.; wl. in Bzl. und W.; unl. in PAe. u. Lg. Die Entstehung der S. ist offenbar durch überschüssiges CH_3J veranlaßt, welches die in erster Linie zu erwartende *p*-Äthylaminobenzoesäure methyliert. Letztere S. ist in den Mutterlaugen enthalten; sie läßt sich durch Nitrosieren in verd. H_2SO_4 als *p*-Äthylnitrosaminbenzoesäure,

(C₆H₅)₂(NO)N·C₆H₄·COOH, ausfällen; gelbe Nadeln aus W.; F. 186° (BAUDISCH: 193—194°). Der Hauptsache nach dürfte die S. aus sekundärer S. stammen. — *p*-Diäthylaminobenzoessäure, durch Umlagerung des Äthylphenylcarbamins beim Erhitzen von Mg, C₂H₅J, Diäthylanilin u. Äthylanilin im CO₂-Strom auf 235° (Ölbad) und Zers. — *p*-Äthylmethylaminobenzoessäure, C₁₀H₁₃O₂N; man bringt Äthylanilin, CH₃J und Mg auf dem Wasserbade zur Rk. und erhitzt im Bombenrohr in CO₂-Atmosphäre auf 200—210°. Nach dem Zersetzen und Umlösen aus W. erhält man Krystalle vom F. 195°. — Die bei allen Verss. beobachtete blaue Fluorescenz der Lsgg. des Reaktionsprod. deutete auf die Ggw. von *o*-Aminosäure hin; tatsächlich wurden solche SS. nachgewiesen und auch isoliert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3729—50. 23/10. [2/10.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) JOST.

G. Stadnikow, *Einwirkung von Derivaten der Iminodicarbonsäuren auf α-Oxynitrile*. (Vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 140; C. 1908. II. 502.) Den Vorgang der Einw. von α-Oxypropionsäurenitril auf den Nitrilester der σ-Diphenyliminodiessigsäure stellt sich Vf. folgendermaßen vor, wobei den intermediär entstehenden Ammoniumverbb. eine wichtige Rolle zukommt:



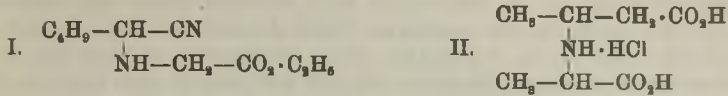
Der entstandene Nitrilester der σ-Methyl-σ-phenyliminodiessigsäure reagiert mit einer zweiten Molekel α-Oxypropionsäurenitril:



8 g Chlorhydrat des Nitrilesters der σ-Diphenyliminodiessigsäure, 1,5 g KCN und 1 g Acetaldehyd wurden zur Rk. gebracht in äth. Lsg., darauf durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure das Salz ausgefällt und nochmals wie oben behandelt. Das zum zweiten Mal ausgeschiedene Salz wurde mit A. und Ä. gewaschen, direkt mit Salzsäure gekocht, eingedampft und mit warmem W. (40°) behandelt, wobei ein großer Teil ungelöst blieb. Dieser Rest wurde aus W. umkrystallisiert: σ-Dimethyl-σ-phenylnitrilotriessigsäure (siehe oben), C₁₄H₁₇NO₄; farblose Nadeln, wl. in h. W., n. l. in organischen Lösungsmitteln; Zers. 206—208°. Der oben erhaltene wss. Auszug lieferte beim Konzentrieren noch etwas von der Säure, die Mutterlauge gab nach Neutralisation mit Ammoniak Phenyliminoessigsäure, C₈H₉NO₂. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 41. 885—92. 28/8. [Mai.] Moskau. Organ. Lab. der Univ.) FRÖBLICH.

G. Stadnikow, *Iminodicarbonsäuren*. (Vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 1638; C. 1909. I. 371.) α-Isobutyliminodiessigsäurenitrilesterchlorhydrat aus Glykokoll-ester und Isopropylacetaldehyd durch 25-stdg. Schütteln, Kochen mit HCl, Ein-

dampfen und Verestern. Ausbeute 16%. Eine bessere Ausbeute, 85%, wurde erhalten nach einer zweiten Methode aus 14 g Glykokollesterchlorhydrat, 7 g KCN und 8,6 g Isopropylacetaldehyd in äth. Lsg. mit 10 ccm W.; kleinkristallinische M., Zersetzungspunkt 142°; ll. in A., W., n. l. in Ä. — Der entsprechende *Nitril-ester* (I) aus dem Chlorhydrat mit Ammoniak; farblose Fl. von betäubendem Ge-



ruch; zersetzt sich beim Destillieren im Vakuum (Kp.₁₃ 141—151°). — *Chlorhydrat der Iminosäure*, C₈H₁₆NO₄Cl, aus dem Ester durch Kochen mit HCl; Nadeln aus W.; Zers. 220—221°; ll. in W., A.; n. l. in Ä., Aceton; gibt bei öfterem Umkrystallisieren aus W. Salzsäure ab. — *Isobutyliminodiessigsäure*, C₈H₁₆NO₄, aus dem Chlorhydrat mit Bleihydroxyd, Zers. 210—215°; Nadeln aus W., wl. in A., Ä. u. Aceton; das Bleisalz ist in W. wl. — *Isobutyliminodiessigsäureäthylester*, C₁₂H₂₀NO₄, bewegliche Fl. Kp.₁₆ 146°. — *Nitrosoverbindung*, gelbgrüne Fl., Kp.₁₇ 179°. — *α-Propio-β-iminobuttersäureester*, C₁₁H₂₁NO₄, aus β-Aminobuttersäureesterchlorhydrat (sirupös), KCN und Acetaldehyd wie oben mit darauffolgender Verseifung und Veresterung. Kp.₁₃ 131—132°; Ausbeute 72,5%. — *α-Propio-β-iminobuttersäurechlorhydrat*, C₇H₁₄NO₄Cl (II.), Zers. 185—188°. — *α-Propio-β-iminobuttersäure*, C₇H₁₄NO₄, Zers. 216°; l. in W.; n. l. in Ä., Aceton; das Bleisalz ist l. in W.; gegen Natronlauge ist die S. einbasisch. — *α-Propio-β-iminobuttersäureester*, Kp.₁₅ 131°; leichtbewegliche Fl. — *Nitrosoverbindung*, dicke, gelbe Fl., Kp.₁₇ 185°, l. in A. und Ä. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 41. 893—900. 28/8. [Mai.] Moskau. Organ. Lab. d. Univ.) FRÖHLICH.

P. J. Tarbouriech, *Über einige Derivate der Hexahydrooxybenzoesäure*. (Vgl. H. BUCHERER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 1230; C. 94. II. 35.) Bringt man Cyclohexanon mit einer sehr konz. KCN-Lsg. in geringem Überschuß zusammen, so erstarrt die M. unter Wärmenentw. zum K-Derivat des Hexahydrooxybenzoesäurenitrils, C₆H₁₀(OK)·CN, unl. in den organischen Lösungsmitteln, l. in W. unter langsamer Dissoziation. Durch 10%ig. HCl wird diese Kaliumverb. zum Nitril der Hexahydrooxybenzoesäure, C₆H₁₀(OH)·CN, nicht destillierbares Öl, zers. sich unter 18 mm Druck bei 110° in HCN und Cyclohexanon, zerlegt. Durch Einw. von konz. HCl auf das Nitril entsteht die freie *Hexahydrooxybenzoesäure*, C₆H₁₀(OH)·COOH, prismatische Nadeln aus A., F. 107°, wl. in W., ll. in A. und Ä. C₇H₁₁O₃K·H₂O, Blättchen aus W., harte, rautenförmige Krystalle aus absol. A., sl. in W., wl. in A. *Methylester*, farblose Fl., Kp.₁₇ 103°. *Äthylester*, Kp.₁₈ 111°. *Isoamylester*, Kp.₁₈ 142°. *Amid*, F. 124°. *Propanol-2-cyclohexanol*, OH·C₆H₁₀·C(OH)(CH₃)₂, aus Hexahydrooxybenzoesäuremethylester und CH₃MgJ, weiße Nadeln von campherartigem Geruch, große Krystalle aus 40%ig. A., F. 83°, wl. in W., l. in A., ll. in Ä., wird in Eg.-Lsg. durch CO₂ zu Propanon u. Cyclohexanon oxydiert, spaltet unter dem Einfluß gewisser SS. W. ab unter B. eines Pinakolins und eines KW-stoffes. (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 604—6. [11/10.*]) DÜSTERBEHN.

Charles H. La Wall, *Die Schnelligkeit der Verflüchtigung von Campher*. Die Resultate einer Reihe von Unterss. zeigen, daß Campher selbst sich schnell verflüchtigt, *Campherpräparate* beim Aufbewahren dagegen nur unwesentlich an Campher verlieren. Bei Campherliniment ist bei gewöhnlicher Temperatur die Verflüchtigung so gering, daß sie praktisch vernachlässigt werden kann, auch bei abnormen Temp. ist sie nicht sehr hoch. Campherspiritus nimmt sogar beim Offen-

stehenlassen an Camphergehalt zu. (American Druggist; Pharmaceutical Journ. [4] 29. 389—90. 25/9. Vortrag vor der New-Jersey Pharmac. Association 1909.)

HEIDUSCHKA.

Carlo Casanova, *Beitrag zum Studium eines Additionsprodukts zwischen Jod und Terpentinöl*. Terpentinöl und J wurden in äquimolekularen Mengen in Mandelöl zusammengebracht und im Wasserbade unter weiterem Zusatz von Mandelöl erwärmt, bis eine strohgelbe Fl. resultierte. Durch Ausschütteln dieser Fl. mit absol. A. und Verdampfen des A. wurde eine zähe, rötlichgelbe, unbeständige Fl., ein *Terpentinjodterpen* erhalten. Es siedet bei 170° und zersetzt sich dabei in HJ, J und p-Cymol, auch durch die Einw. von Licht und Luft spaltet es J ab. — Verreibt man allmählich 10 g J in 20 g Terpentinöl und erwärmt gelinde im Wasserbad, so tritt ohne Entw. von HJ u. J Entfärbung ein, und es entsteht eine strohgelbe Fl., die wahrscheinlich eine Lsg. von Terpentinjodterpen oder von einer polymeren Verb. in Terpentinöl ist. Die Aufnahme des J findet wahrscheinlich unter Zerstörung der doppelten Bindung statt, $C_{10}H_{16} + J_2 = C_{10}H_{16}J_2$. (Boll. Chim. Farm. 48. 684—85. September.)

HEIDUSCHKA.

Robert Leimbach, *Ätherisches Öl aus dem Samen von Monodora grandiflora*, einer in Afrika heimischen Anonacee. Hellgelbes, leicht bewegliches, klares Öl von cymolartigem Geruch und anfangs mild aromatischem, bitterlich werdendem Geschmack. D_{15}^{15} 0,8574, $\alpha_D^{15} = -46^{\circ}15'$ im 100 mm-Rohr, l. in 3,5 Teilen 90%ig. A., SZ. 3,9, VZ. 7—12, Ausbeute 30%. Ca. 90% sieden bei 20 mm Druck unterhalb 85°. Hauptbestandteil *l-Phellandren* Kp.₁₁ 64—66°, D_{15}^{15} 0,8488, $\alpha_D =$ bis $-58^{\circ}36'$, $n_D^{17} = 1,48014$. Besonders rasch veränderlich zeigten sich Fraktionen mit hoher Linksdrehung. Als *Phellandrennitrosit* wird trotz OSWALD SCHREINER (Pharmaceut. Archives 4. 90; C. 1901 II. 544) aus Essigäther nur ein bei 108—110° schmelzendes, in schneeweißen Nadelchen auftretendes Prod. erhalten. Bei dieser Gelegenheit regt Vf. an, bei zersetzlichen Substanzen wie diesem Nitrosit statt der *Schmelztemp.* die Zeit zu bestimmen, die bei einer niedrigeren als der ungefähren Schmelztemp. bis zum Beginn der Zers. und von da bis zum völligen Schmelzen vergeht. Das vorliegende Phellandrennitrosit schm. bei 91—92° innerhalb 6 bis 10 Minuten, bei 80—82° innerhalb 20—25 Minuten. Weitere Bestandteile des Öles sind: *Camphen*, Kp.₇₅₀ 158°, D_{15}^{15} 0,855, $\alpha_D = -15^{\circ}30'$, $n_D^{15} = 1,46608$. *p-Cymol*, *Palmitinsäure* (?), *Carvacrol* (?), *Verb.* $C_{10}H_{16}O$, hellgelbe Fl., Kp.₃₅ 130—154°, D_{15}^{15} 0,9351, α_D im 50 mm-Rohr = $4^{\circ}32'$. *KW-stoff* $C_{15}H_{24}$, Kp. 260—270°, D_{15}^{15} 0,9138, $\alpha_D = +24^{\circ}$, $n_D^{16} = 1,50513$. *Kristalle unbekannter Zus.* Aus A. F. 160 bis 163° (Sesquiterpenalkohol?). Keine Fraktion des Öles hatte mehr als 9,57% Sauerstoff, als Differenz berechnet. (WALLACH-Festschrift 502—12. Oktober. [April 1909; Oktober 1902.] Leipzig. Lab. SACHSSE u. Co., Heidelberg.)

LEIMBACH.

M. Delacre, *Über das p-Benzoyltriphenylmethan und das p-Benzoyldiphenylmethan*. Vf. hat die Arbeit von BOURCET (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 15. 945; C. 96 II. 586) wiederholt und dabei folgendes gefunden. Um zu einem Dibromid von normalem Bromgehalt zu gelangen, ist es notwendig, bei der Bromierung des Benzoyltoluols bei 165° die Brommenge auf ein Verhältnis von 24:50 (anstatt 24:35) zu erhöhen. Bei der Einw. des Dibromids auf Bzl. in Ggw. von $AlCl_3$ nach BOURCET entsteht neben dem p-Benzoyltriphenylmethan eine bewegliche Fl. vom Kp. 240°, anscheinend ein einfaches Reduktionsprod., n. p-Benzoyldiphenylmethan. Das p-Benzoyltriphenylmethan krystallisiert aus A. oder Eg. bald in gut ausgebildeten Blättchen, bald in Form von Krystallmehl; beide Formen lassen sich ineinander überführen und schm. beide bei 161°. 5 g der Blättchen lösen sich in 2 Stdn. in 300 g sd. 94%ig. A., 5 g der sandigen Krystalle in 4 Stdn. in 450 g sd.

94%ig. A.; beim Erkalten scheiden sich 4,6, bezw. 4,4 g wieder ab. 2,5 g der Blättchen erfordern in der Hitze 5 g Bzl., 2,5 g des Krystallmehles 7 g Bzl. zur Lsg. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 5. 952—58. 20/9.—5/10.) DÜSTERBEHN.

M. Delacre, Über das p-Benzoyltriphenylcarbinol und das p-Benzoylbenzophenon.

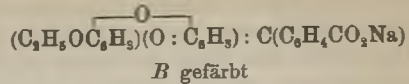
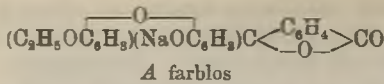
(Forts. von vorst. Ref.) Das Benzoyltriphenylcarbinol schm. bei 116° und nicht, wie BOURCET angibt, bei 157°. Die Oxydation des p-Benzoyltriphenylmethans durch CrO₃ in Eg.-Lsg. liefert bereits in einem Stadium, wo noch nicht alles Benzoyltriphenylmethan verschwunden ist, neben Benzoyltriphenylcarbinol geringe Mengen von Benzoylbenzophenon; letzteres ist das Oxydationsprod. des Benzoyltriphenylcarbinols. Das Benzoyltriphenylcarbinol ist l. in weniger als 5 Tln. h. A. und in etwa 100 Tln. k. A., es ist sll. in Eg. und l. in weniger als 2 Tln. Bzl. Aus der Mutterlauge der Eg.-Lsg. scheidet sich das Benzoyltriphenylcarbinol in Form einer *Molekularverb.*, C₃₀H₃₀O₃ + C₂H₄O₂, in dicken, bei gewöhnlicher Temp. luftbeständigen Tafeln vom F. 80° ab. Das Benzoylbenzophenon entsteht sowohl durch Oxydation von p-Benzoyldiphenylmethan, als auch von p-Benzoyltriphenylcarbinol mittels CrO₃; F. 160—161°, l. in 10 Tln. h. Eg., 37 Tln. h. 94%ig. A., 353 Tln. k. A., etwa 200 Tln. k. Bzl., krystallisiert unverändert aus Acetylchlorid. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 5. 958—62. 20/9.—5/10.) DÜSTERBEHN.

P. Lemoult, Neue Reihe von Leukobasen und Farbstoffen des Diphenyläthens.

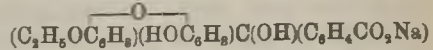
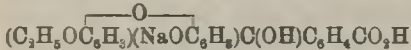
Die kürzlich (S. 1450) von BUSIGNIES dargestellten alkylierten p,p-Diaminodiphenyläthene sind Leukobasen nach Art der korrespondierenden Diphenylmethanderivate. So nimmt eine mit Essigsäure schwach angesäuerte Lsg. von *Tetramethyldiaminodiphenylpropen* an der Luft ziemlich rasch eine blaue Farbe an; noch weit intensiver ist die Färbung auf Zusatz eines Oxydationsmittels, wie PbO₂, K₂Cr₂O₇, KMnO₄, PtCl₄ etc. Am auffälligsten ist die Farbstoffbildung, wenn der angesäuerten Lsg. der Leukobase tropfenweise eine verd. Nitritlsg. zugesetzt wird; die Intensität der Färbung nimmt mit der Nitritmenge bis zu einem Maximum, welches mit 1 Mol. Nitrit auf 1 Mol. Base erreicht ist, zu. Unter den gleichen Bedingungen bilden *Tetramethyl- und Tetraäthyldiaminodiphenyläthen* einen grünen, *Tetraäthyldiaminodiphenylpropen* einen blauen, *Tetramethyldiaminodiphenylphenyläthen* einen grünlich blauen, *Tetraäthyldiaminodiphenylphenyläthen* einen grünblauen Farbstoff. Die dialkylierten Monoaminoderivate liefern dagegen gelbe bis orangegelbe Fl.

Diese Farbstofflag. färben tannierte Baumwolle nach Art der Di- u. Triphenylmethanfarbstoffe. (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 606—8. [11/10.*]) DÜSTERBEHN.

S. F. Acree und E. A. Slagle, Über die Theorie der Indicatoren und die Reaktionen der Phthaleine und deren Salze. 3. Mitteilung: Über die Tautomerie der Phthaleine. Die von den Vf. zur Erklärung der Alkylierungs- u. der Farbänderungen des Phenolphthaleins und entsprechender Verb. aufgestellte Theorie (vgl. ACREE, Amer. Chem. Journ. 39. 528; C. 1908. II. 440; ACREE, SLAGLE, Amer. Chem. Journ. 39. 771; C. 1908. II. 540) sollte dadurch auf ihre Richtigkeit geprüft werden, daß quantitativ festgestellt wurde, daß *Fluorescein* die tautomeren dibasischen Salze bildet, daß jedes dieser Salze bis zu einem gewissen Grade in unabhängigen Nebenrk. den entsprechenden Ester gibt, u. daß keiner dieser Ester nur durch Umlagerung aus einem anderen Ester entsteht. Versuchsergebnisse bestätigen die Richtigkeit dieser Voraussetzung. So ist z. B. das Mononatriumsalz des Fluoresceinphenoläthylesters ein Gemisch der beiden folgenden Formen, die sich miteinander im Gleichgewicht befinden:



oder deren hydratisierte Formen:



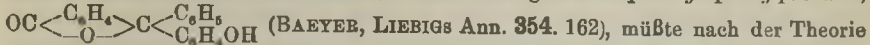
Daß nicht nur ein Salz, B, vorhanden ist, geht daraus hervor, daß dieses Na-Salz mit C_2H_5J zwei Diäthylester gibt, den B entsprechenden gefärbten Chinonester und den A entsprechenden farblosen Diphenolester. Diese Ester lagern sich bei den vorhandenen Versuchsbedingungen nicht ineinander um, so daß mindestens zwei tautomere Salze vorhanden sein müssen.

Zur Darst. der vier *Fluoresceinäthylester* löst man Fluorescein in alkoh. NaOH, kocht 8 Stdn. lang mit überschüssigem C_2H_5J unter Rückfluß und verdampft das überschüssige C_2H_5J . Beim Eingießen in k. W. scheiden sich dann die beiden *Diäthylester* aus. Diese werden abfiltriert und aus dem Filtrate durch CO_2 die beiden *Monoäthylester* gefällt. Die letzteren können durch fraktionierte Krystallisation aus verd. A. getrennt werden. Der gefärbte, in verd. A. etwas leichter l. *Carbonsäureester* schm. bei 247° , der farblose *Phenolester* bei 251° . Auch die *Diäthylester* wurden durch Krystallisation aus verd. A. getrennt. Der farblose Diäthylester schm. bei 182° , der gefärbte bei 159° . Mit Diazoäthan gibt Fluorescein nur den gefärbten Chinondiäthylester (F. 159° aus Eg.).

Reines Na-Salz des *Phenoläthylesters des Fluoresceins* erhält man, wenn man überschüssigen Ester mit einer NaOH-Lsg. schüttelt, den überschüssigen Ester abfiltriert, das Filtrat nochmals mit etwas Ester schüttelt, das Filtrat mit CCl_4 extrahiert u. dann auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft. Dieses Na-Salz löst sich in W. mit bedeutend schwächerer Farbe als das Fluoresceinsalz. Die Lsg. in Äthyl- und Methylalkohol ist bei -15 bis 0° sehr schwach gefärbt. Beim Ansteigen der Temp. wird die Färbung bedeutend intensiver und sie verringert sich wieder in dem Maße, wie die Temp. sinkt. Äthyliert man das Na-Salz mit C_2H_5J , so geht es in ein Gemisch aus farblosem Phenoldiäthylester u. gefärbtem Chinondiäthylester über. Bei 3-stünd. Kochen des Gemisches mit Alkali wird nur der gefärbte Chinonester verseift. Durch Erhitzen in C_2H_5J -haltigem 40% ig. A. auf 60° können die beiden Diäthylester nicht ineinander übergeführt werden.

Verss. die vier *Ester des Phenolphthaleins* durch direkte Alkylierung mit C_2H_5J in alkal. Lsg. zu erhalten, verliefen negativ. *Phenolphthalin* (BAEYER, LIEBIGS Ann. 202. 80), F. 225° , kann durch Krystallisation aus sd. W. vollkommen frei von Phenolphthalein erhalten werden. 100 Tle. W. lösen bei 20° 0,0175 Tle. Löst sich in Alkali ohne jede Färbung. Wird beim Stehen nicht merkbar verändert, geht aber bei längerem Erhitzen an der Luft in Phenolphthalein über. *Tetrabromphenolphthalin* (BAEYER, l. c.) farblose Nadelchen (aus Bzl.), F. $208-209^\circ$. Färbt sich beim Aufbewahren in Glasstopfenflaschen nach einigen Monaten schwach rosa, ohne seinen F. zu verändern. Zum Auflösen von Phenolphthalin sowohl, als auch von Tetrabromphenolphthalin in Alkali ist etwas weniger, als die äquimol. Menge NaOH erforderlich. Dies wird wahrscheinlich durch die B. eines sauren Salzes bedingt. Beim Einleiten von HCl in eine alkoh. Lsg. von Phenolphthalin entsteht der *Carbonsäureester des Phenolphthalins*. Farblose Blättchen (aus verd. A.), F. 157 bis 158° . Ist sehr beständig. Wird durch Br in Eg. in den *Tetrabromester*, F. 164° (aus Eg.), übergeführt, der nicht durch Kaliumdichromat, leicht aber durch $KMnO_4$ oder Kaliumferricyanid zum Carbonsäureester des Tetrabromphenolphthaleins oxydiert wird. *p-Oxy-o-benzoylbenzoesäure* (FRIEDLÄNDER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 26.

172) geht beim Einleiten von HCl in die alkoh. Lsg. in den *Äthylester* (weißes Krystallpulver, aus Eg., F. 115°) über. Versuche, diesen Ester durch Kondensation mit Phenol bei Gegenwart von $ZnCl_2$ oder konz. H_2SO_4 in den Carbonsäureester des Phenolphthaleins überzuführen, verliefen negativ. — *p-Oxydiphenylphthalid*,



müßte nach der Theorie einen farblosen Ester und ein farbloses Salz geben. Es ist eine sehr schwache S. und erfordert zur Lsg. bedeutend mehr, als die äquimol. Menge Alkali. Das K- und Na-Salz wird aus der wss. Lsg. durch überschüssige konz. KOH oder NaOH gefällt, doch gelang es nicht, die Salze alkalifrei zu erhalten. Der beim Methylieren mit CH_3J und alkoh. NaOH entstehende Ester ist farblos, konnte aber gleichfalls nicht rein erhalten werden. Durch Einw. von Br in Eg. bei 60° wird es in *Dibrom-p-oxydiphenylphthalid* übergeführt. Weiße Krystalle (aus Eg.), F. 199°. Beim Methylieren mit Diazomethan oder mit CH_3J und alkoh. NaOH entsteht derselbe *Methylester*, $C_{21}H_{16}O_3Br_2$. Weißes Pulver (aus Eg.), F. 157°.

Vf. berichtet sodann über Verss. zur *Best. der Affinitätskonstanten* dieser schwachen SS. unter Verwendung des von KOELICHEN (Ztschr. f. physik. Ch. 33. 132; C. 1900. I. 1060) beschriebenen Dilatometers. Diese Methode beruht auf der umkehrbaren Rk. der Kondensation von Aceton zu Diacetonalkohol und dessen Spaltung in 2 Mol. Aceton. Die durch die Spaltung des Diacetonalkohols bedingte Ausdehnung der Lsg. wird gemessen. Die Ggw. von OH-Ionen wirkt auf diese Rk. katalysierend ein. Die Geschwindigkeit ist proportional der Konzentration der OH-Ionen. Die Geschwindigkeitskonstanten wurden mit Lsgg. von NaOH u. mit Lsgg. von NaOH nach Zusatz von Phenolphthalein u. von p-Oxydiphenylphthalid bestimmt. Die graphische Darst. der Resultate zeigt, daß die Ggw. des Phthalein- oder Phthalidsalzes die Geschwindigkeitskonstante deutlich herabsetzt, u. daß die Verminderung beim p-Oxydiphenylphthalid größer ist, als beim Phenolphthalein.

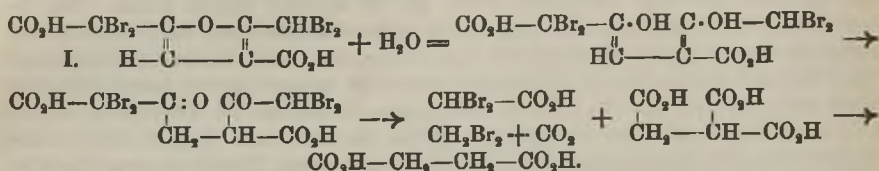
Am Schluß der Abhandlung beschreiben Vf. ein der MORSEschen Zelle zur Best. des osmotischen Druckes nachgebildetes neues *Dilatometer* aus Metall, das im Original abgebildet ist. (Amer. Chem. Journ. 42. 115—47. Aug.) ALEXANDER.

Max H. Isler, *Über in der Seitenkette halogensubstituierte Methylanthrachinone*. Vf. weist im Anschluß an die kürzlich (S. 445) veröffentlichte Arbeit von O. FISCHER darauf hin, daß eine größere Anzahl von in der Seitenkette substituierten *Halogenmethylanthrachinonen* schon von ihm in dem amerikanischen Patent 893507 u. dem englischen Patent 16632 beschrieben worden sind. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 80. 287—88. 28/8. [8/7.] Ludwigshafen. Lab. der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik.) POSNER.

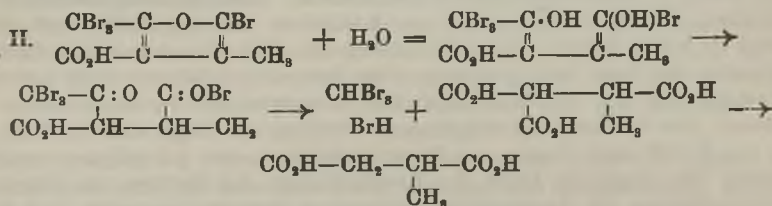
Benjamin Moore, Fred. W. Baker-Young und S. C. M. Sowton, *Ein neues Glied der Saponin-Digitalingruppe der Glucoside*. Durch Ausziehen mit A. der nach der Ölgewinnung aus den Samen von *Bassia longifolia* verbleibenden Rückstände und Fällen des Auszuges mit Ä. läßt sich eine rein weiße Substanz gewinnen mit 51,9% C, 6,85% H und 41,25% O. Diese Substanz erwies sich als ein Glucosid, aus dem sich bei der Hydrolyse durch S. ca. $\frac{1}{3}$ seines Gewichtes Glucose bildete. Ungefähr ein weiteres Drittel bestand aus einer organischen S., der *Movrinsäure*. Diese S. besitzt in etwas geringerem Grade alle wirksamen Eigenschaften des ursprünglichen Glucosids des *Movrins*. Außerdem konnten die Vf. noch Pentose in dem Glucosid nachweisen. Des weiteren werden die physiologischen Eigenschaften der Stoffe besprochen. Das Glucosid u. die S. wirken ähnlich wie *Digitalis*. Die Wrkg. aller Stoffe dieser Gruppe auf das Herz beruht wahrscheinlich auf physikochemischen Beziehungen zwischen Glucosid und den Herzlipoiden. Interessant ist

auch die starke hämolytische Wrkg. des Glucosids und der S. (Pharmaceutical Journ. [4] 29. 364. 18/9. Liverpool.) HEIDUSCHKA.

I. Trefiljew und B. Mangubi, *Über den Zerfall von Furanderivaten* (vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 39. 1627; C. 1908. I. 1548). Vff. hatten unter den Zersetzungsprodd. der Tetrabrommethronsäure (I.) durch W. *Bernsteinsäure* gefunden, dessen Entstehung sich auf folgende Weise erklären läßt:

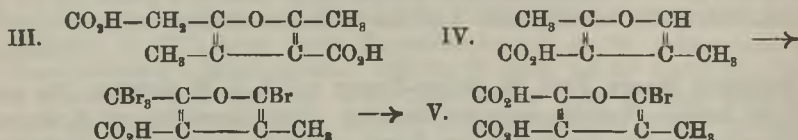


Wenn also, unter Annahme von γ -Diketonen als Zwischenprodd., die beiden β -Kohlenstoffatome des Furanringes in die Bernsteinsäure übergehen, so müßte analog obiger Zers. aus dem Furanderivat (II.) Methylbernsteinsäure entstehen:



Bei einem parallelen Zersetzungsvers. mit Bromwasser statt W. unter ganz gleichen Bedingungen lieferte (I.) — *Oxalsäure*, II. — *Isopropyltetrabromid*. Betreffs dieses Unterschiedes gegen obige Voraussetzung meinen Vff, daß die B. dieser verschiedenen Substanzen aus ähnlichen Verbb. wohl von der Stellung der Methylgruppe abhängt. So wurde bei ähnlicher Bearbeitung aus Methylmethronsäure (III.) *Methylbernsteinsäure* erhalten, die auch bei II., aber in sehr geringer Menge, entsteht. Das Auftreten von Oxalsäure könnte auf Oxydation der Bernsteinsäure beruhen.

Bei Behandlung von IV. mit Bromwasser wurde eine *Verb.* $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_5\text{Br}$, F. 149 bis 151°, aus Eg., erhalten, der wohl die Struktur V. zukommt, wobei zuerst Bro-

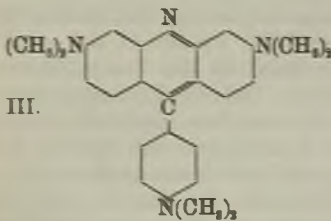
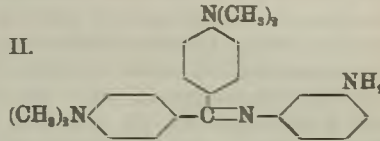
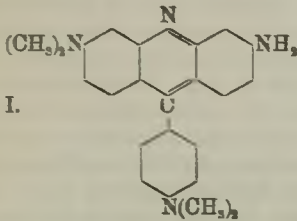


mierung stattfindet und darauf Zers. durch W. Hierbei findet also intermediär keine B. von γ -Diketonen unter Aufspaltung des Furanringes statt.

Unter ähnlichen Bedingungen wurde aus der Methronsäure eine *Verb.* $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_4\text{Br}_2$, F. 129—130°, und eine zweite *Verb.* $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_4\text{Br}_2$, F. 138—139° erhalten, in denen der Furanring wohl auch nicht gesprengt ist. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 41. 875—85. 28/8. Charkow. Univ.-Lab.) FRÖHLICH.

Eng. Grandmougin und Arnold Lang, *Zur Kenntnis amidierter Phenylauramine und Rheonine*. Bei der Darst. des von der Badischen Anilin- und Sodafabrik in den Handel gebrachten *Rheonins* (I.) durch Kondensation von m-Phenylen-

diamin und MICHLERS Keton mit $ZnCl_2$ bei 200° (DRP. 82989) nimmt man die intermediäre B. eines m-amidierten Auramins an. Die Vff. stellten eine Reihe von m-amidierten Auraminen dar und suchten sie zu den entsprechenden Acridinderivaten zu kondensieren; die Rk. verläuft jedoch nicht glatt, nur in einem Falle ließ sich ein kristallisiertes Acridinderivat erhalten. Nebenbei scheinen noch andere unaufgeklärte Rkk. einzutreten. Außerdem wird ein großer Teil der m-amidierten Auramine, die sehr säureempfindlich sind, in ihre Komponenten gespalten, was schlechte Ausbeuten zur Folge hat.



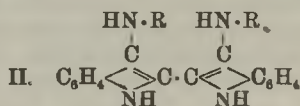
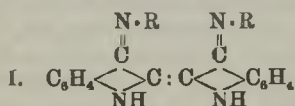
Zur Darst. von *m*-Aminophenylauramin, $C_{23}H_{23}N_4$ = II, erhitzt man im trockenen H-Strom 16 g Auraminbase mit 10 g *m*-Phenylendiamin langsam auf 140° , solange sich NH_3 entwickelt (4–5 Stdn.), u. extrahiert die tief rotbraune Schmelze zur Entfernung noch vorhandenen Diamins mehrmals mit Ä. Hellgelbe Krystalle (aus A.), F. 198° . Salze konnten in was. Lsg. nicht

isoliert werden. Die gelbe Lsg. der Base wird mit SS. intensiv rot, doch erfolgt rasch Entfärbung unter Spaltung. Pikrat, $C_{23}H_{16}N_4 \cdot C_6H_5O_7N_3$, orangefarbene Krystalle, F. 198° . — *Dimethyl-m-aminophenylauramin*, $C_{15}H_{20}N_4$ = $[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2C : N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$, aus 18 g Auramin und 11 g Dimethyl-*m*-phenylendiamin bei 140° (5 Stdn.); hellgelbe Krystalle (aus A.), F. 180° . Das rotorange Pikrat hat F. 151° . — *Diäthyl-m-aminophenylauramin*, $C_{17}H_{24}N_4S$, aus 15 g Auramin u. 11 g Diäthyl-*m*-phenylendiamin; gelbe Prismen (aus A.), F. 157° . — *m-Aminotolylauramin*, $C_{24}H_{28}N_4$ = $[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2C : N \cdot C_6H_3(NH_2)(CH_3)$, aus 15 g Auramin und 10 g *m*-Tolylendiamin bei 150° (5 Stdn.); hellgelbe Krystalle (aus Bzl. + A.), F. 229° . — *Dimethyl-p-aminophenylauramin*, $C_{21}H_{26}N_4$ = $[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2C : N \cdot C_6H_4 \cdot [N(CH_3)_2]$, aus 14 g Auramin u. 9 g Dimethyl-*p*-phenylendiamin bei 150° (5 Stdn.); tiefgelbe Krystalle, F. 179° . — *Diäthyl-p-aminophenylauramin*, $C_{17}H_{24}N_4$, aus 15 g Auramin und 11 g Diäthyl-*p*-phenylendiamin bei 135° (5 Stdn.); tiefgelbe Krystalle (aus A.), F. 142° . Pikrat, $C_{27}H_{24}N_4 \cdot C_6H_5O_7N_3$, F. 217° .

Rheonine. Phenylauramin und *p*-amidierte Phenylauramine liefern mit $ZnCl_2$ keine Acridinderivate. Durch Fraktionierung des Rheonins aus *m*-Phenylendiamin und MICHLERS Keton konnte kein kristallisiertes Produkt erhalten werden, doch zeigte eine Fraktion in alkoh. Lsg. die charakteristische Fluorescenz der Acridinderivate. — Durch ca. 2-stünd. Erhitzen von 8 g Dimethyl-*m*-aminophenylauramin mit 4 g $ZnCl_2$ auf 200 – 210° , bis die erhaltene Farbe gegen sd. HCl beständig ist, entsteht 2,7,13-Hexamethyltriamino-9-phenylacridin (Hexamethylrheonin). Man extrahiert die erkaltete Schmelze mit W., bis sich der Rückstand in konz. H_2SO_4 rein gelb mit stark grüner Fluorescenz, in verd. H_2SO_4 rein rot l. Zurückbleibt das Chlorzinkdoppelsalz des Hexamethylrheonins, $C_{25}H_{26}N_4 \cdot 2HCl \cdot ZnCl_2 + 3H_2O$; braune Nadeln mit grünem Reflex (aus chloresinkhaltiger verd. HCl); liefert mit Soda die freie Base, $C_{25}H_{26}N_4$ = III; braune Krystalle (aus A.), F. 285° ; l. in

Aceton und Chlf., unl. in Bzl. und Ä. Tiefrot l. in Essigsäure und Mineralsäuren, gelb l. in konz. H_2SO_4 mit grüner Fluorescenz. Wahrscheinlich hat die Verb. die symm. Formel III.; doch ist die Stellung der einen $N(CH_3)_2$ -Gruppe nicht ermittelt. Die saure, rote Lsg. gibt ein aus zwei Streifen bestehendes charakteristisches Absorptionsspektrum. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3631—35. 23/10. [1/10.] Malmers-pach i/E. u. Martigny [Wallis].) HÖHN.

Eug. Grandmougin und Ed. Dessoulavy, *Zur Einwirkung primärer Amine auf Indigo. (I. Mitteilung: Über Indigo.)* Indigo verändert sich bei andauerndem Kochen mit Anilin, so daß dieses Lösungsmittel bei Indigoanalysen nicht gebraucht werden kann; beim Erhitzen mit Anilin in Anilinsalz geht er unter Reduktion und B. basischer, wenig gefärbter Substanzen sehr rasch in Lsg. Verwendet man als Kondensationsmittel die milder wirkende Borsäure, so erhält man gut krystallisierende Kondensationsprodd. aus 1 Mol. Indigo mit 2 Mol. Arylamin unter Austritt von 2 Mol. H_2O . Die Rk. tritt auch bei Toluidinen, Xylidinen u. Homologen des Indigos ein. — Die Kondensationsprodd. sind *Indigobisarylimide* = I. Auf fallenderweise sind sie nicht hydrolysierbar; gegen Alkalien sind sie äußerst beständig, durch SS. werden sie in gleich zusammengesetzte, fast farblose Basen umgelagert, die tiefgelbe Salze liefern. Wahrscheinlich handelt es sich um Chindolinbasen, wenigstens erhält man durch Abbau Chindolin (der Name „Chindolin“ ist der älteren Bezeichnung „Indolin“ vorzuziehen). Daß die Kondensationsprodd. dennoch Bisarylimidderivate des Indigos sind, folgt aus ihrer glatten Oxydation zu Isatin; die Chindolinbildung an Stelle von Hydrolyse ist wohl auf sterische Hinderung zurückzuführen. — Durch Reduktion, speziell mit Natriumhydrosulfid, entstehen sehr beständige, farblose, gut krystallisierende, in Alkalien unl. *Leukoprodd.* II., die sich auch stets in größerer oder geringerer Menge bei der Kondensation von Aminen mit Indigo neben dem Hauptprod. bilden. Reduziert man die Bisarylimide mit $SnCl_2$ und alkoh. HCl , so entstehen weiße, basische, gut krystallisierte Körper von unbekannter Konstitution.



Zur Darst. von *Indigodianilid*, $C_{28}H_{30}N_4 = I$, erhitzt man in einem Färbebecher, in dessen oberen Teile zur Kondensation des Anilins ein mit h. W. gefüllter Kolben eingeführt wird, 300 g *Anilin* mit 60 g *Indigo* und 60 g wasserfreier Borsäure zum Sieden, bis der beim Kochen einer Probe mit A. entstehende Nd. sich in H_2SO_4 orange-gelb l. (ca. 3—4 Stdn.); dann mischt man die etwas abgekühlte M. mit dem gleichen Vol. A., filtriert den fast nur aus Leukoverb. entstehenden Nd. ab und kocht die Lsg. ca. $\frac{1}{2}$ Stde. unter Rückfluß, wobei sich das Kondensationsprod. krystallinisch abscheidet. Ausbeute 40—60 g. Stets werden Bisarylimide mit wechselnden Mengen Leukoprod. erhalten, ohne daß die Rk. in dem einen oder anderen Sinne zu leiten ist; außerdem kann aus der Mutterlauge noch die gelbe, durch Isomerisation mit SS. entstehende Chindolinbase isoliert werden. — Indigodianilid bildet tief dunkelblaue Nadeln (aus Pyridin oder Xylol), blau-grün l. in Xylol, Pyridin, Nitrobenzol, Eg., Dimethylanilin, wl. in Ä. u. Chlf., fast unl. in A. Die olivgrüne Lsg. in k. konz. H_2SO_4 wird beim Stehen, rasch beim Erhitzen unter Chindolinbildung gelborange. Mit konz. HNO_3 entsteht eine rote, in der w. S. l. und beim Erkalten in roten Nadeln krystallisierende Verb.; ein ähnlicher Körper scheint mit H_2O_2 in salzsaurer Lsg. zu entstehen. — Pikrat, $C_{28}H_{30}N_4 \cdot 2C_6H_5O_7N_3$, in essigsaurer Lsg. dargestellt, grüne Nadeln.

Um Indigodianilid zu *Isatin* zu oxydieren, l. man 2 g in 25 ccm Eg. u. fügt in der Kälte nach und nach Chromsäure zu, bis die Lsg. rot wird. — Das bei der Darst. des Kondensationsprod. als Nebenprod. entstehende *Leukoindigodianilid*, $C_{28}H_{22}N_4 = II$, läßt sich vom ersteren durch Pyridin, worin es leichter, oder Xylol, worin es schwerer l. ist, trennen. Am einfachsten wird es durch Reduktion des Anilids in Pyridinlsg. mit wss. Natriumhydrosulfitleg. erhalten. Farblose Nadeln (aus Nitrobenzol), trocken sehr luftbeständig; die Lsgg. oxydieren sich allmählich unter Blaufärbung. — *Indigodi-p-toluidid*, $C_{30}H_{24}N_4$, aus Indigo und p-Toluidin wie das Anilid dargestellt und diesem sehr ähnlich. Gibt mit Hydrosulfid die *Leukoverb.* $C_{30}H_{26}N_4$, weiße Nadeln. — In derselben Weise werden die Kondensationsprodd. mit o- u. m-Toluidin, m-Xylidin (1,3,4) und vic. Xylidin (1,3,2), sowie deren Leuko-prodd. erhalten. — Aus dem Handelsprod. *Indigo M/LB/T* (Höchst) lassen sich durch Krystallisieren aus Nitrobenzol oder Phenol dunkelviolette, kupferglänzende Nadeln von 7,7-*Dimethylindigo* erhalten, der sich vor dem gewöhnlichen Indigo durch größere Löslichkeit auszeichnet. Er liefert ebenfalls Anilid und Toluidide, aus denen bei der Oxydation mit CrO_3 in guter Ausbeute *o-Methylisatin* entsteht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3636—41. 23/10. [1/10.] Malmerspach i/E. u. Neuenburg [Schweiz].)

HÖHN.

G. Kümmell und E. Remy, *Über die elektrolytische Reduktion einer Nitroverbindung des Pyrazolons*. Die Elektroreduktion des *Nitro-1-phenyl-3-pyrazolons*, nach der Anordnung von ELBS (Übungsbeispiele für die elektrolytische Darst. chemischer Präparate) vorgenommen, verläuft wie die des Nitrobenzols in mehreren Stufen. Von diesen war die Nitroverb. an der grünen Farbe leicht zu erkennen. Das Endprod. war das *schwefelsaure Salz* der Amidoverb., des *Amido-1-phenyl-3-pyrazolons*. Es scheidet sich zum Teil beim Erkalten der Lsg. ab, der Rest beim Einengen im Vakuum. Aus A. farblose Nadeln, F. 257°, die sich an der Luft rosa färben, II. in W. und A. Ausbeute 86% des Ausgangskörpers. (Ztschr. f. Elektrochem. 15. 254. 15/4. [Februar] Rostock. Physik-chem. Lab. der Univ.)

LEIMBACH.

Hermann Leuchs und L. E. Weber, *Spaltungen der Brucinonsäure und des Brucinolons*. (VII. Mitteilung über Strychnosalkaloide.) (VI. vgl. LEUCHS u. GEIGER, S. 1470.) Wenn die bei der Spaltung der Brucinolsäure durch Lauge erhaltene Glykolsäure (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 770; C. 1909. I. 1099) in der Brucinolsäure schon vorgebildet vorhanden ist u. durch Aufnahme von H sich abtrennt, während OH in das Mol. des Brucinolons geht, muß die der Oxyssäure entsprechende Ketosäure die Carbonylgruppe in α -Stellung besitzen, und müßte deshalb beim Kochen mit Anilin (oder Dimethylanilin) CO_2 verlieren, andererseits bei der Spaltung mit Alkali nicht Glykolsäure, sondern Glyoxyssäure oder vielleicht Oxalsäure liefern. Es entstand aber vielmehr bei diesen Rkk. das Anilid der S. u. andererseits wieder Glykolsäure. Bei der Behandlung der Brucinonsäure mit NaOH wurde das auch auf andere Weise erhältliche (vgl. den experimentellen Teil) Brucinonsäurehydrat erhalten, das sich wohl ähnlich wie die Brucinsäure aus dem Brucin unter Verwandlung der $:N \cdot CO$ -Gruppe in $:NH | CO_2H$ bildet. Da durch die Darst. dieses Hydrats das Atomgerüst des Brucins schon an zwei Stellen geöffnet ist, ohne daß ein Zerfall erfolgt, müssen die aufgespaltenen Gruppen noch in anderer Weise miteinander zusammenhängen.

Weiter haben Vf. das bei der Zerlegung der Brucinolsäure in geringer Menge gefundene Prod. (vgl. l. c.), das sich vom Brucinolon durch einen Mehrgehalt von 1 Mol. W. unterscheidet, untersucht. Möglicherweise konnte dasselbe als Zwischenprod. nach der Gleichung: $C_{28}H_{22}O_6N_2 + H_2O = C_2O_3H_4 + C_{26}H_{24}O_6$ entstanden sein, um dann unter Verlust von W. in Brucinolon überzugehen. Es ist isomer

mit einem anderen aus Brucinolon und HCl zu erhaltenem Prod., in dem, wie Vff. vermuten, wieder eine :N·CO-Gruppe zu :NH | HO₂C aufgespalten worden ist. Im ersten Fall nehmen sie an, daß die ursprünglich vorhandene :N·CO-Gruppe der Brucinolsäure hydrolysiert wird, worauf Glykolsäure abgespalten wird, und sich ein anderer :N·CO-Ring schließt, während im zweiten Fall eben dieser Ring aufgespalten wird.

Anilid der Brucinonsäure, C₂₂H₂₀O₇N₂, B. aus der S. mit Anilin durch 1-stdg. Kochen in einem Strom von CO₂ freiem H; dreikantige, farblose Prismen, aus 50 Tln. h., 50% ig. Essigsäure, F. 239—240°; kaum l. in W., Bzl., Ä., wl. in A., Aceton, ell. in Chlf., Eg; in der Kälte unl. in SS. und Alkalien, gibt beim Kochen mit diesen Anilin. — *Brucinonsäurehydrat*, C₂₂H₂₀O₉N₂, B. durch 1/2-stdg. Kochen von Brucinonsäure mit 1/2-n. HCl; Nadeln, aus 70—80 Tln. h. W. oder aus Eg., wird bei 230° gelb, bräunt sich und schm. gegen 245°; kaum l. in organischen Mitteln, außer in Eg., ll. in 20% ig. HCl. Na-Salz: seideglänzende Nadeln, zwl. in W. — Bei der Einw. von 1,5 Äquivalenten 1/2-n. NaOH auf Brucinonsäure bei 0° (2 Tage) werden nur ca. 30% gespalten in *Glykolsäure* und ein dem Brucinolon entsprechendes amorphes Prod., das anscheinend in W. ell., in A. wl. ist; der größte Teil der S. blieb unverändert, ein anderer wurde in das Brucinonsäurehydrat verwandelt.

Verb. C₂₁H₂₄O₆N₂, B. bei der Spaltung der Brucinolsäure mit NaOH in geringer Menge; glänzende, sechs- oder achtseitige Blättchen, aus 400 Tln. h. W., F. gegen 290° (Zers.); swl. in Aceton, Essigester, leichter in A., zl. in Chlf., l. in Eg.; gibt die Brucinark.; unl. in sehr verd. HCl, l. in 20% ig. HCl, unl. in Sodalsg., ll. in Laugen; zeigt demnach den Charakter einer Aminosäure, wenn auch nicht so ausgeprägt wie das Brucinolonhydrat (s. u.). — Brucinolon gibt bei 3/4-stdg. Erwärmen in konz. HCl auf 100° das salzsaure Salz des Brucinolonhydrats, C₂₁H₂₄O₆N₂·HCl + 1/2 H₂O; farblose Nadeln, aus 30 Tln. W. + 30 Tln. 20% ig. HCl, F. 245° unter lebhafter Gasentw.; kaum l. in Aceton, wl. in A., l. in h. W. 1:2, in k. wie 1:15, wl. in verd. HCl; bei 105° im Vakuum bleibt das Gewicht unverändert, bei 130° zers. sich das Salz unter Färbung, vielleicht unter Rückbildung von Brucinolon. Das freie *Brucinolonhydrat*, C₂₁H₂₄O₆N₂, bildet Nadeln, aus 5 Tln. h. W., sintert von 200° an, schm. bei 267—268°; ll. in A., sll. in Eg, Sodalsg., in Chlf. zuerst ll., dann swl., swl. in Aceton, unl. in Ä., Bzl.; ll. in sehr verd. SS., gibt mit konz. SS. wl. Salze. — Bei der Einw. von 1/2-n. HNO₃ auf Brucinolon entsteht unter intensiver Rotfärbung und Entw. von Stickstoffoxyden u. etwas CO₂, indem aus den beiden O·CH₂-Gruppen (CH₂)₂ entfernt werden, das *Chinon* C₁₉H₁₆O₆N₂; massive, leuchtend rote, kurze Prismen, verfärbt sich von 220° an, schm. unter Gasentw. gegen 295°; kaum l. in A., Chlf., swl. in h. W., etwas mehr in verd., k. HNO₃, woraus W. wieder rote Prismen abscheidet; ll. in Eg., wobei es aber anscheinend verändert wird; in Lauge l. sofort unter Zers., in Ammoniak u. Soda allmählich. Beim Einleiten von SO₂ in die wss. Suspension des Chinons bei 0° bis zum Verschwinden der roten Farbe des Nd. entsteht das *Bis-Desmethyibrucinolon*, C₁₉H₁₈O₆N₂, glänzende, gelbe, vier- oder achtseitige, dünne Blättchen, aus 150 Tln. h. Eg., die in geringer Menge ein zweites Prod. enthalten, das durch Auskochen mit 100 Tln. W. entfernt wird. Letzteres bildet farblose, zugespitzte Prismen und ist vielleicht ein Hydrat des Hydrochinons, da beide bei 300° schm. Das Hydrochinon ist in W., A., Chlf., Aceton selbst in der Hitze swl.; unl. in verd., ll. in konz. HCl; l. in Soda, Lauge, Ammoniak zu einer gelben Fl., die an der Luft rasch braun, dann wieder gelb wird; l. in ca. 200 Tln. h. Eg. Verdünnte HNO₃ verwandelt das Hydrochinon beim Erwärmen, konz. in der Kälte in das Chinon zurück. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3703—10. 23/10. [2/10.] Berlin. Chem. Inst. der Univ.)

Physiologische Chemie.

Riko Majima, *Über den Hauptbestandteil des Japanlacks. II. Mitteilung: Die Oxydation des Urushioldimethyläthers mit Ozon. (I.)* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1418; C. 1909. I. 1718.) Auf Grund seiner früheren Unterss. hat der Vf. dem Urushiol die Zus.: $C_{20}H_{30}O_2$ u. die Konstitution seines zweiwertigen Phenols mit einer aliphatischen Seitenkette — etwa $(OH)_2C_6H_4 \cdot C_{14}H_{28}$ — zuerteilt. Zur weiteren Konstitutionsermittlung wurde der *Dimethyläther des Urushiols* mit Hilfe der Ozonmethode von HARRIES abgebaut. Dieser gibt bei der Einw. von hochprozentigem Ozon (14—18%) ein explosives *Tetraozonid*, in dem wahrscheinlich das Ozon teilweise in den aromatischen Kern eingetreten ist. Zum Vergleich wurde das *Methyleugenol* unter denselben Bedingungen ozonisiert. Es wurde ein explosives *Triozonid* erhalten, in dem zwei Mol. Ozon an den aromatischen Kern addiert sein müssen. Mit einem verdünnteren Ozon (ca. 6%) liefert das Methyleugenol ein *Monoazonid*, bei welchem das Ozon sich in der Seitenkette angelagert hat. Bei der Oxydation des *Dimethylurushiols* mit ca. 6%ig. Ozon werden je nach der Einwirkungsdauer ein *Di-* oder ein *Triozonid* als Hauptprod. erhalten. Befinden sich in dem Triozonid alle drei Ozonmol. in der Seitenkette, so muß die letztere die Zus.: $C_{14}H_{28}$, u. das Urushiol selbst die Formel: $C_{20}H_{30}O_2$ haben. Bei der Spaltung des Diozonids mit h. W. wurden Acetaldehyd, CO_2 , Önanthol u. eine Verb. $C_{18}H_{28}O_3$, neben geringen Mengen Azelainsäure u. Oxalsäure erhalten. Durch Zerlegung des Ozonids mit k. W. wurden Acetaldehyd und Malonsäurehalbdehyd als primäre Spaltungsprodd. wahrscheinlich gemacht. Bei der Spaltung des Triozonids wurden dieselben Prodd. erhalten. Die B. der Verb. $C_{18}H_{28}O_3$ ist sehr wahrscheinlich, ihre Isolierung aber noch nicht ausgeführt. Azelainsäure und Oxalsäure sind im Vergleich zu den bei der Spaltung des Diozonids gefundenen Mengen stark vermehrt. Das V. der Azelainsäure gab zur Prüfung des ursprünglichen Materials auf die Anwesenheit eines fetten Öles oder einer Wachsart Veranlassung. Es konnte jedoch beim Kochen des Dimethylurushiols mit alkoh. KOH keine in W. unl. Fettsäure erhalten werden. — Die Entscheidung zwischen der Zus.: $\cdot C_{14}H_{28}$ u. $\cdot C_{14}H_{26}$ für die Seitenkette kann zurzeit nicht getroffen werden. Vielleicht ist das Dimethylurushiol keine einheitliche Verb., sondern ein Gemisch von wenigstens zwei nahe verwandten Körpern mit isomeren Seitenketten ähnlich dem Eugenol u. Isoeugenol.

Die *Methylierung des Urushiols* wird zweckmäßig mit Dimethylsulfat statt mit CH_3J ausgeführt. — *Tetraozonid des Urushioldimethyläthers*, $C_{22}H_{24}O_2 \cdot O_4$. Bei 10-stdg. Ozonisieren des Dimethyläthers in Chlf. mittels ca. 15%ig. Ozons. Schwachgelblich gefärbte, halbfeste M. aus Ä. durch Hexan, explodiert in der Flamme, sowie beim Kochen mit W. bei 60°, wird beim Kochen in Eg.-Lsg. unter B. von Acetaldehyd, Oxalsäure, Önanthol und Azelainsäure gespalten. — *Ozonide des Methyleugenols. Triozonid*, $C_{11}H_{14}O_3 \cdot O_3$. Aus Methyleugenol analog dem obigen Tetraozonid dargestellt. Besitzt ähnliche Eigenschaften wie das Dimethylurushioltetraozonid. — *Monoazonid*, $C_{11}H_{14}O_2 \cdot O_2$. Aus Methyleugenol in Chlf. mittels ca. 6%ig. Ozons. Sirup; verpufft in der Flamme. — *Diozonid des Urushioldimethyläthers*, $C_{22}H_{24}O_2 \cdot O_2$. Bei 6 stdg. Ozonisieren des Dimethyläthers in Chlf. mittels ca. 6%ig. Ozons. — Ist dünnflüssiger u. explodiert nicht so heftig als das Tetraozonid. Zur Spaltung wird das Diozonid in wenig Ä. gelöst, mit k. W. geschüttelt, u. die erhaltene wss. Lsg. nochmals mit Ä. ausgezogen. Die wss. Lsg. gibt bei der Dest. unter 15 mm Druck bei höchstens 28° Badtemperatur den primär entstandenen Acetaldehyd, und beim Erhitzen zum Sd. denselben Aldehyd und CO_2 , die als Spaltungsprodd. des wahrscheinlich primär gebildeten Malonsäurehalbdehyds aufzufassen sind. Die äth.

Lsg. gibt einen Rückstand, der hauptsächlich aus unzers. Ozonid, neben geringen Mengen von Spaltungsprodd., besteht. Er wird mit W. gekocht, wobei CO_2 und Acetaldehyd sich verflüchtigen. Durch nachfolgende Dest. mit Wasserdampf und Ausäthern des erhaltenen Destillats u. der verbleibenden wss. Lsg. werden 1. eine äth. Lsg. des Dest., 2. eine wss. Lsg. des Dest., 3. eine äth. Lsg. des Rückstandes und 4. eine wss. Lsg. des Rückstandes erhalten. In 1. lassen sich durch fraktionierte Dest. Önanthol, eine S. (Heptansäure?) und die Verb. $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_3$ (s. u.) isolieren. Die Lsg. 2 enthält den Acetaldehyd. Die Lsg. 3 gibt neben Azelainsäure eine Verb. $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_3$ als dickes Öl vom Kp.₁₅ 209—215°, das in Ä. Br entfärbt, in A. fuchsinschweifige S. rötet und ammoniak. Ag-Lsg. reduziert. Sie enthält zwei Methoxylgruppen u. hat vielleicht die Zus.: $(\text{CH}_3 \cdot \text{O})_2\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}$. In der Lsg. 4 wird Oxalsäure nachgewiesen.

Triozonid des Urushiöldimethyläthers. Aus dem Dimethyläther in Chlf. bei 16-stdg. Einw. von ca. 6%_{ig} Ozon. Schwach gelblich gefärbtes Öl, explodiert ziemlich heftig in der Flamme. Die Spaltung dieses Ozonids verläuft wie die des Diozonids (vgl. Einleitung). Bei der Spaltung des Triozonids mittels Eg. wird die Ausbeute an Önanthol um ein geringes besser, die an Azelainsäure viel schlechter. — Der die Verb. $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_3$ enthaltende Rückstand gibt nach dem Entfernen der Azelainsäure beim Schm. mit KOH in geringer Menge Krystalle, die die Rk. der Protocatechusäure zeigen. — *Diacetylrushiol*, $\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{O}_4$. Beim Erhitzen von destillierter Urushinsäure mit Acetanhydrid. Dickes Öl, l. in A., Ä., Bzl.; wird durch KOH leicht verseift. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3664—73. 23/10. [1/10.] Kiel. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

Max Czerkis, *Über Cannabinol, die wirksame Substanz des Haschisch.* (Vgl. Vf., LIEBIGS Ann. 351. 467; C. 1907. I. 1274.) Das Cannabinol, $\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{O}_2$, enthält ein Hydroxyl, da es eine Acetylgruppe aufnimmt, und bei vorsichtiger Nitrierung erhält man ein *Trinitrocannabinol*, was wohl bei der Leichtigkeit der B. für die Ggw. von 3 Bzl.-Kernen sprechen dürfte. Bei stärkerer Einw. von HNO_3 erhält man eine *Substanz* $\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{N}_3\text{O}_{13}$, die als acetylierte Trinitrodicarbonsäure aufzufassen ist. Bei starker Oxydation mit HNO_3 wurde Buttersäure u. Oxalsäure, bei neueren Verss. mit KMnO_4 neben Buttersäure eine feste, saure Substanz erhalten, welche C-ärmer als Cannabinol ist, und der wahrscheinlich die Formel $\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}_8$ zukommt. Diese neue Substanz soll als Ausgangsstoff für weitere Konstitutionsermittlungen dienen. — Als Identitätsrkk. für das reine Cannabinol sind folgende anzuwenden: Die Lsg. in Eg. färbt sich langsam in der Kälte, rasch in der Hitze bei durchfallendem Lichte grün, im auffallenden rot. Etwas KOH erzeugt in einer alkoh. Lsg. eine intensiv rote Färbung, welche beim Ansäuern wieder verschwindet. Bei Drogen kann der Cannabinolgehalt durch einen Tiervers. bewiesen werden, wozu man am besten einen PAe.-Extrakt, ca. 1 g an Hund oder Katze, nicht aber Pflanzenfressern in Fleisch gewickelt, verfüttert, und das Eintreten des Rauschzustandes beobachtet. (Pharm. Post 42. 794—95. 1/10.; Apoth.-Ztg. 24. 742—43. 2/10.; Ztschr. Allg. Österr. Apoth.-Ver. 47. 458—59. 16/10. Vortrag v. d. 81. Vers. Deutscher Naturforscher u. Ärzte in Salzburg.) HEIDUSCHKA.

Louis E. Levi und **Earle V. Manuel**, *Rindenanalysen.* In Forts. früherer Unterss. (LEVI u. SIGEL, Collegium 1905. 128; C. 1905. I. 1716) sind weitere Rinden auf ihren Gehalt an l. Substanz (Gerbstoffe u. Nichtgerbstoffe) untersucht worden; die Ergebnisse werden angeführt mit der ausdrücklichen Bemerkung, daß viele dieser Materialien nicht genügend Gerbstoff enthalten, um praktische Verwertung finden zu können, daß diese Ergebnisse aber doch als Bereicherung der in dieser Beziehung noch vielfach mangelhaften Kenntnisse von Wert sind. („Hide

and Leather" Chicago 1909. 2/1.; Collegium 1909. 133—34. 10/4. [2/1.] Milwaukee
 Wis. PFISTER u. VOGEL Leather Comp)
 RÜHLE.

Emil Abderhalden, *Die Anwendung der „optischen Methode“ auf dem Gebiete der Immunitätsforschung.* Die Beobachtung des Drehungsvermögens eines Substrat-Fermentgemenges hat sich zur *Verfolgung der Wrkg. bestimmter Fermente*, z. B. der peptolytischen, während einer bestimmten Zeit als besonders wertvoll herausgestellt. Die Methode wird derartig ausgeführt, daß zunächst die Drehung eines Peptons oder Polypeptids oder einer Proteinlg. sofort nach Zusatz einer bestimmten Fermentlg. bestimmt wird, dann wird in bestimmten Zeitintervallen wieder abgelesen, um festzustellen, ob das Ferment wirksam ist und wie der Abbau erfolgt. Das Drehungsvermögen der Peptonlg. ändert sich bei Ggw. von peptolytischen Fermenten in bestimmter Weise. Von Wichtigkeit ist, daß die Peptone, die komplizierte Gemische darstellen, möglichst gleichartig erhalten werden, durch Einhaltung derselben Versuchsbedingungen bei der Darst. derselben. Wird normales *Blutserum* mit Seidenpepton im Polarisationsrohr zusammengebracht und auf 37° erwärmt, so zeigt sich keinerlei Einw. Bei Benutzung des Serums von Tieren, denen vorher Proteine, resp. Peptone eingespritzt worden waren, trat eine starke Drehungsänderung während der Beobachtungszeit auf. Durch Erhitzen solchen Serums auf 65° wird dasselbe inaktiviert. Vf. erklärt die Vorgänge durch die Annahme, daß die parenterale Zufuhr von Proteinen und ihren komplizierten Abbauprod. zur Abgabe von Fermenten an das Plasma führt, die imstande sind, die körperfremden Substanzen abzubauen, sie aus dem Kreislauf zu entfernen oder weiter nutzbar zu machen. Vf. gibt noch Ausblicke über die Anwendungsfähigkeit der *optischen Methode* zum Nachweis von *Infektionen*, Aufklärung des Wesens der *Eklampsie*, der Präcipitinbildung und der Anwendung der optischen Methode auf den verschiedensten Gebieten der Immunitätsforschung. (Mediz. Klinik 1909. 1—6. Sep. vom Vf.)
 BRAHM.

P. Giacosa und S. Dezani, *Untersuchungen über die Magensekretion.* Vf. stellten aus frischen Schweinemagenschleimhäuten durch Verreiben mit Seesand u. Auspressen unter hohem Druck Preßsäfte dar. Dieselben zeigen s. Rk. u. koagulieren beim Erwärmen. MILLONS Rk. und Biuretreaktion sind positiv. Die s. Rk. wird nicht durch HCl, sondern durch s. Phosphate bedingt. Der Gehalt an S. betrug im Mittel 0,073% auf HCl berechnet. D. betrug bei 15° 1,025. Der Preßsaft hinterließ beim Eindampfen 7,36% Rückstand, 1,23% Asche, 0,0228% Fe, 0,0973% Gesamt-P, 0,0489% mineralischen P und 0,0484% organischen P, von welchem 0,004% A. l. sind. Der Preßsaft zeigte beim Stehen im Reagensglase nach einigen Tagen Fäulnisbildung. Der Saft u. auch der Rückstand zeigen, nach der METTSchen Methode geprüft, keinerlei Verdauungsvermögen. Auch bei Zusatz von HCl bis zu einem Gehalte von 0,25% fiel die Probe negativ aus. Erst beim Verdünnen mit W. zeigte sich die verdauende Wrkg. Am stärksten war die Wrkg. bei einer Verdünnung 1:15 bis 1:20, bei größeren Verdünnungen nahm die verdauende Kraft wieder ab. Auf Zusatz von 2—3 Tropfen frischen Saftes zu 20 bis 25 cem Milch, trat bei 38° nach wenigen Minuten starke Koagulation auf. Eine Lsg. von Wittepepton (27% in 0,50%ig. HCl gel.) wird auf Zusatz von 4—5 Tropfen Magenpreßsaft nach 6 Stdn. bei 38° im Thermostaten vollständig gelatinisiert.

Ein 8 Tage aufbewahrter Saft zeigte Fäulniserscheinungen und noch deutlich verdauende Wrkg. Auch nach 14 und 22 Tagen zeigte er noch dieselbe Wrkg. Absol. A. fällt aus dem Preßsaft eine weiße Substanz, die getrocknet, beim Auflösen in HCl und W. dieselben Eigenschaften zeigte, wie frischer Saft. Nach Entfernung des Mucins aus dem Preßsaft durch verd. Essigsäure und Zusatz von

Glycerin erhält man eine sehr stark aktive Lsg., die nach Neutralisation mit $\frac{1}{10}$ -n. Na_2CO_3 die Wrkg. sehr lange behält. Die verdauende Wrkg. wird auch durch Verdünnen mit schwacher HCl gesteigert. Die koagulierende Wrkg. gegenüber der Milch ist nach 2 Monaten verschwunden. Durch Zusatz von absol. A. zu der Glycerinlg. fällt ein weißer Nd., der nach dem Zentrifugieren und Trocknen ein weißes Pulver darstellt. Dasselbe ist in W. wenig l., ll. dagegen in W. unter Zusatz von 0,25% HCl. Die klare Lsg. gerinnt beim Erwärmen und wird durch A. und Schwermetallsalzlsgg. gefällt. Eine 1%ig. Lsg. zeigt stark verdauende Wrkg. Das Pulver zeigt einen Aschegehalt von 1,95% der aus P, Fe, Sulfaten und Chloriden besteht. Der N-Gehalt der aktiven Substanz wurde zu 11,65—11,82% gefunden. Durch Füllen einer Lsg. des Enzympulvers in 0,25%ig. HCl durch $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ und nachfolgendes Dialysieren konnte eine P-freie Substanz von gleicher verdauender Wrkg. erhalten werden. (Atti della Reale Accademia delle Scienze. Turin. Lab. di Mat. Med. e Jatrochim. Univ. 44. 3—16. 4/4. Sep. vom Vf.) BRAHM.

Ef시오 Mameli und Aldo Patta, *Die pharmakologische Wirkung der p-Jodphenylarsinsäure und des Jodids der p-jodphenylarsenigen Säure*. Im Anschluß an eine vorläufige Mitteilung (Giorn. Farm. Chim. 58. 97—99; C. 1909. I. 1091) teilen Vf. die Resultate ihrer pharmakologischen Unterss. mit der p-Jodphenylarsinsäure und den Jodid der p-jodphenylarsenigen Säure mit. Die S. kam in Form des Na-Salzes, das Jodid in Glycerin gel. zur Anwendung. Beide Verb. verhalten sich im tierischen Organismus ähnlich. Kaninchen vertragen längere Zeit tägliche Dosen von 0,03 der Säure und 0,02 des Jodids, Katzen vertragen nur weniger, Hunde noch weniger. Dosen von 0,03 g rufen schon Vergiftungserscheinungen hervor. Höhere Dosen rufen Albuminurie hervor. Die letale Dose für Hunde ist 0,20 g, für Kaninchen 0,15—0,20 g. Nach subcutanen Gaben der Säure findet sich schon nach 3 Stdn. Jod im Harn, das Jodid findet sich erst nach 6—7 Stdn. im Harn. Auch über den Einfluß der beiden Jodpräparate auf den Stoffwechsel und den Blutdruck finden sich Angaben. (Boll. Chim. Farm. 48. 717—20. Oktober. [Mai] Pavia. Univ. Inst. f. allgem. Chem. und Pharmakol. Inst.) BRAHM.

Gärungschemie und Bakteriologie.

J. Makrinow, *Magnesia-Gipsplatten und Magnesiaplatten mit organischer Substanz als sehr geeignetes festes Substrat für die Kultur der Nitrifikationsorganismen*. Vf. benutzte als festes Substrat Magnesiaplatten nach PEROTTI (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 14. 228; C. 1905. I. 1422) und Gips-Magnesiaplatten nach OMELIANSKI (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 5. 652; C. 99. II. 725) in etwas abgeänderter Zus.; als organischer Zusatz diente humusreicher Boden, ein Bodenauszug und schließlich ein Extrakt aus trockenen, ein wenig in Fäulnis übergegangenen Blättern. Das feste Substrat wird aus 300 g Gips, 30 g MgCO_3 und 3 g MgNH_4PO_4 bereitet; die Magnesiaplatten stellt man aus MgCO_3 und 0,2% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ her. Auf Grund seiner Verss. kommt Vf. zu dem Schlusse, daß organische Substanzen in Gestalt eines Auszuges aus Boden oder aus trockenen, etwas in Fäulnis übergegangenen Blättern und schließlich sogar humusreicher Boden selbst einen günstigen Einfluß auf das Wachstum des Nitritbildners auf festem Substrat ausüben, wogegen sie offenbar einen hemmenden Einfluß in flüssigem Medium beobachten ließen. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 24. 415—23. 8/9. Moskau.) PROSKAUER.

Eduard Buchner und Hugo Haehn, *Über das Spiel der Enzyme im Hefepreßsaft*. Die Regenerierbarkeit ausgegorenen Preßsaftes ist keine dauernde

vgl. BUCHNER, DUCHAČEK, Biochem. Ztschr. 15. 228; C. 1909. I. 778); nach vier-tägiger Gärung bleibt häufig auf Zusatz von Kochsaft die Gasentw. aus. Preß-saft, der durch Lagern ohne Zuckerszusatz unwirksam geworden ist, kann ebensogut durch Kochsaft regeneriert werden, wie nach Zuckerzugabe ausgegorener Preßsaft, nur muß der Kochsaftzusatz viel früher erfolgen. Die in den ersten Tagen ein-tretende Vernichtung der Gärungsenzyme des Hefepreßsaftes hat also mit dem Gärungsvorgang selbst nichts zu tun; die Zerstörung spielt sich ebenso ab, auch wenn kein Zucker zugesetzt wird, nur ist das Tempo bei Abwesenheit von Zucker ein rascheres, da enzymatische Vorgänge in konzentrierten Zuckerlösungen langsamer verlaufen. Glycerinzusätze wirken ebenfalls in hohem Maße konservierend auf die Gärkraft des Saftes, besonders bei Ggw. von Kochsaft; analog verhält sich ein Zusatz von Dinatriumphosphat (5%). Kaliumcarbonat (2,5%) schützt einer-seits die Zymase, so daß die Regenerierbarkeit der damit gelagerten Preßsäfte aus-gezeichnet ist, zerstört aber sehr rasch das Koenzym, so daß der damit ge-lagerte Saft häufig ohne Kochsaftzusatz keine Gärwirkung mehr besitzt. Durch diese Beobachtung erklärt sich die früher gefundene Tatsache, daß geringe Kalium-carbonatzusätze in gärendem Preßsaft eine sehr starke Angärung zur Folge haben, wogegen die Gesamtleistung keine höhere ist als ohne Zusatz.

Die Anwesenheit von Koenzym schützt die Zymase vor der Vernichtung durch andere Enzyme des Preßsaftes; durch wiederholten Zusatz von Kochsaft zu (ohne Zucker) lagerndem Preßsaft kann man letzteren tagelang bei sehr starker Wrkg. erhalten. Man muß sich vorstellen, daß eine Bindung zwischen Koenzym und Zymase eintritt, welche die letztere bewahrt. — Vergleichende Verss. mit *Trypsinase* und mit einer *Lipase*emulsion aus Bicinussamen weisen darauf hin, daß weniger proteolytische, als vielmehr lipolytische Enzyme das Koenzym im Hefepreßsaft zer-stören, während die Zymase wahrscheinlich durch erstere vernichtet wird. Koch-saft verliert durch dreitägiges Lagern mit Kaliumcarbonat (2,5%) bei 35° seine regenerierende Wrkg. auf ausgegorenen Preßsaft u. wird auch schon durch wieder-holtes Aufkochen deutlich geschädigt. Diese Ergebnisse sprechen für die Auf-fassung des Koenzyms als eines leicht verseifbaren organischen Phosphorsäureesters. (Biochem. Ztschr. 19. 191—218. 23/7. [3/6.] Berlin. Chem. Lab. d. Landwirtschaftl. Hochsch.)

MEISENHEIMER.

H. Will, *Beobachtungen an Hefenkonserven in 10%iger Rohrzuckerlösung*. Vf. berichtet über Verss. mit den Modellen von HOLM zur Aufbewahrung von Hefen-konserven im Vergleich mit den HANSENSchen, bezw. JÖRGENSENSchen Kölbchen. Die letzteren sind geeignet, die Verdunstung der Rohrzuckerlag. der Hefenkonserven ganz wesentlich zu verlangsamen; namentlich gilt dies für das geprüfte Modell II. Allerdings ist damit noch nicht in allen Fällen auch eine längere Lebensdauer der Hefenkonserven gewährleistet, da Vf., in Übereinstimmung mit HANSEN, fand, daß die Lebensdauer in der 10%ig. Rohrzuckerlag. von der Art und Rasse der Hefe abhängig und daher verschieden ist. Außerdem gehen die Hefenzellen früher oder später durch Hunger zugrunde. Soweit nicht eine geringere Widerstandsfähigkeit der Hefen an sich in Frage kommt, enthalten Hefenkonserven in 10%ig. Rohr-zuckerlag. in der Regel selbst dann noch lebens- und entwicklungsfähige Zellen, wenn die Fl. bis auf einen geringen Rest verdunstet ist. Selbst eingetrocknete Konserven sollten nicht von vornherein verloren gegeben werden, da immer noch die Möglichkeit vorliegt, daß einzelne Zellen zu neuem Leben erweckt werden können. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 24. 405—15. 8/9. [Mai.] München. Wissensch. Stat. f. Brauerei.)

PROSKAUER.

A. Wolff, *Über einen Fall von nicht gerinnender, käsiger Milch und nicht reifen-dem, bitterem Quark*. Im Anschluß an seine frühere Mitteilung (Milchwirtschaftl.

Zentralblatt 5. 67; C. 1909. I. 931) beschreibt Vf. die morphologischen Eigenschaften einiger Mikroorganismen, welche aus der dort erwähnten nicht gerinnenden, käsigen Milch und nicht reifendem, bitterem Quark isoliert wurden. Außer *Bact. lactis acidi*, Colibakterien, verflüssigenden und nicht verflüssigenden Kokken mit koagulierenden und peptonisierenden Eigenschaften, alkalibildenden Kurzstäbchen fanden sich in der Milch auch bewegliche Kurzstäbchen, die zur *Proteus*-Gruppe gehören. Von diesen Mikroben hatten im vorliegenden Falle offenbar die alkalibildenden Kurzstäbchen u. die verflüssigenden Kokken, dann aber auch der *Proteus*-organismus, der der Milch eine alkal. Rk. verleiht, in der untersuchten Milch einer n. Säuerung entgegengegwirkt. Die Alkalibildner insbesondere hatten der Milch den seifigen Geschmack verliehen. Diese Organismen, in Verb. mit einem Oidium, das Milch fadenziehend macht u. der Säuerung entgegenwirkt, haben in der Milch das nicht feste, käsige, labartige Gerinnsel erzeugt. — Der Quark, der durch freiwillige Ausscheidung der 2 Tage lang gestandenen Milch erhalten war, hatte in ungepreßter Form einen süßlichen Geschmack; er war teigartig u. zähfädig. Neben anderen Organismen befanden sich darin 2 *Cladosporium*-pilze, welche Vf. näher beschreibt. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 24. 361—73. 8/9. Kiel. Bakter. Lab. d. Vers.Stat. f. Molkereiwes.)

PROSKAUER.

H. Kappen, *Versuche zur Züchtung cyanamidzersetzender Bakterien*. Vf. gelang es, durch Anhängungsvers. in Kalkstickstoff- und darauf in Cyanamidlgg. Bakterien zu züchten, die zur Zers. von Cyanamid unter bestimmten Verhältnissen befähigt sind. Eine verändernde Einw. von CO_2 auf Cyanamid in Nährlg. u. im Boden ließ sich nicht feststellen; ebensowenig wie CO_2 wirken organische SS., wie Essigsäure, Butter- und Milchsäure in Mengen, die bei Cyanamidumsetzungsvers. in Frage kommen, zerstörend auf das Cyanamid ein. Die zweifellos fördernde Wrkg. des Traubenzuckers auf die Umwandlung des Cyanamids in mit Bakterien oder Boden beimpften Lgg. kann daher nicht auf eine Zers. des Cyanamids durch die Vergärungsprodd. des Traubenzuckers zurückgeführt werden, sondern ist vielmehr als eine physiologische Beeinflussung der Bakterien aufzufassen.

Die Befähigung zur Zers. des Cyanamids scheint in besonderem Grade gewissen Pilzen zuzukommen; wobei das starke Reduktionsvermögen der Pilze möglicherweise eine Rolle spielt. Bei weiteren Unterss. über die Zers. des Kalkstickstoffs im Ackerboden muß daher der Tätigkeit von Pilzen notwendig mehr Beachtung geschenkt werden als bisher. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 24. 382—404. 8/9. Jena. Agrikulturchem. Abt. der landwirtsch. Vers.-Stat. a. d. Univ.)

PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Marsh Pitzman, *Über das desinfizierende Verhalten des Sublimats und Silbernitrats in eiweißhaltigen Flüssigkeiten*. HgCl_2 u. AgNO_3 binden sich bei Ggw. von gel. Eiweiß in einem bestimmten Mengenverhältnis. Das entstandene Quecksilberalbuminat besitzt keine entwicklungshemmende oder desinfizierende Wrkg. gegen die gewöhnlichen pyogenen Bakterien; das HgCl_2 muß in solchem Überschusse angewendet werden, daß die Fl. nach der Fällung des Eiweißes noch HgCl_2 gel. enthält, um eine desinfizierende Wrkg. herbeizuführen. Das Silberalbuminat besitzt eine schwach desinfizierende Wrkg. und stark entwicklungshemmende Kraft; viele Silberalbuminatpräparate enthalten einen Überschuß an Silbersalz, besitzen aber dann vor demselben Salze ohne Eiweißzusatz keinen Vorteil. (Hyg. Rdsch. 19. 693—99. 15/6. St. Louis, U. S. of A., Hygien. Inst. der Univ. Berlin.)

PROSKAUER.

Ernst Boehncke, *Die Desinfektion mit Formadolbriketts*. Dieselben werden in Meppel (Holland) fabriziert und kommen als dreieckige, gepreßte Briketts von stechendem Geruch nach Formaldehyd in den Handel, gepackt zu 10 Stück in Blechkästen zum Preise von 10 Mark. Für 10 cbm zu desinfizierenden Luftraum gelangt ein Brikett zur Verwendung; sie dürfen nicht brennen, sondern nur schwülen. Die erforderliche Feuchtigkeit soll nach den Prospekten durch Versperren von W. herbeigeführt werden. Nach einer Angabe des Fabrikanten soll ein Brikett 60 bis 65% Formaldehyd enthalten; Formadol wird als Prod. der Einw. von Jod oder einer Jodverb. auf CH_2O bezeichnet. Nach den Verss. des Vf. wird bei Ggw. von Wasserdampf mit den Formadolbriketts eine gute Desinfektion in Räumen erzielt, wenn die Menge der Briketts um das Doppelte der seitens des Fabrikanten angegebenen Zahl erhöht wird. Unter den gleichen Bedingungen gelingt auch die Kleiderschrankdesinfektion. (Hyg. Rdsch. 19. 773—79. 1/7. Berlin. Hygien. Inst. d. Univ.)
PROSKAUER.

E. Küster, *Desinfektionsversuche mit Morbucid, einem neuen Formaldehydseifenpräparat*. In Bestätigung der Versuche von SELIGMANN (Desinfektion I. 12; C. 1908. I. 968) erwies sich die keimtötende Kraft des Morbicids als eine hohe und der einer gleichprozentigen Formalinlg. mit dem dreifachen Formaldehydgehalt gleichwertig. Die Desinfektionskraft wird durch Erwärmen der Lsg. auf 40° noch beträchtlich gesteigert. Das Morbucid vereinigt in anwendbaren Konzentrationen (2—4%) die starke Desinfektionswrkg. des Formalins mit der geringen Ätzwrgk. u. dem angenehmen Geruch des Lysoforms, ist daher ein Ersatzmittel für beide und wegen seiner großen Entwicklungshemmung auch zur Wundbehandlung zu empfehlen. (Hygien. Rdsch. 19. 930—35. 15/8. Freiburg i. B. Hyg. Inst. d. Univ.)
PROSKAUER.

J. Sarthou, *Über die Gegenwart einer Anaeroxydase und einer Katalase in der Kuhmilch*. Vf. kann sich der Ansicht von BORDAS u. TOUPLAIN (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 1057; C. 1909. I. 2005) nicht anschließen, wonach die Katalasen u. Peroxydasen, welche die Färbung der Reagenzien u. die Zers. des H_2O_2 hervorrufen, aus Calciumcaseinat bestehen. Vf. erinnert daran, daß die Ggw. einer Anaeroxydase und einer Katalase in der Kuhmilch von mehreren Seiten bestätigt worden ist. Nach BOURQUELOT versteht man unter Anaeroxydase ein Enzym, welches erst in Ggw. von H_2O_2 das p-Phenylendiamin, Guajacol etc. färbt, unter Aeroxydase ein Enzym, welches diese Wrkg. bereits ohne Zusatz von H_2O_2 auslöst, unter Katalase oder Peroxydase ein Enzym, welches nicht imstande ist, diese Reagenzien in Ggw. von H_2O_2 zu oxydieren, sondern in Ggw. von H_2O_2 inaktiven O entwickelt. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 80. 350—51. 16/10.) DÜSTERBEHN.

W. Morres, *Die Bereitung von Jogurt (Yoghurt)*. Bedingung für die Herst. von gutem Jogurt ist die Verwendung einer einwandfreien Reinkultur des wirksamen Bac. bulgaricus und gut pasteurisierter Milch von 40 — 50° . Vf. verbreitet sich eingehend über die Herst. von Jogurt und die Erhaltung einer brauchbaren Reinkultur. (Vgl. FUHRMANN, Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 13. 598; C. 1907. II. 171.) (Milch-Ztg. 38. 497—98. 16/10. Friedland in Böhmen.) RÜHLE.

Constantino Gorini, *Die Erzeugung von Parmesankäse aus pasteurisierter Milch*. (Bericht auf dem IV. internationalen Kongresse für Milchwirtschaft zu Budapest am 6. bis 11/6. 1909.) Es gelang, aus schnell auf 65° erhitzter und einige Minuten auf dieser Temp. gehaltenen Milch im Molkereibetriebe Parmesankäse von guter Qualität zu erzeugen. Durch eine solche vorsichtig geleitete Pasteurisierung wird die Milch in ihren Eigenschaften nicht merklich verändert und ihre natürliche

Bakterienflora nicht vernichtet, sondern nur geschwächt, wodurch weiterhin Mängel der hygienischen Behandlung der Milch ausgeglichen werden, und die Aufgabe der eingepflichten Reinkulturen erleichtert wird. Verss. mit einer durch rasche Pasteurisierung bei 80° fast steril gemachten Milch schlugen fehl (vgl. Milchwirtschaftl. Zentralblatt 4. 241; C. 1908. II. 898). (Milch-Ztg. 38. 495—96. 16/10. Mailand. Bakteriolog. Lab. d. Hochschule f. Ackerbau.) RÜHLE.

P. Carles, *Die Phosphorverbindungen des Weines*. Die Prüfung einer Reihe von Weinen der Gironde auf ihren Gehalt an mineralischer und organischer Phosphorsäure, deren Ergebnis Vf. in mehreren Tabellen zusammengestellt hat, führte zu nachstehenden Schlußfolgerungen. — 1. Die Weine enthalten im allgemeinen sowohl mineralische, als auch organisch gebundene Phosphorsäure. — 2. Es ist mehr als zweifelhaft, daß die organisch gebundene Phosphorsäure sich im Wein in der Form von Lecithin vorfindet, vielmehr dürfte sie höchst wahrscheinlich als saures K- oder Ca-Glycerophosphat im Wein enthalten sein. — 3. Die organisch gebundene Phosphorsäure beträgt etwa den zehnten Teil der Gesamtphosphorsäure. — 4. In den Rotweinen der Gironde schwankt der Gehalt an mineralischer Phosphorsäure mit der Lage zwischen 0,590 und 0,235 g, derjenige an organisch gebundener Phosphorsäure zwischen 0,130 und 0,005 g pro l. — 5. In den Weißweinen der Gironde bewegen sich diese Werte zwischen 0,600 u. 0,190, bezw. 0,050 u. 0,000 g pro l. — 6. Das Maximum an mineralischer Phosphorsäure findet sich in den roten Palus- u. den weißen Sauternesweinen, dasjenige an organisch gebundener Phosphorsäure gleichfalls in den roten Palusweinen, aber in weit unregelmäßigeren Mengen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 5. 962—69. 20/9.—5/10.; Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucre et Dist. 27. 217—23.) DÜSTERBEHN.

B. Krimberg, *Bemerkung zum Aufsatz des Herrn R. Engeland über Bestandteile des Fleischextraktes*. (S. 736.) Vf. weist darauf hin, daß der einzige Unterschied zwischen der von ENGELAND ermittelten und der von ihm früher (Ztschr. f. physiol. Ch. 53. 516; C. 1908. I. 141) aufgestellten Strukturformel des Carnitins darin besteht, daß sich nach ENGELAND das Hydroxyl in α -, nach dem Vf. in β -Stellung zum Carboxyl befindet. — Wenn Vf. den von ENGELAND dargestellten Carnitinäthylester, den Vf. früher schon in Händen gehabt und für identisch mit dem Oblitin von KUTSCHER (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 10. 534; C. 1906. I. 152) gehalten hat, falsch gedeutet hat, so erklärt sich das nur dadurch, daß dieser für sein Oblitinplatinat eine falsche Elementarformel, $C_{18}H_{40}N_2O_6Cl_6Pt$, berechnet hat. Daß sich der Carnitinäthylester vom Oblitin durch sein Verhalten gegen Goldchlorid unterscheiden soll, hält Vf. für wenig wahrscheinlich; jedenfalls ist der vom Vf. erhaltene Körper, der Carnitinäthylester, mit dem Oblitin von KUTSCHER identisch, u. die Zus. des Platindoppelsalzes von letzterem muß deshalb durch die Formel $C_{18}H_{40}N_2O_6Cl_6Pt$ ausgedrückt werden. — Zum Schluß weist Vf. darauf hin, daß er die Frage nach der Identität von Novain und Carnitin schon früher (Ztschr. f. physiol. Ch. 55. 466; C. 1908. II. 81) im positiven Sinne gelöst hat. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3878—80. 23/10. [1/10.] Charkow. Mediz.-chem. Lab. der Univ.) BUSCH.

Pharmazeutische Chemie.

Erw. Richter, *Untersuchung von Geheimmitteln*. Ein Geheimmittel gegen Gallensteine in Pillenform bestand aus Aloe- und Rhabarberextrakt, welche Stoffe mit Hilfe von Süßholzextrakt u. pulverisierter Süßholzwurzel zu 0,18 g schweren Pillen geformt worden waren. — *Susol* ist ein von JULIUS NITSCH, Ratsapotheke in Ein-

beck, hergestelltes Mittel gegen Schweineseuche etc., ein olivgrünes Öl von unangenehmem Trangeruch und eigenartigem, zuletzt brennendem, kreosotartigem Geschmack, welches pro Flasche von 1 l Inhalt zu 10 Mark verkauft wird. Die Unters. ergab, daß das Susol wahrscheinlich ein Fischtran ist, dem Jod und ein phenolhaltiges Teeröl zugesetzt worden sind. Die Jodbest. ergab 0,18% freies und 0,49% gebundenes Jod. (Apoth.-Ztg. 24. 798—99. 23/10. Berlin. Pharm. Inst. d. Univ.)
DÜSTERBEHN.

André Lesure, *Sterilisation der Morphinchlorhydratlösungen*. (Vgl. Journ. Pharm. et Chim. [6] 27. 474; C. 1908. II. 435.) Vf. hat den Einfluß des Lichtes, der Hitze, der Alkalinität des Glases und des Luftsauerstoffs auf die Sterilisation der wss. Morphinchlorhydratlsgg. studiert und gefunden, daß die in der Regel bei den sterilisierten Lsgg. zu beobachtende Färbung u. Trübung auf einen Oxydationsvorgang zurückzuführen ist, an dem in erster Linie der Luftsauerstoff beteiligt ist. Die beste Arbeitsweise ist folgende. Handelt es sich um eine Sterilisation im Autoklaven und eine unbegrenzt lange Aufbewahrung der sterilisierten Lsg., so hat man möglichst vollständig die Luft aus der Fl. und dem Gefäß zu entfernen, andernfalls muß die Lsg. angesäuert werden. Im letzteren Fall bestimmt man unter Verwendung von Alizarinsulfosäure als Indicator die Alkalinität des Glases und setzt dann der Lsg. einen Überschuß von 8—10 cg HCl pro l zu. Handelt es sich um eine begrenzte Aufbewahrung, so genügt völlige Neutralität; man benutzt in diesem Falle neutrale Gläser (Serax, Jena, Köln), die zuvor mit 1% ig. HCl u. darauf mit dest. W. gewaschen werden, bereitet die Lsg. mit neutralem dest. W. und verwendet neutrales Filtriermaterial. Man sterilisiert die Lsg. schließlich in verschlossenen, möglichst völlig gefüllten Gefäßen 20 Min. im Autoklaven bei 120°. — In derselben Weise sind auch andere leicht oxydierbare Substanzen, wie Resorcin, Pyrogallol, Adrenalin etc., zu sterilisieren. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 30. 337—45. 16/10. Lab. von BOURQUELOT.)
DÜSTERBEHN.

Frederick B. Power und **Charles W. Moore**, *Chemische Untersuchung des Elateriums und die Natur des Elaterins*. Eine Probe englischen *Elateriums* enthielt 5,3% Feuchtigkeit und 6,7% Asche; bei der Behandlung der in W. suspendierten Droge mit Wasserdampf lösen sich ca. 6%, und zwar etwas Stärke, Zucker u. eine braune amorphe Substanz, die keine purgierende Wrkg. zeigt. Dem unl. Teil entziehen nacheinander sd. Chlf. und A. 57%. Die vereinigten Extrakte werden dann im Soxhlet mit PAe., Ä., Chlf. und A. behandelt. Hierbei löst PAe. eine geringe Menge Fett und Phytosterin. Der äth. Extrakt ist bei weitem der größte (ca. 73%); er zerfällt in einen in Ä. ll. kleineren Teil, aus dem neben harzigen Stoffen eine kleine Menge einer in Tafeln aus verd. A., F. 180—185°, krystallisierenden Substanz isoliert werden kann; der andere Teil ist die bisher als *Elaterin* (vgl. BERG, C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 566; C. 1909. I. 1239) bezeichnete Substanz. Diese ist aber nicht einheitlich, denn sie kann durch Fraktionierung aus A. in mindestens zwei anscheinend isomere Verbb. zerlegt werden. Die eine, F. ca. 230° (Zers.), bildet hexagonale Prismen, swl. in A., $[\alpha]_D = -52,9^\circ$ (0,1416 g in 20 ccm Chlf.) und ist physiologisch (H. H. DALE, P. P. LAIDLAW) völlig indifferent; die andere, in geringerer Menge vorhandene, bildet Tafeln aus A., F. 190—195°, ll. in A., $[\alpha]_D = +13,9^\circ$ (0,1200 g in 20 ccm Chlf.) und ist der Träger der physiologischen Wrkg. der Droge; es ist noch nicht sicher, ob die letztere Substanz schon völlig rein ist. Die geringen Mengen der von A. und Chlf. gel. Stoffe sind braune Harze. (Pharmaceutical Journ. [4] 29. 501—4. 23/10. The Wellcome Chemical Research Labb.)
FRANZ.

V. Harlay, *Verhütung der Inversion des Zuckers im Jodotanninsirup des Codex.* (Forts. von Journ. Pharm. et Chim. [6] 29. 159; G. 1909. I. 1109.) Das Auflösen des Zuckers in der Kälte verhindert, wie Vf. inzwischen festgestellt hat, die Inversion nicht, sondern verzögert sie nur. Dagegen gelingt es, die Inversion nahezu vollständig zu verhindern, wenn man der Jodotanninlag. des Codex etwas NaHCO_3 , und zwar 1 g auf 366 g Lag. zusetzt und darauf den Zucker löst. Letzteres kann in der Hitze erfolgen. Ein Überschuß an NaHCO_3 liefert einen dunkel gefärbten Sirup. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 30. 345—49. 16/10.) DÜSTERBEEN.

Agrikulturchemie.

P. Ehrenberg, *Zum Basenaustausch von Salzen sogen. schwacher Säuren im Boden.* Vf. zeigt, daß nach der vorhandenen Literatur die von ROHLAND (S. 1488) als ein durch kolloide Einww. bedingter Vorgang angesehene Adsorption bestimmter Ionen durch tonige (und humose) Böden einfacher und ungezwungener durch chemische Umsetzungen zu erklären ist. (Landw. Jahrb. 38. 857—61. 15/10. [Juni] Breslau.) MACH.

E. Blanck, *Der Einfluß des Kalkes auf die Wasserbewegung im Boden.* Die wesentlichsten Ergebnisse der Unterss. des Vfs. werden wie folgt zusammengefaßt: 1. Die Umwandlung von CaO in CaCO_3 erfolgt innerhalb der untersuchten Bodenschicht von 6 cm Tiefe bei unveränderter Lagerung nur sehr langsam, bei gestörter Lagerung jedoch weit schneller. — 2. CaCO_3 beeinflusste die Wasserbewegung im Versuchsboden (lehmgiger Sandboden) von unten nach oben fast garnicht, CaO verminderte die capillare Steigkraft des W. beträchtlich, und zwar proportional der angewandten Menge. — 3. Die Wasserkapazität des lufttrockenen und des feuchten Bodens wurde durch CaO erhöht, durch gemahlene Kalkstein verringert. CaCO_3 , als Präcipitat, beeinflusste lufttrockenen Boden nicht, erhöhte aber die Kapazität im feuchten Boden. — 4. CaO erhöhte die Wasserdurchlässigkeit, CaCO_3 nur die des feuchten Bodens, während die des lufttrockenen Bodens durch CaCO_3 vermindert wurde. — 5. CaO wurde unter den Versuchsbedingungen durch W. aus dem Boden ausgewaschen, CaCO_3 wurde nicht gel. — 6. Aus ungekalktem Boden tritt durch Verdunstung das W. am schnellsten und reichlichsten aus. Der mit CaO versetzte Boden enthielt am Ende der Verss. noch die größte Menge W., in der Mitte standen die mit CaCO_3 versetzten Böden. Dem Aussehen nach zeigten dagegen die gekalkten Böden am schnellsten die Austrocknung an. — 7. CaO verringerte die Hygroskopizität des Bodens mehr wie präcipitierter CaCO_3 . — 8. Die Ergebnisse der vorliegenden Verss. sind auf Böden anderer Art nicht übertragbar. (Landw. Jahrb. 38. 715—58. 15/10. Berlin. Agrik.-chem. Vers.-Stat.) MACH.

Edwin Blanck, *Ein Beitrag zur Kenntnis der Wirkung künstlicher Dünger auf die Durchlässigkeit des Bodens für Wasser.* Nach den vorliegenden Unterss. wurde durch Beigabe von Düngemitteln in einer Menge von 1% die Wasserdurchsickerung eines lehmigen Sandbodens mit rund 11% W. zum Teil verlangsamt (Salpeter), zum Teil beschleunigt; insbesondere durch Superphosphat und Ätzkalk. Bei Anwendung lufttrockenen Bodens mit 1% W. begünstigte nur der Ätzkalk die Durchsickerung, alle übrigen schränkten sie ein. Bei den Verss. mit lufttrockenem Boden zeigte sich die Aufnahmefähigkeit aller gedüngter Bodenproben für W. mit Ausnahme des mit CaO behandelten Bodens vermindert gegenüber dem ungedüngten Boden. Bei den feucht angewandten Bodenproben ließ der mit CaO gedüngte Boden stets die höchste, der mit Salpeter gedüngte immer die geringste Wasser-

aufnahmefähigkeit erkennen. Zur Erklärung dieser Erscheinungen sollen weitere Unterss. angestellt werden. (Landw. Jahrb. 38. 863—69. 15/10. Berlin. Agrik.-chem. Vers.-Stat.) MACH.

Hittcher, Kälberfütterungsversuche. I. Vergleichende Fütterungsverss. mit *Magermilch*, welcher teils *Stärke*, teils durch *Diastasolin* verzuckerte Stärke zugesetzt wurde, haben bei 14 Tieren, die 15 Wochen hindurch ihrem Körpergewicht entsprechend gefüttert wurden, zu dem Ergebnis geführt, daß durch die außerhalb des Tierkörpers mit Diastasolin bewerkstelligte Verzuckerung eine Verbesserung der Ausnutzung der Stärke nicht herbeigeführt wird. Der Wert des Diastasolin-zusatzes besteht mehr darin, daß durch die Verzuckerung eine den Kälbern besser mundende Nahrung gewonnen wird. Die Kosten der Aufzucht werden durch Verwendung von Stärkemagermilch an Stelle von Milch wesentlich erniedrigt.

II. Bei 10-wöchentlichen Fütterungsverss. mit *roher* und *gekochter Milch*, welche mit geschabter *Kreide* (4 g auf 1 l) versetzt wurde, hat sich der Hauptsache nach ergeben, daß durch den Kreidezusatz die zur Erzeugung von 1 kg Körpersubstanz erforderliche Milchmenge im Vergleich zu früheren Verss. mit Beigabe anderer Salze (s. PRYLEWSKI: Milchwirtschaftl. Zentralblatt 3. 81; C. 1907. II. 1214) nicht herabgesetzt wird; bei gekochter Milch war das Resultat noch ungünstiger als bei roher. Zu berücksichtigen ist jedoch, daß die Fütterung sehr reichlich bemessen war. Die tägliche Gewichtszunahme war daher auch als befriedigend zu bezeichnen. (Landw. Jahrb. 38. 871—950. 15/10. Kleinhof-Tapiau. Vers.-Stat. u. Lehranst. f. Molkereiwesen.) MACH.

Mineralogische und geologische Chemie.

Paul Ganbert, Über den Pseudopolychroismus der Sphärolithe. Farblose Krystalle von fibrösem oder lamellarem Aufbau zeigen bisweilen bei Betrachtung mit dem Dichroskop zwei Bilder von verschiedener Intensität, die sich mit der Orientierung des Krystalls ändern und Pleochroismus vortäuschen. Vf. gelangt zu dem Resultat, daß bei diesem Pseudopleochroismus das Maximum der Absorption des Lichtes bei aus nur einer Substanz aufgebauten Sphärolithen in der zum Hauptschnitt des Nicols senkrechten Richtung stattfindet, während bei aus zwei sich nicht innig mischenden Substanzen bestehenden Sphärolithen jenes Maximum sich senkrecht zu dem eben geschilderten zeigen kann. Dabei aber ist die Absorption nicht anomal, sondern ist abhängig von dem Einfluß senkrecht zum Nicolhauptschnitt angeordneter Lagen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 456—58. [30/8*].) ETZOLD.

T. V. Barker, Beziehungen zwischen Parallelverwachsungen von Krystallen und isomorpher Mischbarkeit und ersterer zur Frage des Isomorphismus. Da die Mischungsfähigkeit isomorpher Substanzen und die B. von Parallelverwachsungen durch den gleichen Faktor (nahe Übereinstimmung der Molekularvolumina) vielfach begünstigt wird, wurden Verss. angestellt, um nachzuweisen, ob diese beiden Eigenschaften absolut Hand in Hand gehen. Diese Verss. erstreckten sich auf die Sulfate von K, Rb, Tl, NH₄ und Cs, sowie auf die Chromate von K, Rb und Cs, die rhombisch und isomorph sind. Zunächst wurde folgendes festgestellt: *Rubidiumchromat* hat 0,5666 : 1 : 0,749, ist nach der Basis spaltbar, hat D. 3,518 und 100 Tle. W. lösen bei 17,6° 73,24 Tle. von ihm; *Caesiumchromat* hat 0,564 : 1 : 0,7577, ist nach (010) vollkommen, nach der Basis unvollkommen spaltbar, hat D. 4,237 und 100 Tle. W. lösen bei 13° 71,35 Tle. von ihm. Bei den Verss. wurden auf frische Spaltungsstücke oder Krystalle des einen Salzes Tropfen der Lsg. eines anderen gebracht.

Die erhaltenen Resultate stimmen mit früheren Beobachtungen über Parallelverwachsungen überein. So sind z. B. K- und Cs-Sulfat die einzigen Glieder der Sulfatreihe, die keine Parallelverwachsungen liefern, wie nach der großen Verschiedenheit des Molekularvolumens zu erwarten war. Ein direkter Zusammenhang zwischen der B. von Parallelverwachsungen und von Mischkrystallen besteht nicht und die Mischkrystalle isomorpher Substanzen sind jedenfalls nicht als Parallelverwachsungen im gewöhnlichen Sinne anzusehen. — Die Ursache des Isomorphismus ist unzweifelhaft in einer Ähnlichkeit der Krystallstruktur zu suchen. Ähnlichkeit der Struktur bedingt Ähnlichkeit der physikalischen Eigenschaften, durch Beobachtung der letzteren kann erstere bestimmt werden. Die bei Best. der Krystallstruktur in Betracht kommenden Haupteigenschaften sind: Kohäsion (Spaltbarkeit und Elastizitätsverhältnisse), B. von Parallelverwachsungen und von Mischkrystallen. Tritt irgend eine Art von gesetzmäßiger Verwachsung zweier krystallisierender Substanzen ein, so liegt unbedingt eine gewisse Ähnlichkeit der Struktur vor. Tritt die Verwachsung in der Weise ein, daß einer jeden Linie und Ebene der einen Struktur eine solche der anderen entspricht, so sind die ganzen Strukturen ähnlich, d. h. die Substanzen sind isostrukturell. Solche absolute Ähnlichkeit der Strukturen muß bei den Parallelverwachsungen bildenden Substanzen angenommen werden. (Min. Mag. 15. 42—53; N. Jahrb. f. Mineral. 1909. I. 324—26. 17/8. Ref. Busz.) ETZOLD.

V. Rosicky, *Krystallographische Mitteilungen*. Goethit von Ptibram. Dünne Säulen, an denen 0,92413 : 1 : 0,60512 gemessen wurde. (Abh. der böhm. Akad. 1908. Nr. 28; N. Jahrb. f. Mineral. 1909. I. 339. 17/8. Ref. SLAVIK.) ETZOLD.

V. Rosicky, *Krystallographische Mitteilungen*. „Barytocölestin“ von Imfeld im Binnental. Wie andere fand auch Vf., daß NEMINARS Angaben gänzlich falsch sind, das Mineral vielmehr ein typischer Baryt mit 58,54 Ba, 0,16 Ca, 41,22 SO₄ u. Spuren von Fe u. Al ist. Das Achsenverhältnis ergab sich zu 0,8165 : 1 : 1,3103, aus einer Zusammenstellung aller gemessenen Baryte u. Cölestine folgt, daß namhaftere isomorphe Beimischungen äußerst selten sind und einen minimalen Einfluß auf die krystallographischen Konstanten ausüben. (Abh. d. böhm. Akad. 1908. Nr. 28; N. Jahrb. f. Mineral. 1909. I. 346—47. 17/8. Ref. SLAVIK.) ETZOLD.

W. Ssokolow, *Über die Veränderung der Quarzsubstanz unter dem Einflusse hoher Temperaturen*. Es wurde untersucht, ob in feuerfesten Dinassteinen bei der hohen Brandtemperatur (nicht unter 900°) der Quarz in Tridymit übergegangen ist. Die Schiffe lassen erkennen, daß sich beim Brennen dieser Steine der Quarz zunächst in eine amorphe M. umwandelt, dann zu kleinen leistenförmigen Kryställchen umkrystallisiert, die an Zahl u. Größe (bis 0,3 mm) allmählich zunehmen und schließlich den ganzen Quarz ersetzen. Es sind teils einfache Individuen, teils Zwillinge mit gerader oder nahezu gerader Auslöschung, sehr geringer Doppelbrechung und monokliner Syngonie. Wegen des großen optischen Achsenwinkels ($2V = +72^\circ$) können die Kryställchen nicht zum Tridymit gehören; sie werden für *Asmanit* gehalten, dessen Identität mit dem Tridymit Vf. nicht für erwiesen erachtet. (Verh. Miner. Ges. St. Petersburg 44. 473—82; N. Jahrb. f. Mineral. 1909. II. 14. 24. 9. Ref. DOSS.) ETZOLD.

Chase Palmer, *Arizonit, ein Metatitanat von Eisenoxyd*. Das Mineral wurde mit Gadolinit in einem Pegmatitgang unweit Hackberry, Arizona, gefunden. Der Gadolinit hatte D. 4,23 und enthält 24,41 SiO₂, 36,86 Yttererden, 11,50 Cererden, 11,50 BeO, 11,56 FeO. Der Arizonit ähnelt äußerlich dem Gadolinit sehr, färbt

sich aber bei der Verwitterung heller grau und bietet nicht die glasartigen Bruchflächen dar. Nach WRIGHT ist er wahrscheinlich monoklin mit $1,88 : 1 : 2,37$ und $\beta = 125^\circ$. Nur dünnste Splitter sind tiefrot durchscheinend. Auch das frischeste Material enthält etwa 4% Einschlüsse, deren optische Eigenschaften auf Anatas hindeuten, u. bei der Verwitterung geht nach u. nach die ganze Substanz in ein Netzwerk von Anatasaggregaten über, wobei gleichzeitig die tief stahlgraue Farbe sich in Braungelb umwandelt. Durch h. konz. H_2SO_4 wird der Arizonit völlig zersetzt, im Rückstand ist dann Kieselsäure u. Titanoxyd enthalten. Nach der Analyse kommt dem Metatitanat von Eisenoxyd die Formel: $Fe_2O_3 \cdot 3TiO_2$ oder $Fe_2Ti_3O_9$ zu. Spaltbarkeit fehlt, der Bruch ist flachmuschelig, die Härte 5—6, D. 4,25. Am Schluß vergleicht Vf. den Arizonit mit dem von RAMELSBERG beschriebenen Iserin, der ein Gemisch von 60% Ilmenit mit 40% Arizonit zu sein scheint, u. mit dem von MACKINTOSH beschriebenen brasilianischen Titaneisensand (Amer. Journ. Science, SILLIMAN 29. 342. 1885), der vielleicht unreiner Arizonit war:

FeO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	H ₂ O (unter 110°)	H ₂ O (über 110°)	TiO ₂ (unl.)	SiO ₂ (unl.)
0,70	38,38	58,26	0,18	1,02	0,56	1,02

(Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 28. 353—56. Okt. U. St. Geological Survey.)
ETZOLD.

Ferruccio Zambonini, *Einige am Vesuv noch nicht beobachtete Mineralien*. In Fumarolen mit H_2S und viel W. im Atrio del Cavallo entstehen neben Gips folgende Mineralien: *Alunogen* (*Keramohalit*) als weiße, faserige u. seidenglänzende oder schuppige u. perlmutterglänzende Aggregate mit schwacher negativer Doppelbrechung. — *Kalialaun* als weiße, krystallinische, isotrope Aggregate mit D. 1,742 u. 45,42% H_2O . — *Metavoltin* bildet auf und im Alunogen in h. W. swl. dünne, hellgelbe Krusten. (Rend. d. R. Accad. d. Sc. fis. e mat. di Napoli 1908. 4 Seiten; N. Jahrb. f. Mineral. 1909. I. 349—50. 17/8. Ref. BAUER.)
ETZOLD.

Ferruccio Zambonini, *Über den Dysanalyt des Monte Somma*. In Kalk eingewachsene, eisengraue bis schwarze Körner u. Würfelchen mit unvollkommener kubischer Spaltbarkeit. Härte 5, D. etwas kleiner als beim Rutil. Nach der qualitativen Unters. ein Titanoniobat von Ca u. Fe, also Dysanalyt, der in dem Kalk von Glimmer u. Forsterit begleitet wird. (Rendic. della R. Accad. d. Sc. fis. e mat. di Napoli 1908. 2 Seiten; N. Jahrb. f. Mineral. 1909. I. 345. 17/8. Ref. BAUER.)
ETZOLD.

H. Baumhauer, *Über die Winkelverhältnisse des Benitoits*. Vf. erhielt an kleinen Krystallen scharfe Reflexe, gibt eine Anzahl von Winkelmessungen und berechnet daraus $a : c = 1 : 0,73515$ (vgl. HLAWATSCH S. 56 u. PALACHE S. 857). (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1909. 592—94. 1/10. Freiburg, Schweiz.)
ETZOLD.

G. Klemm, *Beobachtungen über die genetischen Beziehungen der Odenwälder Gabbros und Diorite*. Während CHELIUS die Meinung vertrat, der Diorit sei aus dem Gabbro durch später aufgedrungene Granite erzeugt worden, sei also ein exogenes kontaktmetamorphes Randgestein, sagt Vf. „nicht da, wo Granit mit dem Gabbro in Kontakt tritt, geht dieser in Diorit über, sondern da, wo der Gabbro die alten Schiefergesteine berührt. Der Diorit ist also ein endogenes Kontaktprod. des Gabbros.“ (Notizblatt d. Ver. f. Erdkunde u. d. Großh. geol. Landesanstalt, Darmstadt 27. 4—26; N. Jahrb. f. Mineral. 1909. I. 375—76. 17/8. Ref. HINTZE.)
ETZOLD.

E. Düll, *Über die Eklogite des Münchberger Gneisgebietes*. Aus der Arbeit sei die Analyse des blaßrötlichen *Granats* aus dem Eklogit vom RANKSCHEN Steinbruch bei Silberbach wiedergegeben.

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	CaO	MgO	Summe
39,99	24,75	2,55	12,65	Sp.	7,71	12,54	100,19

(Geogn. Jahresshefte. Bayern. 15. 65—156; N. Jahrb. f. Mineral. 1909. I. 377—78. 17/8. Ref. WILCKENS.)

ETZOLD.

C. F. Hogley, *Das Vorkommen der schwereren Gase der Heliumgruppe in Mineralien.* Die Angaben verschiedener Forscher über das Vorkommen von Argon in dem Mineral *Malacon* weichen voneinander ab, wahrscheinlich, weil es sehr schwierig ist, das Eindringen von Luft während der Unters. völlig auszuschließen. Das vom Vf. angewendete Verf. ist dadurch charakterisiert, daß die vom Mineral beim Erhitzen abgegebenen Gase in dem zur Spektralunters. dienenden Vakuumrohr selbst absorbiert werden, so daß also die Überführung des Gases aus einem Gefäß in das andere vermieden wird. Wasserstoff wurde durch Kupferoxyd oxydiert, das entstehende W. durch Phosphorsäureanhydrid absorbiert. Alle übrigen Gase, mit Ausnahme der Edelgase, werden durch die aus der Natrium-Kaliumlegierung bestehenden Elektroden absorbiert. Nach Beendigung der Absorption ergab die Röhre ein glänzendes Heliumspektrum, aber keine Argonlinien. Der Zusatz der Argonmenge, die in 0,1 ccm Luft enthalten ist, ergab deutlich das Argonspektrum neben dem Heliumspektrum. Die im Malacon vorhandene Menge Argon beträgt jedenfalls weniger als 1% des vorhandenen Heliums. — Auch die Unters. des *Fergusonits* auf *Krypton* ergab kein positives Resultat. Bei diesem Vers. wurden alle von dem Mineral beim Erhitzen abgegebenen Gase durch mittels fl. Luft gekühlter Kohle, mit Ausnahme des Heliums, absorbiert, und dieses weggepumpt. Nach dem Erwärmen der Kohle wurden alle Gase, mit Ausnahme der Edelgase, absorbiert. Dann wurde nur das Argonspektrum beobachtet. Die geringe Menge dieses Gases kann auf das Eindringen von etwas Luft zurückgeführt werden. Wenn *Krypton* im *Fergusonit* enthalten ist, so beträgt seine Menge weniger als den millionten Teil der Heliummenge. (Philos. Magazine [6] 18. 672 bis 677. Oktober.)

SACKUR.

J. W. Waters, *Radioaktive Mineralien in gewöhnlichen Gesteinen.* Nach den Unterss. von RUTHERFORD u. STRUTT kann man aus der Radioaktivität das Alter der Mineralien berechnen. Der Vf. hat zur weiteren Klärung dieser Frage Verss. darüber angestellt, welche Bestandteile von Mineralien die stärkste Radioaktivität besitzen. Die Unters. erstreckte sich auf einen roten Cornwall-Granit, dessen Gehalt an Kaolin und Glimmer in einer Porzellanfabrik entfernt war, und auf einen Gneis von den Inneren Hebriden. Die Mineralien wurden gepulvert und durch Schlämmen in Bromoform in leichtere und schwerere Bestandteile geteilt. Dann wurden mit schwachen u. starken Magneten die stark magnetischen u. die schwach magnetischen abgesondert. Es ergab sich für den Granit, daß die Hauptaktivität sich in einem schweren, schwach magnetischen Gestein befindet, das nach der spektroskopischen Unters. Titan enthält und daher wahrscheinlich als Rutil oder Anatas anzusehen ist. Im Gneis ist der Sitz der stärksten Aktivität ein sehr schweres, nicht magnetisches, zirkonhaltiges Gestein. (Philos. Magazine [6] 18. 677 bis 679. Oktober.)

SACKUR.

W. J. Mead, *Wiederverteilung der Elemente in den sedimentären Gesteinen.* Vf. geht davon aus, daß die Zerstörung eruptiver Gesteine und krystalliner Schiefer mechanische Sedimente (Tonschiefer u. Sandstein), chemische Sedimente (besonders Kalk, Material zur Zementierung der mechanischen Sedimente u. zur Aderbildung), sowie das Salz der Ozeane und endlich tonige und erdige Verwitterungsrückstände liefert. Da man Tonschiefer, Sandstein und Kalk quantitativ in den Vordergrund

zu stellen hat, so kann man aus den Durchschnittsanalysen dieser Gesteine und derjenigen der krystallinen Gesteine berechnen, wieviel Gewichtsprocente der gesamten Sedimentgesteine auf jedes der 3 obigen Sedimente entfallen. Eine graphische, die Kieselsäuremengen benutzende Methode liefert 80% Tonschiefer, 11% Sandstein und 9% Kalk.

Wenn man den Gehalt an CO_2 , H_2O etc., als nicht zum ursprünglichen Gestein gehörend, eliminiert, so erhält man (CLARKE'S Zusammenstellung entnommen) die Durchschnittsanalysen 1. für das ursprüngliche krystalline Gestein, 2. den Tonschiefer, 3. den Sandstein, 4. den Kalk. Aus dem Verhältnis 80 : 11 : 9 berechnen sich für das ursprüngliche krystalline Gestein die Werte 5.:

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O
1.	61,60	15,47	2,66	3,51	4,18	4,93	3,50	3,02
2.	63,90	16,96	4,41	2,70	2,69	3,42	1,44	3,56
3.	85,72	5,63	1,29	0,60	0,89	3,45	0,64	1,29
4.	15,94	2,12	1,07	—	10,25	68,75	0,55	0,74
5.	63,64	14,71	4,46 ¹⁾		2,90	7,34	1,29	3,12.

¹⁾ Angabe für Fe.

(Journ. of. Geol. 15. 238—56; N. Jahrb. f. Mineral. 1909. II. 62—63. 24/9. Ref. JOHNSEN.) ETZOLD.

E. Steidtmann, *Vergleich der Veränderung von Gesteinen durch Verwitterung und durch heiße Lösungen*. Vf. vergleicht die Veränderungen saurer Eruptivgesteine durch Verwitterung und durch Thermalwirkung. Bei Verwitterung sind die Veränderungen sehr gleichmäßig. Zufuhr von Substanz fand, abgesehen von W., CO_2 und O, nicht statt. Die Veränderungen durch h. Quellen sind dagegen sehr ungleichmäßig, Material wurde hier zu- und weggeführt, die Prozesse laufen vor allem auf Verkieselung u. Sericitisierung hinaus. Die Endprodd. der Verwitterung sind vorwiegend Carbonate, Hydrate und Oxyde. Bei der Verwitterung wurde weggeführt: Kalk, Magnesium, Natrium, Kalium, Kieselsäure u. Eisen; beim Quellmetamorphismus ging vor allem Natrium verloren, dann Kalk, Magnesium, Eisen und Aluminium. Kalium, Kieselsäure und Sulfide sind angereichert. (Econ. Geol. 3. 381—409; N. Jahrb. f. Mineral. 1909. II. 60. 24/9. Ref. STUTZER.) ETZOLD.

B. Poljenow, *Über die Bildung von Chlornatriumhydrat in der Kempendjaiskischen Salzquelle im Jakutskischen Gebiete*. DRAWERT beobachtete in der Salzquelle ein aus 55,4% NaCl u. 44,6% H_2O bestehendes, prachtvolle stalaktitische Krystallgruppen bildendes Chlornatriumhydrat, welches sich jedoch nur 6 Monate im Jahre hält, da es bereits bei 5° in seinem Krystallisationswasser schm. Die Säulen und Tafeln besitzen Glasglanz, unvollständige Spaltbarkeit, Härte ca. 2 und D^{11} 1,6. (Sitz.-Ber. d. Naturf. Ges. b. d. Univ. Kasan 1909. 9 SS.; N. Jahrb. f. Mineral. 1909. II. 12—13. 24/9. Ref. DOSS.) ETZOLD.

J. Šterba, *Studium der Radioaktivität der Niederschläge von den Teplitz-Schönauer Quellen*. Baryt vom Schlangenbad zeigte sich im ELSTER-GEITEL'Schen Apparat schwach radioaktiv: 125 g bedingten eine Abnahme von 10,5 Volt nach 27-stäg. Einw., die photographische Unters. ergab ein negatives Resultat. Der Nd. derselben Quelle, welcher Cu, Fe, Mn, Al, Ca, Ba, Mg, K, Na, CO_2 , SiO_2 u. H_3PO_4 enthält, ist starker radioaktiv als der Baryt, aber schwächer als der Nd. der analog zusammengesetzten Steinbadquelle. (Anzeiger d. IV. Kongresses böhm. Naturf. u. Ärzte. Prag 1908. 443—44; N. Jahrb. f. Mineral. 1909. I. 347. 17/8. Ref. SLAVIK.) ETZOLD.

O. C. Farrington, *Vergleich und Klassifikation der Meteoreisenanalysen*. Vf. kommt zu dem Resultat, daß die Lamellen eines Meteoreisens umso feiner sind, je höher der Nickelgehalt ist, und gibt dazu eine Tabelle. Als durchschnittliche Zus. der Meteoreisen kann für die wichtigsten Metalle folgende angenommen werden: 90 Fe, 9 Ni, 0,9 Co, 0,02 Cu, so daß also Menge und At.-Gew. im umgekehrten Verhältnis stehen. (Field Columbian Museum. Pub. 120. Geol. Ser. 3. Nr. 5. 59 bis 110; N. Jahrb. f. Mineral. 1909. I. 353—54. 17/8. Ref. v. WOLFF.) ETZOLD.

G. P. Merrill und W. Tassin, *Beiträge zur Kenntnis der Canyon Diablo-Meteoriten*. Zusammen mit Meteoreisenstücken finden sich auf der Ebene in der Nähe der eigenartigen kraterförmigen Vertiefung von Canyon Diablo: 1. Knollige, schalig-kugelige Massen, „shale balls“, aus oxydiertem, meteorischem Material, bis 50 Pfund schwer. Diese Eisenoxydkugeln haben auf der Oberfläche Bruchstücke von Sand- u. Kalkstein verkittet, und ihr Inneres besteht entweder aus Eisen- und Nickelhydroxyden oder hat einen noch nicht oxydierten Eisenkern. Ihre geringere Widerstandsfähigkeit verdanken sie einem größeren Gehalt an Eisenchlorid und -phosphid, dabei rühren sie aber von dem nämlichen, offenbar sehr alten Fall her, wie das normale Eisen. 2. Birnenförmige und ovale Oxydkugeln aus denselben schaligen Eisenoxyden bestehend wie obige Schalenkugeln u. nicht etwa geschmolzene Tropfen, sondern durch irdische Oxydation von S- u. Cl-reichem Eisen entstanden. Auch die normalen Eisen sind scharfkantige Splitter, die von der nicht geschmolzenen M. abgesprengt sind. Die Meteormasse von Canyon Diablo war nicht einheitlich, sondern bestand aus Nickeleisen mit chlorid-, phosphid- und sulfidreichen Ausscheidungen. Das normale Eisen (1.) weicht strukturell u. chemisch vom Schalenkugeleisen (2.) ab. Im letzteren fehlen die groben Lamellen u. die Einschlüsse von C und Troilit, es besteht aus einem Eutektikum (Plessit) mit zahlreichen, zu den Oktaederrichtungen orientiert liegenden Massen u. Platten von Schreibersit in Begleitung von Cohenit. Die Kamazitfelder sind spärlich u. von haardünnen Tänit-häutchen begrenzt. Schreibersit erscheint in dreierlei Ausbildung, nämlich in stahlgrauen, breiten Lamellen von der Zus. 3a. u. D. 7,090, weiter in Knoten u. Körnern mit D. 7,20 und Zus. 3b., drittens in der Form von Rhabdit. Der Schreibersit hinterläßt ferner einen nicht magnetischen Rückstand von der Zus. 4. und Cohenit in Platten und Körnern von der Zus. 5. und D. 7,612. Ferner war festzustellen Tänit von der Zus. 6. und Olivinkörner von der Zus. 7. Was die Schale anlangt, so hatte die innere Lage der Schale einer Kugel mit Eisenkern die Zus. 8. und eine Schalenkugel ohne Kern die Zus. 9. Im wesentlichen besteht die Schale aus Hämatit und Brauneisen mit Resten von unzersetztem Schreibersit.

	Fe	Ni	Co	Cu	P	S	C	Si	Ce		
1.	93,510	5,600	0,044	Spur	0,156	0,010	0,512	0,050	0,000		
2.	94,030	5,320	0,020	0,010	0,235	0,005	0,121	0,020	0,120		
3a.	63,04	23,07	0,03	0,00	13,80	—	—	—	—		
3b.	58,540	26 080	0,052	Spur	15,370	—	—	—	—		
4.	84 29	5,00		—	8,77	—	2,16	—	—		
5.	91,200	2,480	0,100	—	0,015	—	5,960	—	—		
6.	72,160	27,750	0,020	0,00	0,045	—	0,120	—	—		
	Fe ₂ O ₃	FeO	NiO	CoO	MgO	H ₂ O	SiO ₂	S	P	Cl	C
7.	—	5,89	0,29	—	52 70	—	41,51	—	—	—	—
8.	78,82	0,65	8,85	0,39	0,02	10,00	0,76	0,01	0,20	0,031	0,10
9.	81,07	0,00	4,66	0,00	0,00	12,81	1,47	0,00	0,09	0,00	0,00

(Smithsonian Miscell. Coll. 50. 203—14; N. Jahrb. f. Mineral. 1909. I. 354—56. 17/8. Ref. v. WOLFF.) ETZOLD.

Wirt Tassin, *Über meteorische Chromite*. Da vielfach in Chromiten MgO und Al_2O_3 gefunden wird, fragt es sich, ob ein Al_2O_3 -Gehalt in feldspatfreien Meteoriten nicht vielleicht stets auf Chromit zurückzuführen ist. Nur in einem Fall nähert sich die Zus. des Chromits der Formel $FeOCr_2O_3$, gewöhnlich ist sie $ROCr_2O_3$, worin $RO = FeO$ u. MgO , $R_2O_3 = Cr_2O_3$, Fe_2O_3 , Al_2O_3 in wechselnden Mengen ist. 1. Mount Vernon, a. Chromitkrystalle, schwarz, glänzend, nicht magnetisch, D.¹⁹ 4,49, aus dem metallischen Anteil; b. gewöhnlich in Olivin eingeschlossene, nicht magnetische, bräunlichschwarze Körner. — 2. Admire, a. nicht magnetische, kohlschwarze Körner; b. magnetische, bläulichbraune Partikel aus dem metallischen Anteil. — 3. Marjalahti, kleine, verzerrte, nicht magnetische Krystalle. — 4. Hendersonville, braunschwarze, nicht magnetische Körner. — 5. Canyon Diablo, a. blauschwarze Körner, stark magnetisch, chromhaltiges Magneteseisen; b. schwarzes, nicht magnetisches Mineral aus dem Meteorkrater von zweifelhafter meteorischer Entstehung. — 6. Allegan, nicht magnetische, schwarzbraune Körner.

	Cr_2O_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	SiO_2	TiO_2
1 a.	65,01	9,95	—	18,97	5,06	—	—
1 b.	64,91	9,85	—	17,97	4,96	1,38	—
2 a.	65,49	—	—	33,00	0,40	0,50	—
2 b.	56,49	Sp.	10,20	29,92	Sp.	—	—
3.	61,39	1,96	—	30,46	6,70	—	—
4.	56,73	2,98	—	29,64	2,42	—	—
5 a.	5,20	—	65,25	30,05	—	—	—
5 b.	63,40	5,30	—	26,30	5,00	—	—
6.	56,70	12,38	—	27,60	4,00	—	Sp.

(Proceed. U. St. National Museum 34. 685—90; N. Jahrb. f. Mineral. 1909. I. 360 bis 361. 17/8. Ref. v. WOLFF.) ETZOLD.

Wirt Tassin, *Vorkommen von Calciumsulfid (Oldhamit) im Alleganmeteoriten*. Vf. fand in dem nicht magnetischen Teil ein Gemenge von Olivin u. Enstatit mit 16,66% Calciumsulfid (Oldhamit). Die Analyse ergab:

Ca	S	SiO_2	Al_2O_3	FeO	MgO
9,12	7,30	39,95	0,09	14,40	29,40.

(Proceed. U. St. National Museum 34. 433—34; N. Jahrb. f. Mineral. 1909. I. 361. 17/8. Ref. v. WOLFF.) ETZOLD.

Analytische Chemie.

Wilhelm Böttger, *Kriterien für die Beurteilung der Empfindlichkeit bei Fällungsreaktionen*. Es wird dargelegt, wie die aus der Löslichkeit, bezw. dem Löslichkeitsprod. gezogenen Schlüsse auf die Empfindlichkeit eines Reagens, das mit dem fraglichen Bestandteil eine swl. Verb. gibt, durch die Sichtbarkeit modifiziert werden. Für Silberchlorid und -bromid ist die Sichtbarkeitsschwelle zu $0,16 \cdot 10^{-5}$ bezw. $0,04 \cdot 10^{-5}$ Mol. per l bestimmt worden, für Silberjodat, das sich in Kryställchen abscheidet, zu $1 \cdot 10^{-5}$. Beim Silberchlorid wird die Sichtbarkeitsschwelle wohl infolge B. größerer Teilchen durch HNO_3 herabgedrückt auf $0,04 \cdot 10^{-5}$. Es scheint, als ob es für die Sichtbarkeit ein Optimum der Teilchengröße gibt. Unter Berücksichtigung der Sichtbarkeit kann man die Löslichkeit swl. Stoffe mit ziemlicher Annäherung schätzen, sofern diese Stoffe nicht besondere Neigung zur B. übersättigter Lsgg. zeigen. (WALLACH-Festschrift 282—300. Oktober. [Juni] Leipzig.)

LEIMBACH.

Joh. A. Ezendam, *Einige Bemerkungen über die quantitative mikroskopische Untersuchung von Pulvern nach Arthur Meyer*. Die Anwendung dieses Verf. (vgl. S. 63) auf Futtermehle (aus Mais, Weizen u. Reis) ist nicht möglich, weil 1. das Verhältnis der Stärke zu den Fragmenten der Frucht- oder Samenschalen nicht konstant ist, 2. das V. zahlreicher Konglomerate die Zählung unmöglich oder ganz unzuverlässig macht und 3. das Verhältnis der großen Stärkekörner zu den kleinen in Futtermehlen sehr schwankend und ein anderes ist als in reiner Stärke, so daß genaue Normalzahlen nicht festgestellt werden können. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.-u. Genußmittel 18. 462—63. 15/10. [11/9.] Wageningen. [Holland.] Botan. Reichsvers.- u. Samenkontrollstat.) RÜHLE.

Erocle Covelli, *Die Nichtreduzierbarkeit der Arsensäure in alkalischer Lösung, als Mittel zum Nachweis der Arsenite in den Arsenaten*. Entgegen den Angaben FRESENIUS u. DRAGENDORFFS, kommt Vf. zu der Ansicht, daß Arsensäure in alkal. Lsg. durch naszierenden H nicht reduziert wird. Es läßt sich also As_2O_5 in Arsenaten wie folgt nachweisen: 5 ccm der zu untersuchenden Fl. macht man mit KOH alkal., gibt ein Stückchen granuliertes Zn u. etwas Fe-Draht zu, so daß sich die beiden Metalle berühren. Ist As_2O_5 vorhanden, so schwärzen sich Zn und Fe, u. AsH_3 kann mit $AgNO_3$ nachgewiesen werden. (Boll. Chim. Farm. 48. 623—25. September.) HEIDUSCHKA.

F. H. Alcock, *Antimonium sulphuratum*. Der Vf. bespricht die geringe Anwendung des Antimonsulfids in der Pharmazie und die bedeutende in der Technik, besonders der Gummitechnik. Er fand unter den zahlreichen beigemengten Verbb. auch *Calciumphosphat*. Dann bespricht er die Analyse des Körpers u. gibt folgende von ihm probierte Methode an. Er leitet Cl Gas durch eine warme alkal. Lsg. von Antimonium sulphuratum in sulfatfreiem KOH (in einer WILL-VARENTRAPPschen Röhre) mit darauffolgender Abscheidung von Sb_2O_5 und wäscht mit einer Lsg. von NH_4Cl . Die letzten Spuren des freien S zu oxydieren erfordert etwas Geduld. — Bei der Behandlung des Körpers mit KOH oder NaOH beobachtet man häufig einen schwarzen Rückstand, der sich oft als Eisensulfid herausstellte. (Pharmaceutical Journ. [4] 29. 147—48. 31/7.) BLOCH.

Gilbert W. Morden, *Die elektrolytische Bestimmung des Thalliums*. Verss. des Vfs. haben gezeigt, daß Thallium aus essigsaurer, mit Natriumacetat versetzter Lsg. elektrolytisch niedergeschlagen werden kann, doch ist es erforderlich, das Metall, um es vor Oxydation zu schützen, mit einer Schicht von Zn zu überziehen. Bei Anwendung der von MYERS (Journ. Americ. Chem. Soc. 26. 1124; C. 1904. II. 1338) beschriebenen Hg-Kathode kann auch aus einem sauren Elektrolyten ein gutes Thalliumamalgam erhalten werden, aber es ist nicht möglich, das Amalgam auch in einer H- oder CO_2 -Atmosphäre auszuwaschen, ohne daß Verluste durch Oxydation des Tl entstehen. Zu befriedigenden Resultaten gelangt man dagegen, wenn man durch Elektrolyse einer Zn-Lsg. in einer gewöhnlichen Hg-Zelle zunächst ein verd. Zn-Amalgam herstellt und dieses Zn-Amalgam als Kathode für den Nd. des Thalliums benutzt. Die Ggw. von 0,0007 g Zn genügt, um einen Verlust an Tl beim Auswaschen eines 0,1142 g Tl enthaltenden Amalgams zu vermeiden. Ähnliche Resultate wurden mit Cadmium-Thalliumamalgam erhalten. Die näheren Versuchsbedingungen sind aus dem Original zu ersehen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 31. 1045—48. September. Univ. of Pennsylvania. JOHN HARRISON Lab. of Chemistry.) ALEXANDER.

Ralph W. Langley, *Über die Bestimmung des Zinks als Pyrophosphat*. Bei der ursprünglichen Methode von TAMM (Chem. News 24. 148) dient Dinatrium-

phosphat als Fällungsmittel, das in großem Überschuß einer schwach sauren, Zn und überschüssiges NH_4Cl enthaltenden Lsg. zugesetzt wird. DAKIN (Ztschr. f. anal. Ch. 39. 273; C. 1900. II. 496) verwendet Ammoniumphosphat und wäscht den Nd. zuerst mit 1%ig. Ammoniumphosphatlsg. und dann mit A. aus. Nach Verss. des Vfs. werden die Resultate durch das Auswaschen mit 1%ig. Ammoniumphosphatlsg. und A. nicht verbessert. Ammoniumphosphat ist aber als Fällungsmittel besser als Natriumphosphat. Die Ggw. überschüssiger NH_4 -Salze ist ohne Einfluß. (Journ. Americ. Chem. Soc. 31. 1051—52. September. Sheffield Scientific School. Chem. Lab.)

ALEXANDER.

F. J. Metzger und M. Heidelberger, *Über die Natur gewisser Natrium-Uranverbindungen*. PATERA (K. K. Geol. Reichsanstalt, Sitzungsber. 20/3. 1866) hat die folgende Methode zur *Best. von Uran* angegeben. Das in der Lsg. als Nitrat vorhandene Uran wird durch Behandeln mit überschüssiger Sodalsg. von Fe, Al, Mn, Zn, Ca etc. getrennt und durch Kochen das Doppelcarbonat von Na und U vollkommen in Lsg. gebracht. Nach dem Ansäuern und dem Vertreiben des CO_2 durch Kochen behandelt man das Filter mit überschüssiger NaOH , wäscht den Nd. einigemal mit h. W., trocknet, verascht Nd. und Filter gesondert bei Rotglut im Platintiegel, bringt auf ein kleines Filter, wäscht zurückgehaltene Soda vollkommen aus, trocknet und verascht von neuem bei Rotglut. Der Rückstand soll dann nach PATERA die Zus. $\text{NaO}(\text{U}_2\text{O}_7)_2$ besitzen, eine Formel, die merkwürdigerweise noch jetzt angewendet wird, obgleich sie seit der Umwandlung der Formel des W. von HO in H_2O $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ geschrieben werden muß. Vff. berichten nun über Verss., durch die festgestellt werden sollte, ob der Nd. tatsächlich die angegebene Zus. besitzt. Dabei hat sich folgendes ergeben. *Natriumuranat* wird wahrscheinlich in Wirklichkeit als $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ gefällt. Wird aber der Nd. durch W. vollkommen von überschüssigem Alkali befreit, was nur möglich ist, wenn der veraschte Nd. vorher im Mörser zerrieben wird, so tritt eine teilweise Hydrolyse, bezw. eine Umkehrung der Rk. ein, durch welche der Nd. gebildet worden ist. Der Umfang dieser Umkehrung hängt von der Menge des Waschwassers und gewissen noch nicht genau ermittelten physikalischen Bedingungen ab. Es muß noch festgestellt werden, welche Verbb. bei der Umkehrung der Rk. entatehen, bis zu welcher Grenze diese Umwandlung fortschreiten kann, welche Zus. die in Lsg. gehenden Prodd. besitzen, und ob auch die Uranate anderer Metalle sich in der gleichen Weise verändern wie das Natriumuranat. (Journ. Americ. Chem. Soc. 31. 1040—45. September. [Juni.] Columbia Univ. HAVEMEYER Lab.)

ALEXANDER.

P. B. Dallimore, *Eine gravimetrische Bestimmungsweise von Kupfersulfat*. Diese Methode beruht darauf, daß unterphosphorige S. Kupfersalze zu metallischem Cu reduziert, so wie Hg-Salze zu Hg, nur wird das Cu nicht als solches gewogen, sondern zu Oxyd geröstet. Man wägt 3 g roh im Mörser gepulvertes CuSO_4 in eine Vierzollporzellanschale, erhitzt schwach auf einem Wasserbad mit einem Überschuß von unterphosphoriger S., die mit dem gleichen Volumen W. verd. ist, unter fortwährendem guten Schütteln, gießt, wenn nach Abscheidung des Cu die Fl. Cu-frei geworden ist, diese durch ein Filter, bringt auf dieses das fein verteilte Metall, wäscht es mit W. vollständig säurefrei, dann mit A. und Ä., trocknet kurze Zeit im Luftstrom und bringt es in einen gewogenen Porzellantiegel, in welchem es in der Wärme in Oxyd verwandelt wird bis zu konstantem Gewicht. — Die Methode führt sehr rasch und glatt zu mit anderen Methoden übereinstimmenden Resultaten. (Pharmaceutical Journ. [4] 29. 271. 21/8. Lab. von WRIGHT, LAYMAN and UMNEY Ltd.)

BLOCH.

Georges Denigès, *Analytische Reaktionen einiger organischer Funktionen, beruhend auf deren Umwandlung in Aldehyd- und Ketonderivate*. I. Alkoholgruppen. Die zum Nachweis der Alkoholgruppen benutzten Reagenzien zerfallen in solche, welche die Alkoholgruppe in eine Aldehyd- oder Ketongruppe verwandeln, und solche, welche diese Aldehyd- u. Ketongruppen identifizieren. Zur Umwandlung der Alkoholgruppen dienen Brom, KMnO_4 u. PbO_2 . Das Brom wird in 0,3 oder 0,6%ig. wss. Lsg. angewandt; man bringt 0,1 g des betreffenden Alkohols (nicht mehr) oder eine Lsg. desselben in 1 ccm W. in ein 15—20 cm langes, 18—30 mm weites Reagenrohr, gibt 10 ccm Bromwasser hinzu, erhitzt bei einwertigen Alkoholen 5 Minuten, bei mehrwertigen Alkoholen 20 Min. im sd. Wasserbade, kocht, wenn noch überschüssiges Brom vorhanden ist, dieses weg, kühlt ab u. prüft. Das KMnO_4 wird in 2%ig. wss. Lsg. angewandt; handelt es sich um einen einwertigen Alkohol, so erhitzt man 0,1 g desselben mit 5 ccm KMnO_4 -Lsg. bis zum beginnenden Sieden, setzt tropfenweise 0,1 ccm H_2SO_4 hinzu, entfärbt die Fl. nach 15 Sek. mit der eben notwendigen Menge wss. Oxalsäurelsg., kühlt rasch ab u. prüft. Bei mehrwertigen Alkoholen säuert man die wss. 1—10%ig. Lsg. mit $\frac{1}{30}$ Vol. H_2SO_4 an, erhitzt zum Sieden, entfernt vom Feuer, setzt bei Glykol $\frac{1}{4}$, bei Glycerin und Erythrit $\frac{1}{2}$ Vol. KMnO_4 -Lsg. hinzu, entfärbt nach einer Minute mit Oxalsäurelsg., kühlt ab und prüft. Bei Verwendung von PbO_2 als Oxydationsmittel erhitzt man eine 1—10%ig. wss. Lsg. des Alkohols mit $\frac{1}{30}$ Vol. H_2SO_4 und pro ccm Fl. mit 10—20 cg PbO_2 einige Augenblicke zum Sieden, bis eine klare Fl. entstanden ist, welche direkt zur Prüfung benutzt wird. — Zur Identifizierung der gebildeten Aldehyd- u. Ketongruppen dienen 5%ig. alkoh. Lsgg. von Kodein, Resorcin, Thymol, β -Naphthol, Guajacol, Salicylsäure, ferner eine wss. 5%ig. Lsg. von Nitroprussidnatrium, einfache und ferrocyanidhaltige FEHLINGSche Lsg., NESSLERS Reagens, ammoniakalische Silbernitratlsg., fuchsinschweflige S., Phenylhydrazin, Mercurisulfat u. Mercuriacetat. Als H_2SO_4 ist konz. reine H_2SO_4 , D. 1,84, verstanden.

Identifizierung der einwertigen Alkohole. (Vgl. Ann. Chim. et Phys. [7] 18. 382; C. 99. II. 1057.) Diejenigen tertiären Alkohole, welche bei der Dehydratation Äthylen-KW-stoffe mit der Gruppe: $\text{C} : \text{CH}_2$ bilden, erzeugen mit Mercurinitrat — eine Lsg. von 20 g HgO in 40 ccm HNO_3 u. 500 ccm W. — in der Hitze gefärbte unl. Ndd. So entsteht mit *Trimethylcarbinol* ein gelber, mit *Dimethylisopropylcarbinol* ein orangegelber Nd. Bleibt bei einem Alkohol diese Rk. aus, so behandelt man ihn in der oben angegebenen Weise mit Bromwasser u. prüft die Fl. darauf mit Nitroprussidnatrium u. Phenylhydrazin auf die Ggw. einer Ketongruppe, wodurch der Beweis für die Ggw. einer sekundären Alkoholgruppe erbracht wird. Fallen auch diese Rkk. negativ aus, so prüft man auf die Ggw. einer primären Alkoholgruppe durch KMnO_4 u. fuchsinschweflige Säure.

Identifizierung der mehrwertigen Alkohole. 1. Glycerin. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 570; C. 1909. I. 1269.) Behandelt man 1 g *Glycerin*, gel. in 10 ccm W., in der oben angegebenen Weise mit 0,5 ccm H_2SO_4 u. 5 ccm KMnO_4 -Lsg., so erhält man eine Fl. G, welche folgende Rkk. gibt. Mit Resorcinlsg. u. H_2SO_4 entsteht in der Kälte allmählich eine gelbe bis granatrote Färbung, hervorgehoben durch die B. von Methylglyoxal u. etwas Formol, bei Wasserbadtemp. eine intensiv johannisbeerrote Färbung mit einem kräftigen Absorptionsband im Grüngelb, infolge der B. von Glycerinaldehyd. Unter den gleichen Bedingungen liefert Thymol eine blutrote, in der Hitze sich steigernde Färbung mit einem breiten Absorptionsband im Grün, β -Naphthol ohne Erhitzen eine rötlichgelbe Färbung mit starker grüner Fluorescenz, Kodein ebenfalls ohne Erhitzen eine violette, in der Hitze in Tiefblau übergehende Färbung mit dem für Methylglyoxal charakteristischen Absorptionsband im Rot. Verwendet man unter sonst gleichbleibenden Verhältnissen 0,4 ccm der Fl. G (anstatt 0,1 ccm), so gibt Guajacol sofort eine

purpurrote, Salicylsäure eine gelbe Färbung. Die durch NaOH genau neutralisierte Fl. G reduziert FEHLINGSche Lsg., NESSLERS Reagens u. ammoniakalische Silberlösung. Auch mit Phenylhydrazin u. fuchsin-schweflicher S. reagiert die Fl. G in entsprechender Weise. — Die Oxydation mittels PbO_2 liefert beim Glycerin in der Hauptsache Formaldehyd, welcher in üblicher Weise nachgewiesen werden kann.

2. Erythrit. Bei der Einw. von Bromwasser auf *Erythrit* entsteht eine Lsg. von *Erythrose*, $CH_2OH \cdot CHOH \cdot CO \cdot CH_2OH$, im folgenden Lsg. E genannt. Diese Lsg. E gibt, in der gleichen Weise wie Lsg. G des Glycerins behandelt, mit Kodein eine braungelbe Färbung mit starkem Absorptionsband im Blau, mit Resorcin eine blutrote Färbung mit einem kräftigen Absorptionsband im Gelb u. einem schwachen im Blau, mit Thymol eine rotgelbe, sich sehr rasch bräunende, mit β -Naphthol eine rote, über Braun in Dunkelgrün übergehende Färbung, mit Salicylsäure und Guajacol die gleichen Rkk. wie die Lsg. G des Glycerins. Ebenso reagiert die Lsg. E mit Nitroprussidnatrium, Phenylhydrazin, FEHLINGscher Lsg. u. NESSLERS Reagens. Die durch Einw. von $KMnO_4$ auf Erythrit gewonnene Lsg. E liefert mit Kodein in der Kälte eine rosarote, langsam in Violett übergehende Färbung, mit Resorcin eine kirschrote Farbe mit einem kräftigen Absorptionsband im Gelb, mit Thymol eine blutrote, mit β -Naphthol eine rotgelbe Färbung mit grüngelber Fluorescenz. Salicylsäure u. deren Ester erzeugen mit der Fl. E in Ggw. von KBr die gleiche Farbenrk., wie mit der korrespondierenden Fl. G des Glycerins, Guajacol hingegen ruft hier keine blaue, sondern eine intensiv rote, später in Violett übergehende Färbung hervor. Mit Phenylhydrazin bildet die Fl. E das Osazon des Glykolaldehyds. FEHLINGSche Lsg. u. NESSLERS Reagens werden reduziert, fuchsin-schweflige S. intensiv violettrot gefärbt. Gegenüber PbO_2 verhält sich der Erythrit wie das Glycerin. — Mit Hilfe von Thymol u. Kodein läßt sich Erythrit noch in Verdünnungen von 1 : 10000 mit Sicherheit nachweisen.

Alkohole mit mehr als 4 Valenzen. Die mit den Oxydationsprodd. der mehrwertigen Alkohole entstehenden Färbungen besitzen nicht mehr den Wert, wie beim Glycerin u. Erythrit. Die mit Resorcin, β -Naphthol, Thymol, Guajacol u. Kodein erzeugten Färbungen sind sämtlich rot von verschiedenem Ton. Nur die *Perseulose* läßt sich in Ggw. von H_2SO_4 durch Resorcin — dunkelbraungelbe Färbung — u. Guajacol — intensiv violette bis rotviolette Färbung — identifizieren. Dagegen lassen sich die mehrwertigen Alkohole, wie *Arabit*, *Mannit*, *Sorbit*, *Dulcit*, mit Hilfe der Hydrazinrk. durch die verschiedene Krystallform gut voneinander unterscheiden. Näheres siehe Original.

Glykole. Das *Propylenglykol* (Propandiol-1,2) geht bei der Einw. von Bromwasser in Acetol über; letzteres gibt in Ggw. von H_2SO_4 mit Kodein, Salicylsäure, Guajacol, Resorcin, Thymol u. β -Naphthol dieselben Rkk., wie das Dioxyaceton u. Methylglyoxal, mit Nitroprussidnatrium in alkal. Lsg. eine orangegelbe, in essigsaurer Lsg. eine violette Färbung. Die Oxydation mittels $KMnO_4$ oder PbO_2 ist zur Identifizierung des Propylenglykols weniger geeignet. — Beim *Äthylenglykol* ist die Oxydation durch $KMnO_4$ derjenigen durch Bromwasser vorzuziehen. Man erhält mit Resorcin eine kirschrote Färbung mit einem kräftigen Absorptionsband im Gelb, mit Thymol eine blutrote, mit Guajacol eine weinrote, mit Kodein eine violette Färbung. Bei der Einw. von Phenylhydrazin krystallisiert das Osazon des Glykolaldehyds aus. PbO_2 oxydiert das Äthylenglykol in der Hauptsache zu Formaldehyd. — *Pinakon* wird durch $KMnO_4$ zu Aceton oxydiert. Der Nachweis des letzteren erfolgt durch Mercurisulfat in bekannter Weise.

II. Säure- und Estergruppen. (Vgl. Journ. Pharm. et Chim. [6] 1. 586; C. 95. II. 256; C. r. d. l'Acad. des sciences 128. 680; 130. 32; C. 99. I. 874; 1900. I. 328; Bull. Soc. Chim. de France [4] 5. 19. 323. 647. 875; C. 1909. I. 791. 1908; II. 236. 1697.) Die *Äthylen-KW-stoffe* gehen durch Behandlung mit C

Br in Dihalogenderivate über, welche als Dihalogenester von Polyalkoholen unter dem Einfluß von H_2SO_4 Aldehyde liefern, deren B. in üblicher Weise nachgewiesen werden kann. — Die *Milchsäure* geht unter dem Einfluß von Bromwasser in Brenztraubensäure über, welche mit Nitroprussidnatrium nach dem Ansäuern mit Essigsäure eine rötlichviolette Färbung gibt. (Ann. Chim. et Phys. [8] 18. 149—91. Okt.)

DÜSTERBEHN.

Witte, *Fettgehalt und spezifisches Gewicht der Milchtrockensubstanz*. Fettgehalt (p) und D. (m) der Milchtrockensubstanz stehen in einem bestimmten Verhältnisse zueinander, so daß es möglich ist, unter Umgehung der bekannten Formel m aus p direkt abzuleiten. Vf. stellt in einer Tabelle die einander entsprechenden Werte von p und m für $p = 19,1$ bis $32,2$ zusammen; die Tabelle soll für statistische Zwecke bei Massenunterss. u. für schnelle Orientierung in Frage kommen. (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 18. 464. 15/10. [21/9.] Merseburg. Öffentliches Nahrungsmittelunters.-Amt d. Stadt.)

RÜHLE.

Paolo Pongelli, *Über verschiedene Methoden der Diagnose von Blutflecken*. Zusammenstellung von Methoden zum Nachweis von Blutflecken und zur Differenzierung des Blutes. (Boll. Chim. Farm. 48. 625—30. September 1909. [Juni 1908.] Ferrara. Pharmaz.-chem. Lab. d. Univ.)

HEIDUSCHKA.

W. Weitbrecht, *Nylanders Reagens bei Urotropinverordnung*. Der Harn eines 2-jährigen Knaben gab mit NYLANDERS Reagens starke Rk. Die Ursache war die Ggw. von Formaldehyd im Harn. Dem Kinde war Urotropin gegeben worden, und dieses hatte sich im Organismus teilweise in seine Komponenten gespalten. (Schweiz. Wehschr. f. Chem. u. Pharm. 47. 577. 18/9. Zürich.)

HEIDUSCHKA.

G. Candussio, *Abermals über eine Unterscheidungsreaktion zwischen α - und β -Eucaïn*. Vf. polemisiert gegen SAPORETTI (S. 1015) und weist daraufhin, daß die von ihm angegebenen Rkk. aus 2 Phasen bestehen, von denen die zweite die wichtigere ist, und diese zweite Phase ist wahrscheinlich von SAPORETTI übersehen worden. (Boll. Chim. Farm. 48. 630. September. [August.] Parenzo.)

HEIDUSCHKA.

Giuseppe Venturoli und Aldo Verol, *Chemisch-toxikologischer Nachweis des Colocynthins*. Hierzu empfehlen Vf. nachstehendes Verf.: Alle Organe, Mageninhalt, Faeces, Urin, werden mit A. übergossen, mit Weinsäure angesäuert u. zum Sieden erhitzt. Die Filtrate werden zur Trockne verdampft, die Rückstände nochmals mit A. ausgekocht. Die Rückstände der alkoh. Lsgg. werden mit w. W. behandelt, filtriert, auf 25 ccm auf dem Wasserbade verdampft und in einem Scheidetrichter zweimal mit 50 ccm Ä. ausgeschüttelt. Der Rückstand nach dem Verdampfen des Ä. wurde in 2 ccm Essigsäureanhydrid gel., 1 ccm H_2SO_4 zugegeben, wobei die für Colocynthin typische Rotfärbung auftrat. Bei Anwendung dieses Verf. wurde im Mageninhalt, Darm, Faeces und Urin eine starke Rk. beobachtet, zweifelhaft oder nur sehr schwach war die Rk. bei Unters. der Leber, Lunge, Herz, Magen, Nieren u. Muskeln. Die s. Fll., die mit Ä. extrahiert waren, gaben auf Zusatz von Alkali bei nochmaligem Anschütteln mit Ä. keine Rk. auf Colocynthin mehr. Für das Colocynthin fanden Vf. nachstehende Rkk.: Eine Lsg. des Glucosids reduziert schon nach kurzem Aufkochen FELLINGSche Lsg.^o FRÖHDES Reagens gibt selbst mit den geringsten Spuren des Glucosids eine ziegelrote Färbung. Sulfovanadinsäure erzeugt intensive Rotfärbung, welche nach einiger Zeit in Blau umschlägt. Eine alkoh. Colocynthinslg. gibt auf Zusatz von HNO_3 und wenig KOH eine orangerote Färbung, konz. H_2SO_4 gibt mit dem Glucosid eine schöne Rotfärbung, die charakteristischste Rk., die noch deutlicher wird, wenn das Glucosid zuvor in

Essigsäureanhydrid gel. wird. (Boll. Chim. Farm. 48. 713—17. Oktober. [Juli] Bologna. Inst. f. Pharm. u. Toxikolog.)

БРАМ.

E. J. Constan, *Die Ermittlung des Gehalts an flüchtigen Bestandteilen fester Brennstoffe*. Aus den Unterss. des Vf. und seiner Mitarbeiter geht hervor, daß bei einer ganzen Reihe von Tiegelverkokungsmethoden die Übereinstimmung der bei Parallelverss. erhaltenen Koksausbeuten eine befriedigende war, am besten bei Anwendung der amerikanischen Methode (Journ. Americ. Chem. Soc. 21. 1122). Die nach der amerikanischen Methode gefundenen Koksausbeuten werden durch die Größe der verwendeten Pt-Tiegel und die Flammentemp. am wenigsten beeinflußt. Die amerikanische Methode ist auch die bequemste, und ist neben der alten HINRICHSschen Tiegelverkokungsmethode die einzige, die sich zur Ermittlung der Gasgiebigkeit von echten Anthraziten u. Koks eignet, die ohne leuchtende Flamme entgasen. Sie ist auch am weitesten verbreitet, in Amerika allgemein, in England vielfach im Gebrauch. Sie liefert den am meisten entgasten, dem Gas- u. Zechenkoks am ähnlichsten Tiegelkoks, der auch in seiner Zus. am wenigsten von der Zus. der verkokten Kohlen beeinflußt wird.

Gestützt auf diese Tatsachen schlägt Vf. vor, als den Gehalt an flüchtigen Bestandteilen eines Brennstoffes zu definieren die — auf asche- und wasserfreie Substanz bezogene — von 100 subtrahierte Koksausbeute, welche bei der Verkokung von 1 g Brennstoff in einem blanken, nicht zu kleinen Pt-Tiegel nach der amerikanischen Methode gefunden wird. Die Vorschrift lautet l. c.: Bringe 1 g frische ungetrocknete, gepulverte Kohle in einen Pt-Tiegel, der 20 oder 30 g wiegt und einen dicht aufliegenden Deckel hat. Erhitze über der vollen Bunsenflamme 7 Min. Der Tiegel soll auf einem Pt-Dreieck liegen, mit dem Boden 6—8 cm über der Spitze des Brenners. Die Flamme soll freibrennend reichlich 20 cm hoch sein und in einem zugfreien Raum brennen. Die Oberseite des Deckels soll blank werden, die Unterseite aber sich mit Kohle bedecken. (Journ. f. Gasbeleuchtung 52. 889—96. 9/10. [April] Zürich. Eidgenöss. Prüfungsanstalt für Brennstoffe.)

LEIMBACH.

Technische Chemie.

H. Ambronn, *Über Umkrystallisation und Gelbildung beim Erhärten des Zementes*. Mikroskopische Studien über das Erhärten des Zementbreies. In den ersten Tagen bilden sich an zahlreichen Klinkerkörnchen viele Nadelchen und Plättchen. Die Nadelchen wachsen aus manchen großen Körnchen zu vielen Hunderten heraus, benachbarte derartige Kränze greifen dicht ineinander. Diese Nadeln zeigen gerade Auslöschung und in bezug auf die Längsrichtung negative Doppelbrechung. Außer ihnen entstehen noch an den Körnern regelmäßige hexagonale Plättchen, die gleichfalls vielstrahlige, innig verflochtene Kränze bilden. Sie besitzen starke Doppelbrechung und den Charakter einachsiger negativer Krystalle. Nach mehreren Tagen tritt noch eine 3. Form von Krystallen auf, ebenfalls hexagonal mit negativer Doppelbrechung. Es sind dies große, regelmäßige Prismen und Platten, die sich frei in der Fl. bilden und allmählich ganze Gruppen von Klinkerkörnchen umschließen. Besonders schön werden diese Krystalle bei Luftabschluß, wenn kein W. verdunstet. Bei Luftzutritt entstehen am ganzen Umkreise Sphärite von CaCO_3 , die sich in regelmäßige Kalkpatrhomboeder verwandeln. Später beginnt eine nach der Mitte fortschreitende Ausscheidung eines Gels, die sich am besten an den Nadelkränzen beobachten läßt. Es bilden sich Reihen von kleinen Tropfen, die sich vergrößern, vereinigen und schließlich jede Nadel wie mit einem hyalinen Schlauch umgeben. Auch an den Plättchen u. un-

veränderten Klinkerkörnchen entstehen die Tropfen. Schließlich werden alle Krystalle und Körnchen von einem Gewebe aufgequollener Fäden u. Kugeln eingeschlossen. Nach dem Austrocknen bleibt der Gel als fester, körniger Stoff erhalten. (Tonind.-Ztg. **33**, 270—72; N. Jahrb. f. Mineral. **1909**, II. 85. 24/9. Ref. STREMMER.) ETZOLD.

Paul Rohland, *Über die Reaktionsträgheit adsorbierter CO_3 -Ionen*. Digeriert man Zement längere Zeit mit Lsgg. von Carbonaten und Bicarbonaten, so werden die CO_3 und HCO_3 -Ionen adsorbiert (ebenso auch Borion aus Boraxlsgg.). Die Ursache ist, wie bei Ton (Ztschr. f. anorg. Ch. **56**, 46; **60**, 366; C. **1907**, II. 2078; **1909**, I. 343), die B. von Kolloiden bei der Berührung mit W. Aus Lsgg. von Ammoniumcarbonat adsorbierte Ionen lassen sich durch 2-n. HCl nachweisen; bei Adsorption aus Na_2CO_3 - u. K_2CO_3 -Lsgg. findet erst auf Zusatz von konz. HCl lebhaftere CO_2 -Entw. statt (nebst B. von $FeCl_3$). Die CO_2 ist erst nachweisbar, nachdem das kolloide Gewebe zerstört ist. — In ähnlicher Weise löst sich Na_2SO_4 aus Flaschenglas und die schwefelsauren Salze aus stark gebrannten Ziegeln erst nach dem Zerkleinern. Die Adsorptionsverb. zwischen Tonerdesilicat und Sulfat bildet sich erst bei höherer Temp. (1050—1090°); infolgedessen wittern die Sulfate (0,03 bis 0,04%) aus schwachgebrannten Ziegeln leicht aus. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **5**, 33—35. Juli. Stuttgart. Inst. f. Elektrochem. u. techn. Chemie der techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

M. Drees, *Nachstudie zur Gayleyschen Windtrocknung*. Vf. gibt einen rechnerischen Vergleich der Betriebe mit feuchter und getrockneter Luft im Isabella-Hochofen, welcher die Richtigkeit der GAYLEYSchen Betriebsdaten (Stahl u. Eisen **24**, 1289; **25**, 645; **1905**, II. 175) zeigt. Interessenten müssen bezüglich desselben auf das Original verwiesen werden. Die GAYLEYSchen Erfolge sind nicht nur auf die teilweise Wasserentfernung durch das Ausfrieren, sondern auch auf die gesteigerte Winderhitzung, zum Teil auch auf erhöhte Gleichmäßigkeit und sorgfältigere Leitung zurückzuführen. Die Koksersparnis steht nicht in direktem Verhältnis zu dem veränderten pyrometrischen oder calorimetrischen Wärmeeffekt. Der Betrieb mit trockenem Wind begünstigt die chemisch-metallurgischen Bkk. im Hochofen. (Stahl u. Eisen **29**, 1430—35. 15/9. 1602—8. 13/10. Sayn-Rhld.) GROSCHUFF.

Ed. von Maltitz, *Der Einfluß des Titans auf Stahl, besonders auf Schienenstahl*. Infolge der Bk. des Ti mit N_2 u. O_2 tritt beim Guß von Stahl, dem kurz vorher Ti (in Form einer Eisenlegierung mit 10—15% Ti) zugesetzt war, keine Gasentw. auf. Infolgedessen fehlen auch Saigerungen und Gußblasen, es findet aber B. von Lunker statt; bei mäßig w. vergossenem Stahl ist der Lunker nur gering und, da mit Ti behandelter Stahl bedeutend langsamer abkühlt, sehr hoch gelegen. Der Verschleiß von Titaneisenschienen im Betrieb ist ganz bedeutend geringer als der der Bessemerschienen. Vf. teilt weiter chemische Analysen, Schlagproben, Zerreißeigenschaften, Härtebestst. nach BRINELL, Ätzproben, Mikrophotographien mit, welche die Homogenität und Güte der Ti-haltigen Schienen zeigen sollen. (Stahl u. Eisen **29**, 1593—1602. 13/10. Barmen.) GROSCHUFF.

Bierberg, *Über den Zusatz von Ammoniumsalzen bei der Vergärung von Obst- und Traubenweinen*. Vf. berichtigt einen Irrtum, der durch Veröffentlichung einer (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **23**, 12; C. **1909**, I. 1676) zu einem anderen Vers. gehörigen Tabelle verursacht ist. Aus der richtigen Tabelle ersieht man, daß die Versuchsflaschen, denen NH_4Cl zugefügt war, die hohe tägliche CO_2 -Abgabe nie aufzuweisen haben, welche man bei der Flasche ohne NH_4Cl findet.

An den sachlichen Resultaten ändert dies aber nichts. Der Zusatz eines NH_3 -Salzes bei der Umgärung von Traubenweinen, soweit sie nicht überstreckt oder überzuckert sind, ist hiernach nicht nötig, wie auch KULISCH nachgewiesen hat, es wird vielmehr sogar teilweise hierdurch eine Retardierung der Gärung bewirkt. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 23. 404—5. 8/9. Geisenheim a. Rh.)

PROSKAUER.

Kühl, Die Leimfarben als Nährboden für Bakterien. Der einfachste Weg, eine Zers. der Leimfarben zu verhüten, besteht in der Ausschaltung der Existenzmöglichkeit für die Mikroorganismen. Es empfiehlt sich bei der Darst. des Leimes, bezw. der Leimfarbe äußerst peinlich zu arbeiten, um eine Verunreinigung während der Herst. zu verhüten und die fertigen Farben in geschlossenen Gefäßen $\frac{1}{4}$ Stde. auf 70° zu erwärmen. Vorrat von Leimfarben sollte man kühl aufbewahren. (Pharm. Zentralhalle 50. 805—6. 30/9.)

HEIDUSCHKA.

C. Kinzelbach, Über Kultur und Kautschukgewinnung von Kickxia elastica. Zusammenfassende Besprechung der bisherigen die Kultur und Kautschukgewinnung von Kickxia elastica betreffenden Veröffentlichungen. (Der Pflanze 5. 81—90. 113—25. 31/8.)

ALEXANDER.

K. W. Charitschkow, Über die Ursache der Schmierfähigkeit der Naphthafraktionen. Die Verwendbarkeit eines Erdöles für die Schmierölfabrikation hängt nicht nur von dem Verhalten der ungesättigten KW-stoffe, sondern auch von den hochsd. Naphthenen ab, die auch gegen Oxydation und überhitzten Dampf ganz beständig sind. Außer dem balachanischen liefern auch andere russische Erdöle mit Dampf- und Vakuumdest. gute Schmierölfractionen, so z. B. das Erdöl von Bibi-Eibat u. von Grossny, allerdings mit anderen physikalischen Konstanten. So wurde vom Vf. leichtes Grossnyer Erdöl im Vakuum unter Anwendung einer großen Menge überhitzten Dampfes (100%) destilliert. Erst wurde das Erdöl, D. 0,869, in Masut, D. 0,920, Flammpunkt nach MARTENS 141° , übergeführt. Bei einem Vakuum von $\frac{1}{5}$ Atmosphäre wurden folgende Fractionen erhalten:

Temp. des überhitzten Dampfes	Temp. der Fraktion	Ausbeute	D.	Flamm- punkt	Englergrade Ausflußzeit
200°	175°	20 %	0,862	118°	sehr dünnflüssig
250°	175—200°	8 „	0,843	159°	
280°	200—225°	10,7 „	0,901	180°	3' 2''
300°	235—280°	26,8 „	0,921	180°	8' 12''
Residuum (Asphalt) 32%, Verlust 2,5%.					

Die letzte Fraktion ergibt also ein vorzügliches Schmieröl, das höhere D. zeigt als die entsprechende BACUSche Fraktion und auch einen höheren Kp., was für Maschinen mit hoher Spannung sehr wichtig sein soll. Indirekte Hilfsmethoden wie die NASTUKOFFSche Formalinzahl können keine Dienste zur Beurteilung der Frage der Verwendbarkeit von Erdölen für die Schmierölfabrikation leisten, dazu ist eine Fraktionierung in einem kleinen 5 l-Laboratoriumskessel mit Vakuum etc. erforderlich. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 16. 132—33. Juni.) ROTH-Cöthen.

H. Bunte, Anforderungen an die Beschaffenheit des Gases. Auch die Einführung der HEFNER-Lampe als Normaleinheit für die Lichtmessung hat für die Beurteilung der Beschaffenheit des Gases keine sichere Grundlage geschaffen, denn je nach den Verbrennungsbedingungen, der Einrichtung des Brenners, des Gasdruckes, der Luftregulierung u. a. kann man mit der gleichen Menge desselben

Gases Flammen von sehr verschiedener Lichtstärke erhalten. Mit der Einführung des Auerbrenners aber u. der zunehmenden Verwendung des Gases zu Heizzwecken versagte die *photometrische Methode für die Gasprüfung* vollständig; unter Umständen erhielt man mit einem nach der photometrischen Methode als minderwertig beurteilten Gase bessere Lichteffekte als mit einem guten Gase. SAINTE-CLAIRE DEVILLE machte darum 1903 den Vorschlag, das Gas nach dem Heizwert zu beurteilen, und die Arbeiten von MAYER u. SCHMIED (Journ. f. Gasbeleuchtung 51. 1137; C. 1909. I. 230) führen in der Tat zu dem Satze: Die Leuchtkraft des Gasglühlichtbrenners ist unter solchen gleichen Umständen nahezu proportional der in der Zeiteinheit zugeführten Wärmemenge und damit dem Heizwert des Gases. Damit ist der Heizwert oder die Verbrennungswärme der alleinige Maßstab zur Beurteilung des Gases und ist um so wertvoller, als er ganz unabhängig ist von der Art der Verbrennung, von jedem App. und allen sonstigen Verbrennungsbedingungen, also ein absol. Maßstab ist.

Eine Konferenz von Gasanstaltschemikern in Karlsruhe am 27. u. 28. Mai 1909 hat sich auf folgende Sätze geeinigt: 1. Es wird empfohlen, einen oberen Heizwert von 5200 Wärmeeinheiten pro cbm 0° 760 mm als normal anzunehmen. Der Heizwert soll möglichst geringe Schwankungen zeigen und 5000 Wärmeeinheiten nicht unterschreiten. 2. Eine Best. der Leuchtkraft kann nach dem heutigen Stand der Verwendung des Gases als entbehrlich bezeichnet werden. 3. Ein CO-Gehalt von 25% im Mischgas ist unbedenklich. 4. Das Gas muß stets vollkommen H₂S-frei sein. Zur Entfernung der im Rohgas zurückbleibenden geringen Mengen anderer Schwefelverb. gibt es zurzeit kein technisch brauchbares Verf. Es kann daher kein oberer Grenzwert dafür angegeben werden. 5. Besondere Bestst. über Grenzwerte für D., Ammoniak, Cyan, Naphthalin, Kohlensäure, Sauerstoff und Stickstoff im Reingas werden als nicht erforderlich bezeichnet.

Als Folgerung aus der Beurteilung des Gases nach seinem Heizwert ergibt sich für die Kohle, daß diejenige für die Gaserzeugung die beste ist, welche gestattet, den größeren Teil ihres Heizwertes bei der Dest. in Gasform überzuführen.

In der Diskussion hält H. Strache die *Proportionalität zwischen Heizkraft und Leuchtwert* mit den Arbeiten MAYERS u. SCHMIEDS noch nicht für bewiesen und macht auch darauf aufmerksam, daß Gase von geringerem Heizwert geringeren Luftbedarf haben und daher leichter das zur vollkommenen Verbrennung erforderliche Luftquantum anzusaugen vermögen, als die Gase von hohem Heizwert. Er hält die Verwendung von ärmeren Gasen für entwicklungsfähig. Um aber Gas von stets gleichbleibendem Heizwert abgeben zu können, empfiehlt sich der Zusatz von uncarburiertem Wassergas. (Journ. f. Gasbeleuchtung 52. 817—22. 18/9. Vortrag, gehalten bei der 56. Jahres- und Jubiläums-Versammlung des deutschen Vereins von Gas- und Wasserfachmännern in Frankfurt a. M. 1909.) LEIMBACH.

E. Ott, *Vergasungsvorgänge in der Vertikalretorte*. Zu dem gleichlautenden Artikel BUEBS, S. 1022, wird etwa folgendes bemerkt: 1. Der Grad der Zers., die gewisse *Leuchtgasbestandteile* beim Strömen durch eine glühende Koksschicht erleiden, ist sehr abhängig von der Geschwindigkeit des Gasstromes. Da nun in der Vertikalretorte diese Geschwindigkeit ziemlich groß sein wird, so ist ein Strömen des Gases gegen die Retortenwandung zu auch denkbar, ohne daß dadurch die Leuchtkraft auf Null zu sinken braucht. Ob aber die vom Vf. S. 661 beobachtete Tatsache, daß die Zers. des Gases in der Vertikalretorte weiter geht als in der Horizontalretorte, und die von anderen festgestellte geringere Leuchtkraft des Vertikalofengases durch eine relativ weitgehende Zers. eines nach außen tretenden ersten, und dem Intaktbleiben eines nach innen wandernden zweiten Zweigstromes oder, was wahrscheinlicher ist, durch einen in der Gesamtheit gleichweit gehende Zersetzung

eines bloß nach außen sich fortbewegenden Gesamtgasstromes erklärt werden kann, ist schließlich praktisch ohne Belang. 2. Die Tatsache, daß das für den Wassergasvers. benutzte Koksstück mit seinen berußten Stellen nicht mehr Anteil an der Wassergasbildung nahm als die eigentlichen Kokssteile selbst, kann als Beweis dafür gelten, daß der in der Vertikalretorte noch viel dichter auffallende Zersetzungskohlenstoff (Graphit) noch weniger an der Wassergasbildung teilnehmen kann, daß also hier als Wassergasbildner hauptsächlich der Kohlenstoff des porösen Koks funktionieren muß. (Journ. f. Gasbeleuchtung 52. 837. 18/9. [6/9.] Zürich-Schlieren.)

LEIMBACH.

Jul. Voigt, *Über den Einfluß des Wasserdampfes und des Wärmeverlustes der Vergasungszone auf die Vergasung fester Brennstoffe im Gaserzeuger*. Unter Benutzung einer Arbeit WENDTS (Unterss. am Gaserzeuger in den Mitteilungen über Forschungsarbeiten, herausgegeben v. V. d. J. Heft 31) wird hier unter Ausschluß der Entgasung lediglich die Vergasung der Brennstoffe behandelt. Von den Ergebnissen der Arbeit seien die beiden folgenden Sätze angeführt: 1. Zur Erreichung des höchsten Wirkungsgrades der Vergasung und der höchsten Verbrennungstemp. des erzeugten Gasgemisches muß die gesamte freie Wärme, welche entsteht bei vollständiger Vergasung des Kohlenstoffes durch Luft und B. eines Gemisches von Kohlenoxyd und Stickstoff, ausgenutzt werden zur Zers. von Wasserdampf durch Kohlenstoff unter B. von Wasserstoff u. Kohlenoxyd. 2. Zur Erreichung der höchstmöglichen Ausnutzung des vergasteten Brennstoffes ist am ausgeführten Gaserzeuger die Dampffuhr so einzustellen, daß der Kohlenoxydgehalt des Gases ein Maximum wird. (Ztschr. f. angew. Ch. 22. 1539—48. 30/7.)

LEIMBACH.

W. von Oechelhaeuser, *Ballongas*. Verss. haben ergeben, daß durch Zers. von fertigem, gewöhnlichem Steinkohlengas in stehenden Retorten ein Ballongas von D. ca. 0,225 in regelmäßigem Betriebe erzielt werden kann, so daß auf 1 cbm Ballongas rund 1 kg Auftrieb kommt. Vergleichende Rechnung zeigt, daß mit einem Ballon von 1000 cbm Rauminhalt 300 kg mehr getragen werden, wenn er mit dem neuen Gas, als wenn er mit dem gewöhnlichen Steinkohlengas gefüllt ist, oder die Größe des Ballons für denselben Auftrieb würde mit einem um 30% geringeren Inhalt dasselbe wie bisher leisten. Das „Ballongas“ enthält über 80% Wasserstoff, und der Methangehalt ist auf 5—7% herabgemindert. Das Gas hat nur sehr wenig Geruch, und außerdem enthält es weder Bzl., noch andere, die Ballonhülle angreifende, schwere KW-stoffe. (Journ. f. Gasbeleuchtung 52. 883. 2/10. [20/9.] Dessau. Deutsche Kontinentalgasgesellschaft.)

LEIMBACH.

C. Richard Böhm, *Der Kunstseideglühkörper*. Bei der Herst. der Glühkörper aus Kunstseide werden entweder der Kollodiumlag. vor dem Spritzen der Fäden die Leuchtsalze einverleibt und nach dem Trocknen die darin enthaltenen Nitrate durch ein alkal. Bad in Hydroxyde umgewandelt (DRP. 141244, PLAISSETY), oder man imprägniert die fertige Kunstseide. Die Entw. dieser Methoden wird eingehend geschildert und auf die immer deutlicher hervortretende Bedeutung dieses Fabrikationszweiges hingewiesen. (Journ. f. Gasbeleuchtung 52. 855—60. 25/9.)

LEIMBACH.

Patente.

Kl. 8m. Nr. 215702 vom 8/1. 1908. [5/11. 1909].

(Zus.-Pat. zu Nr. 214372 vom 20/9. 1907; vgl. C. 1909. II. 1508.)

Heinrich Salvaterra, Wien, *Beschwerungsverfahren für Seide unter Verwendung*

eines Gemisches von Zinntetrachlorid mit Zinksalzen. Dem Beschwerungsbade für die Seide werden außer den Metallsalzen Weinsäure und Salzsäure zugesetzt.

Kl. 10b. Nr. 216001 vom 3/4. 1908. [4/11. 1909].

Julius Wertheim, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Herstellung künstlichen Glühstoffe, der einen Zusatz von Sauerstoff abgebenden Salzen enthält.* Das Verf. ist gekennzeichnet durch den Zusatz überborsaurer Verbb., z. B. überborsauren Natriums, als Sauerstoffträger.

Kl. 12e. Nr. 216120 vom 31/5. 1907. [6/11. 1909].

François Sepulchre, Lüttich, *Verfahren und Vorrichtung zum Befreien der Nutzgase von mitgeführten festen oder flüssigen Bestandteilen.* Es werden die Nutzgase aus einem Zuleitungsrohr mit großer Geschwindigkeit in Gestalt eines oder mehrerer möglichst dünner Bänder derart gegen einen Flüssigkeitsspiegel geleitet, daß sie an allen Stellen senkrecht auf die Wasseroberfläche treffen. Es müssen auf diese Weise alle durch den Gasstrahl mitgerissenen Staubteilchen in die Flüssigkeitsmasse eindringen, von der sie zurückgehalten werden, ohne daß ein Mitreißen feinsten Verunreinigungen durch die seitlich ausweichenden Gase erfolgen kann.

Kl. 12o. Nr. 215335 vom 26/5. 1908. [8/11. 1909].

(Zus.-Pat. zu Nr. 207170 vom 2/2. 1908; vgl. C. 1909. I. 962.)

Chemische Fabrik Grünau Landshoff & Meyer, Akt.-Ges., Grünau, Mark, *Verfahren zur Darstellung von Anthrachinon.* Man erhitzt Anthracen in Mischung mit den aus Stickoxyden und schwach basischen Metalloxyden, insbesondere Zink- oder Kupferoxyd gebildeten Verbb. auf 250—350°, während durch oder über die Mischung ein Luft- oder Sauerstoffstrom bei gewöhnlichem, erhöhtem oder vermindertem Drucke geführt wird. Nitrose Gase u. W. werden ausgetrieben, während gleichzeitig das gebildete Anthrachinon nach dem kälteren Teile des Apparates sublimiert.

Kl. 12o. Nr. 215006 vom 11/12. 1908. [2/11. 1909].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Dianthrachinonylen und Dibenzanthronnylen.* Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß man Diazoverbb. der Anthrachinon- oder Benzanthronreihe in wss. Lsg. oder Suspension bei Abwesenheit von Halogenwasserstoffsäuren oder deren Salzen oder in Ggw. von so geringen Mengen derselben, daß die B. von Halogenanthrachinonen ganz oder tunlichst vermieden wird, mit Kupferchlorür oder -bromür behandelt. An Stelle von Kupferchlorür oder -bromür kann man auch Gemische von Metallsalzen u. Reduktionsmitteln anwenden, welche die obigen Kupferoxydulsalze vor oder während der Rk. zu bilden vermögen, wie Eisenchlorid und Kupfer, Kupferchlorid und Eisen, Kupfervitriol, Bromkalium und Zinkstaub, Kupferchlorid und Hydroxylamin, Kupferchlorid u. schweflige S. Die erhaltenen Prodd. können unmittelbar Verwendung finden. Man kann sie gegebenenfalls durch Auskochen mit Aceton, A., Eg. u. dgl., worin sie nur wl. sind, noch weiter reinigen. Die Patentschrift enthält ausführliche Beispiele für die Darst. von 1,1'-Dianthrachinonyl (aus 1-Aminoanthrachinon), 2,2'-Dianthrachinonyl (aus 2-Aminoanthrachinon), 2,2'-Dimethyl-1,1'-dianthrachinonyl (aus 1-Amino-2-methylantrachinon) und von Dibenzanthronyl (aus Aminobenzanthron).

Kl. 12o. Nr. 215007 vom 22/7. 1908. [2/11. 1909].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung eines Salzes der Dibrombehensäure.* Es wurde gefunden, daß das Calciumsalz der Dibrombehensäure vollkommen haltbar ist und bei gleicher Wrkg. auf das

Nervensystem die bekannten schädlichen Nebenwrkkg. der Bromalkalien nicht aufweist. Insbesondere hat es sich noch wesentlich wirksamer u. besser geeignet für die therapeutische Anwendung erwiesen als das in der Patentschrift 187449 beschriebene Calciumsalz der Monobrombehensäure. Das Salz kann in wss. Lsg. durch Neutralisation der Dibrombehensäure mit Calciumverbh. oder durch Umsetzung der dibrombehensauren Alkalien mit Calciumsalzen dargestellt werden; noch besser erhält man es in einem organischen Lösungsmittel, wie Methylalkohol, Äthylalkohol, Aceton, indem man die Lsg. der Dibrombehensäure zu einer mit über-schüssigem Ammoniak versetzten Lsg. des Calciumsalzes zufügt. Das Calciumsalz bildet ein farbloses, geschmackloses, haltbares Pulver, in W. und A. fast unl.

Kl. 12o. Nr. 215008 vom 25/7. 1908. [2/11. 1909].

(Zus.-Pat. zu Nr. 215007 vom 22/7. 1908; vorstehend.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Darstellung eines Salzes der Dibrombehensäure. Es wurde gefunden, daß die gleichen wertvollen Eigenschaften wie das Calciumsalz auch das Magnesiumsalz der *Dibrombehensäure* aufweist. Zur Darstellung dieses Salzes kann man in ganz analoger Weise verfahren, wie gemäß dem Hauptpatent bei der Darst. des Calciumsalzes angegeben ist.

Kl. 12o. Nr. 215009 vom 29/7. 1908. [2/11. 1909].

(Zus.-Pat. zu Nr. 215007 vom 22/7. 1908; früheres Zus.-Pat. Nr. 215008; vorstehend.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Darstellung eines Salzes der Dibrombehensäure. Das Strontiumsalz der *Dibrombehensäure* hat die gleichen wertvollen Eigenschaften wie das Calcium- u. das Magnesiumsalz. Auch die Darst. erfolgt in analoger Weise.

Kl. 12o. Nr. 215336 vom 21/6. 1908. [6/11. 1909].

Iwan Kondakow, Jurjew-Dorpat, Rußl., Verfahren zur Darstellung von Bornylen. Als Ausgangsmaterial dienen ätherische Öle, welche Rechts-Pinen enthalten, wie z. B. russisches, schwedisches, polnisches, englisches oder amerikanisches *Terpentinöl* und andere diesen KW-stoff enthaltende ätherische Öle. Das Rechts-pinen, welches in oben angeführten Prodd. enthalten ist, wird durch Sättigung mit Chlorwasserstoff entweder ohne ein Lösungsmittel oder in Ggw. eines solchen, wie Ä., Schwefelkohlenstoff etc., in sein festes Chlorhydrat übergeführt. Dieses Chlorhydrat kann, abhängig von einem rechtsdrehenden Ausgangspinen u. den Bedingungen, unter welchen es mit Chlorwasserstoff behandelt wurde, verschiedenes Drehungsvermögen haben. Beim Abspalten des Chlorwasserstoffes von diesem Pinenchlorhydrat durch Ätzkali oder Ätznatron in Ggw. von Methyl- oder auch Äthylalkohol oder auch durch Kalium-, bezw. Natriummethylat oder -äthylat entsteht die theoretische Menge *Bornylen*, wenn das spezifische Drehungsvermögen des Ausgangschlorhydrats bei $+30^\circ$ liegt. Wird ein Chlorhydrat von geringerem Drehungsvermögen benutzt, so wird ein Gemisch von Bornylen u. *Camphen* erhalten. Wenn man ein Chlorhydrat mit dem spezifischen Drehungsvermögen $+18^\circ$ benutzt, so erhält man ein Gemenge von Camphen u. Bornylen, welches in der Regel mindestens 50% Bornylen enthält. Man kann das Bornylen vom Camphen trennen, entweder durch einfache fraktionierte Dest. oder durch Überführung des Camphens in Isoborneolester (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 2122—23), und zwar erfolgt die Veresterung unter derartigen Bedingungen, daß das Bornylen, welches schwerer Ester bildet, im Rückstande verbleibt und von den Isoborneolestern oder dem Isoborneol durch einfaches Fraktionieren getrennt werden kann. Aus dem Bornylen gewinnt man β -Bornylester, β -Borneol, β -Campher etc., welche Bedeutung in der Parfümerie,

Medizin und Technik haben. Spaltet man aus Rechtspinenchlorhydrat Salzsäure anders als angegeben ab, so entsteht, wie bekannt, nicht Borylen, sondern *d-Camphen*.

Kl. 12. Nr. 216158 vom 2/6. 1906. [2/11. 1909].

Chemische Werke Schuster & Wilhelmy Akt.-Ges., Görlitz, Verfahren zur Herstellung von Antimoncalciumlactat mittels Calciumlactat. Zur Herst. von *Antimoncalciumlactat* wird von einer Lsg. von *Fluorantimon* (SbF_3) ausgegangen, welcher eine Lsg. von neutralem *milchsaurem Kalk* in dem Verhältnis zugesetzt wird, daß das Fluor an Kalk gebunden wird. Zur B. des Doppellactats wird auf 1 Molekül Antimonlactat 1 Mol. Calciumlactat zugesetzt. Diese Umsetzung wird aber nur erzielt bei Anwesenheit von Calciumsulfat, welches gewissermaßen den Anstoß zur Umsetzung gibt. Ohne Calciumsulfat bleibt die Lsg. klar, bezw. die anfängliche Trübung verschwindet beim Stehen. Oder man verwendet von vornherein gips-haltigen rohen milchsauren Kalk oder sehr hartes W.

Kl. 12. Nr. 216072 vom 15/9. 1908. [5/11. 1909].

Chemische Fabrik von Heyden, Akt.-Ges., Radebeul b. Dresden, Verfahren zur Darstellung von Stickstoffderivaten der Aldehydbisulfite. Es werden durch Einw. von *Ammoniak* auf *Aldehydbisulfite* Verbb. gewonnen, die auf 1 Mol. *Ammoniak* 2 Mol. eines *Aldehydbisulfits* enthalten. Statt *Ammoniak* kann man auch *Amine*, z. B. *Methylamin*, statt *Formaldehyd* solche *Aldehyde* benutzen, die durch *Ammoniak* oder *Amine* nicht oder nur schwer aus ihren *Bisulfit*verbb. abgespalten werden. Das *Natriumsalz* der *iminodimethylschwefligen S.*, $\text{NH}(\text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_2\text{H})_2$, aus *Bisulfit*, *Formaldehyd* und *Ammoniak*, bildet weiße *Krystalle*, die sich beim Erhitzen aufblähen und verkohlen, ohne zu schm.; es ist in W. ll., wl. in A. Die so erhaltenen *Präparate* können u. a. als *Ausgangsstoffe* zur Herst. von *Reduktionsmitteln* Verwendung finden.

Kl. 12. Nr. 216073 vom 1/10. 1908. [5/11. 1909].

(Zus.-Pat. zu Nr. 216072 vom 15/9. 1908; vorstehend.)

Chemische Fabrik von Heyden, Akt.-Ges., Radebeul b. Dresden, Verfahren zur Darstellung von Stickstoffderivaten der Aldehydbisulfite. Es wurde weiter gefunden, daß man auch Verbb. aus 1 Mol. *Ammoniak* mit 3 Mol. eines *Aldehydbisulfits* erhalten kann. Die Darst. geschieht in der Weise, daß man auf 3 Mol. eines *Aldehydbisulfits* 1 Mol. *Ammoniak* einwirken läßt. Man braucht dabei nicht von fertigem *Aldehydbisulfite* auszugehen, vielmehr kann man *Aldehyd*, *Bisulfite* und *Ammoniak* in beliebiger Reihenfolge mischen. Dampft man solche *Mischlsgg.* ein, bis eine abgekühlte Probe *krystallisiert*, so erhält man beim Erkalten die neue Verbb. nahezu chemisch rein. Das Verf. ist anwendbar auf solche *Aldehydbisulfite*, die durch *Ammoniak* in der Kälte nicht oder nur schwer gespalten werden, z. B. *Formaldehyd-* und *Acetaldehydbisulfite*. Die erhaltenen *Präparate* können u. a. als *Ausgangsstoffe* für die Darst. von *Reduktionsmitteln* dienen.

Aus *Natriumbisulfite*, *Formaldehyd* und *Ammoniak* gewinnt man das *Natriumsalz* der *nitrolomethylschwefligen S.* in *prismatischen Krystallen*, die bei 100 bis 120° *verwittern* und *breiig* werden, ohne deutlich zu schm. Das Salz ist ll. in W. und wird aus konz. wss. Lsgg. durch A. gefällt. Beim Kochen mit *Natronlauge* entwickelt es *Ammoniak*, beim Erwärmen mit *Mineralsäuren* *schweflige S.*

Schluß der Redaktion: den 15. November 1909.