

Chemisches Zentralblatt.

1909 Band II.

Nr. 26.

29. Dezember.

Apparate.

Douglas H. B. Couman, *Ein einfacher mechanischer Rührer*. Die in Fig. 70 abgebildete Vorrichtung besteht aus einem Kupferkessel *A*, welcher mittels der Messingröhren *B* u. *C* mit einem Stück Messingrohr *D* verbunden ist, u. auf welchen mittels eines Gummistopfens das Glasrohr *M* aufgesetzt wird, sowie aus dem bei *H* mehrfach gebogenen Glasstab *E*, der bei *G* knotenförmig verdickt ist, dadurch innerhalb des Glasrohres *E* zu rotieren vermag, und der oben eine Korkscheibe *K* trägt, in welche kleine Zinkblechscheiben eingesetzt sind. *N* ist ein Stück Bindfaden, welcher das Rohr *M* festhält. Um den Rührer in Bewegung zu setzen, füllt man den Kessel *A* mit *W.* u. erhitzt zum Sieden; der aus dem Rohr *M* austretende Dampf bringt die Scheibe *K* zur Rotation, so daß der Rührer in einer 50%igen Zuckerlag. noch hinlänglich rasch zu rotieren vermag. (Chem. News 100. 209. 29/10.)

HENLE.

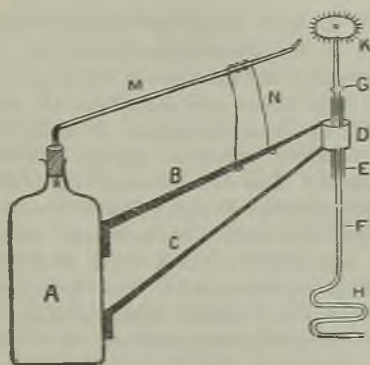


Fig. 70.



Fig. 71.

D. Basil W. Alexander, *Reservoir zur Erhaltung eines konstanten Niveaus*. Die in Fig. 71 abgebildete Apparatur benutzt Vf. für ähnliche Zwecke wie die Apparatur, die von FITZGERALD (S. 1291) beschrieben worden ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. 31. 1052—53. Sept. Los Angeles Branch. New York Testing Lab.)

ALEXANDER.

K. Makoshi, *Ein neuer Kaliapparat (DEGM. 323 021)*. Der Kaliapp. (Fig. 72) ist so eingerichtet, daß das Gas den größten, möglichen Weg zurückzulegen hat. Der App. besteht aus dem Behälter für Kalilauge und dem Natronkalkröhrchen.

Ersterer hat 5 Kammern, von denen 3 ineinander liegen, die durch schnabelförmige Öffnungen in Verbindung stehen. Man füllt in den App. so viel Kalilauge ein, daß die Kammern 2 und 3 ungefähr bis zu $\frac{1}{2}$ Höhe und die Kammer 5 so weit gefüllt sind, daß die Fl. die Schnabelöffnung, welche Kammer 4 mit 5 verbindet, vollständig bedeckt. Kammer 4 bleibt beim Füllen fast leer. Die Raumverhältnisse sind so gewählt, daß ein Zurücksteigen der Kalilauge in das vorgelegte U-förmige CaCl_2 -Bohr ausgeschlossen ist. Das Natronkalkröhrchen endet in ein capillares, starkwandiges Glasrohr. (Journ. Pharm. Soc. Japan 1909. Heft 331. September.)

ALKEFELD.

A. Naundorf, Gasentwicklungsapparat.

Dieser Apparat (Figur 73) dient zur Erzeugung von H_2 , CO_2 und H_2S . Seine Vorteile sind: 1. Leichte Bedienung und

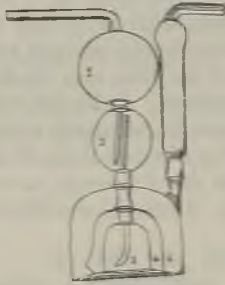


Fig. 72.

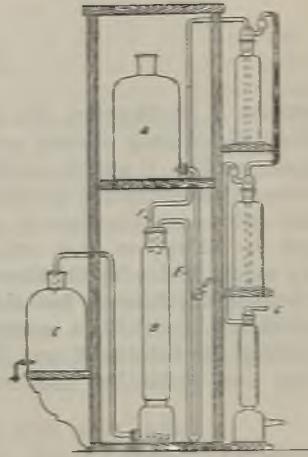


Fig. 73.

automatisches Arbeiten; 2. die verbrauchte S. wird durch den eigenen Gasdruck entfernt; 3. vollständige Ausnutzung der S. u. des Zersetzungsmaterials; 4. gleichmäßige Gasentwicklung; 5. die entwickelten Gase schlagen nie in die Säurevorratsflasche zurück. Bei Inbetriebsetzung des App. öffnet man den Hahn G ; dadurch entweicht das in den Waschflaschen und im Zersetzungsturm B unter Druck stehende Gas; die frische S. aus A drückt nach, u. sobald sie auf das Zersetzungsmaterial tropft, tritt weitere Gasentwicklung ein. Das sich bildende Gas preßt nun gleichzeitig auf die sich unten im Entwicklungsturm B ansammelnde verbrauchte S., die nun allmählich in das Gefäß C gedrückt wird. Schließt man dann den Hahn G wieder, so wird für den nächsten Augenblick weiter S. durch E zutropfen, das sich bildende Gas drückt nun stärker auf die verbrauchte S. u. drängt gleichzeitig durch E die frische S. zurück, so daß keine weitere Gasentwicklung stattfinden kann. Nach kurzer Zeit tritt ein Gleichgewichtszustand ein. Der Hahn D dient lediglich zur Regulierung der zutropfenden S. Bei F verläßt das Gas den Entwicklungsturm. Bei stationärer Aufstellung kann man auch an Stelle der Flasche C ein Trichterrohr nehmen, das unmittelbar in den Säureabguß mündet. (Stahl u. Eisen 29. 1445—46. 15/9.)

ALKEFELD.

Kuntze, Neuer Bürettenhalter. Der Bürettenhalter besteht in der Hauptsache aus einem Gelenkarm, der sich auseinanderziehen und wieder zusammendrücken läßt. Man erreicht dadurch, daß man nicht auf die Stellung der Bürette angewiesen ist, sondern den Auslauf der Bürette leicht in jede gewünschte Lage über das Titriergefäß bringen kann. — Zu beziehen durch STRÖHLKIN & Co. Düsseldorf. (Ztschr. f. angew. Ch. 22. 2234—35. 12/11. [27/9.] Dresden.)

BUGGE.

Georg C. Meyer, *Wasserbad für Dampfheizung mit Vorrichtung zur Gewinnung von destilliertem Wasser*. Das Wasserbad (Abbildung im Original) eignet sich besonders zur Dest. feuergefährlicher Fl. Die Heizung erfolgt durch direkten Dampf, der als destilliertes W. gewonnen wird; das überschüssige Kondenswasser dient zur Auffüllung. Gesetzlich geschützt. Hergestellt von R. HASE, Hannover. (Chem.-Ztg. 33. 1082. 9/10.) HÖHN.

N. H. Cohen, *Ein neues Pyknometergefäß*. Der App. dient zur Best. der D. größerer fester Körper u. besteht aus einer weiten, zylinderförmigen Flasche von ca. 500 ccm Inhalt, auf welche ein oben offener, trichterförmiger, mit Marke versehener Deckel eingeschliften ist. Die Handhabung ist die gleiche wie die eines gewöhnlichen Pyknometers. (Chemisch Weekblad 6. 815—16. 16/10.; Pharmaceutisch Weekblad 46. 1190—91. 16/10.) HENLE.

C. Loring Jackson und Latham Clarke, *Eine Modifikation des Scheiblerschen Extraktionsapparates für große Mengen einer festen Substanz*. Der in Fig. 74 abgebildete modifizierte SCHEIBLESche Extraktionsapp. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 13. 338) wurde für die Extraktion großer Mengen

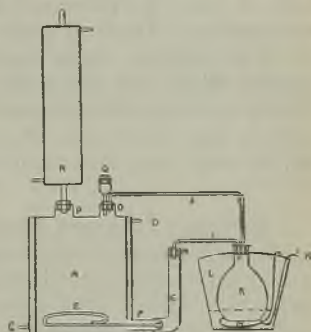


Fig. 74.

von Curcuma mit Lg. und Ä. benutzt und hat sich für diesen Zweck gut bewährt. Er besteht aus einem Kupferzylinder *A* von 46 cm Höhe und 40 cm Durchmesser. *A* ist von einem 2 cm dicken Mantel *B* umgeben, der 2 Ansätze *C* u. *D* von 3 cm Länge und 1,2 cm Durchmesser hat. Die Verbindung mit dem Innenraum von *A* wird durch die drei Ansätze *F*, *O*, *P* hergestellt. *F* ist 2 cm vom Boden so angebracht, daß er den Gebrauch der Ansätze *C* und *D* nicht hindert. Er besteht aus dickem Kupferblech, ist 10 cm lang und hat 3 cm äußeren Durchmesser. Durch eine Verschraubung ist er mit dem 33 cm hohen Kupferbogen *G* verbunden. Die beiden anderen Ansätze *O* und *P* befinden sich im Deckel, *O* gerade über *F*, *P* an der entgegengesetzten Seite. Jeder ist 6 cm vom Rande entfernt, 5 cm hoch und hat 5 cm Durchmesser. Bevor der App. zusammengesetzt wird, wird durch *F* ein bewegliches, langes (mit Leinwand überzogenes) spiralförmig aufgerolltes Rohr *E* (durch Ausziehen einer Türfeder hergestellt) eingeführt und durch einen Kork in *F* befestigt. Dann wird der Bogen *G* aufgeschraubt. Nun wird *A* durch die Ansätze *O* und *P* mit der zu extrahierenden gepulverten Substanz gefüllt, bis sie *A* bis 4 cm unterhalb des Deckels in glatter Schicht anfüllt, verbindet *P* mit dem kupfernen Kühler *B*, der 64 cm hoch ist, einen äußeren Durchmesser von 16 cm hat und eine Kupferschlange von 2 cm äußeren und 1,7 cm innerem Durchmesser enthält. *O* wird durch einen dreifach durchbohrten Kork verschlossen, durch dessen eine Bohrung das Trichterrohr *Q* von ca. 4 cm oberem Durchmesser eingeführt ist, während die beiden anderen Bohrungen die Zuleitungsrohre *J* von zwei Flaschen *K* (in der Skizze ist nur eine der beiden Flaschen gezeichnet) enthalten. In den beiden Flaschen *K* wird die extrahierende Fl. zum Sd. erhitzt. Die beiden Heberrohre *I*, welche das in *A* enthaltene Extrakt den Flaschen *K* zuführen, sind durch einen doppelt durchbohrten Kork *H* mit dem Bogen *G* verbunden. *H* wird durch Leinsamenmehl gedichtet, das durch Heftpflasterstreifen befestigt wird. Die Höhe der Heberrohre muß vor Beginn der Extraktion genau festgelegt werden, damit eine gerade ausreichende

Menge Fl. in die Flaschen K eintritt. Das eine Heberrohr ist ca. 1 cm niedriger, als das andere. Jeder der 3 Literstehkolben K steht in einem Eimer L , der genügend Glycerin und $W.$ enthält, um die Kolben K ca. 4 cm hoch zu umgeben. Dieses Bad wird durch eine Windung eines dicken Bleirohres M (2 cm äußerer Durchmesser), durch welches Dampf geleitet wird, geheizt. Nachdem der App. mit der Substanz gefüllt ist, wird durch Q die extrahierende Fl. eingegossen, bis eine ausreichende Menge durch die Heber in die Kolben K eingeflossen ist. Q wird dann durch einen Kork verschlossen und der Dampf angestellt. Wenn eine genügende Menge Fl. überdest. ist, um das etwas niedrigere Heberrohr zu füllen, beginnt die Fl. in dessen Kolben K einzufließen, während der Dampfdruck im anderen Kolben K den Zutritt der Fl. zu diesem Kolben so lange verhindert, bis die Dest. in demselben beendet ist. Dann tritt an Stelle des ersten das zweite Heberrohr in Tätigkeit. Auf diese Weise gibt abwechselnd der eine Kolben die Fl. durch Dest. ab, während der andere durch das Heberrohr neue Fl. zugeführt erhält. Hat sich das Extrakt in den Kolben angehäuft, so wird es entfernt und neue Fl. durch Q eingeführt. Nach Beendigung der Extraktion wird die Öffnung des Kühlers R verkorkt, einer der Kolben K entfernt, dessen Kork durch ein weites, reagensglasartiges Rohr verschlossen, dann das Ableitungrohr des anderen Kolbens K verkorkt u. unter das Heberrohr ein Gefäß gestellt, das genügend groß ist, um die Fl. aufzunehmen. Durch Q preßt man dann Luft ein, bis durch das Heberrohr keine Fl. mehr austritt. Dann verschließt man den Kork des zweiten Kolbens in der gleichen Weise, wie den ersten durch ein weites Rohr, verbindet durch Q mit einem Kühler und leitet Dampf durch den Mantel B , bis alle Fl. abdestilliert ist. Dann entfernt man das trockene Pulver durch die Ansätze O u. $P.$ (Amer. Chem. Journ. 42. 287—91. Sept. HARVARD Coll. Chem. Lab.)

ALEXANDER.

Christian Johannes Hansen, *Über eine wenig beachtete Fehlerquelle bei Siedepunktbestimmungen unter vermindertem Druck.* Bemerkungen zu C. v. RECHENBERG, S. 406, mit mehrfachen Einwänden. Der Vf. empfiehlt die Verwendung von Heizbädern mit leichtfl. Metallegierungen oder, falls man Kondensationsvorgänge ausschließen will, die Anwendung von doppelten Dampfmanteln oder von DEWARschen Vakuumgefäßen oder für weniger vollkommene Zwecke Asbestumwicklungen. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 80. 449—55. 20/10. Chem. Univ.-Lab. Leipzig.)

BLOCH.

Allgemeine und physikalische Chemie.

J. E. Mills, *Molekulare Anziehung. VIII. Mitteilung.* Es wird ausdrücklich unterschieden zwischen der Theorie der Molekularattraktion und dem Gesetz, das mittels der Theorie entdeckt wurde. Die Gleichung:

$$\frac{L - E_s}{\sqrt[3]{d} - \sqrt[3]{D}} = \text{konstant} = \mu'$$

(vgl. Journ. of Physical Chem. 11. 594; C. 1908. I. 1019) stellt ein Gesetz dar u. findet ihre Bestätigung in neuen Messungen des Dampfdruckes, der $D.$ der Fl. u. des Volumens des gesättigten Dampfes an einer großen Anzahl nichtassoziierter Substanzen bei Temp. von meist 0° bis über die kritische Temp. Aus diesen Daten ist die Verdampfungswärme mittels der thermodynamischen Formel:

$$L = 0,000031833 \frac{dP}{dT} T(V - v) \text{ cal.}$$

berechnet, worin V und v das Volumen von 1 g gesättigten Dampfes, bzw. 1 g Fl. bedeutet, $dP : dT$ aber aus der Biot'schen Formel:

$$\log P = a + b\alpha^t + c\beta^t$$

erhalten wird. Die Energie, welche zur Überwindung des äußeren Druckes beim Verdampfen der Fl. aufgewendet wird, berechnet sich nach der Gleichung:

$$E_0 = 0,000031833 P (V - v) \text{ cal.}$$

Die so gefundenen mittleren Werte für μ' sind im folgenden mitgeteilt und daneben in Klammern die entsprechenden μ' -Werte, wie sie aus der Beziehung:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{2R}{V} \text{ für die kritische Temp. abgeleitet sind.}$$

Äthylöxyd 103,76 (102,0), *Diisopropyl* 97,53 (96,5), *Diisobutyl* 87,58 (80,7), *Iso-pentan* 105,46 (107,0), *n. Pentan* 109,94 (109,4), *n. Hexan* 102,80 (99,2), *n. Heptan* 98,64 (90,8), *n. Octan* 93,16 (84,2), *Hexamethylen* 103,63 (104,5), *Benzol* 109,26 (110,5), *Fluorbenzol* 85,65 (85,2), *Chlorbenzol* 81,66 (81,3), *Brombenzol* 55,47 (56,3), *Jodbenzol* 43,37 (43,8), *Kohlenstofftetrachlorid* 44,01 (45,3), *Stannichlorid* 26,51 (25,9), *Methylformiat* 119,86 (119,8), *Äthylformiat* 107,14 (103,9), *Methylacetat* 109,59 (103,6), *Propylformiat* 98,79 (93,7), *Äthylacetat* 98,88 (91,7), *Methylpropionat* 99,02 (92,4), *Propylacetat* 93,12 (84,1), *Äthylpropionat* 91,59 (80,8), *Methylbutyrat* 91,31 (84,3), *Methylisobutyrat* 88,45 (82,0), *Wasser* 555,1, *Methylalkohol* 305,4 (262,4), *Äthylalkohol* 240,90 (179,9), *Propylalkohol* 199,2 (143,7), *Essigsäure* 81,3—131,2 (150,7), *Schwefelkohlenstoff* 82,41 (98,8), *Chloroform* 57,97, *Aceton* 150,8, *Ammoniak* 381,86, *Schwefeldioxyd* 85,48 und 85,6 (85,4), *Kohlendioxyd* 95,16 (91,8), *Salpetrigsäureanhydrid* 62,5 bis 90,7 (93,6).

Die Werte, die nach dem neuen Gesetz bei 0° und bei der kritischen Temp. erhalten wurden, sind mit Fehlern behaftet, die von der Unmöglichkeit herrühren, bei dieser Temp. das $dP : dT$ genau zu ermitteln. W., die Alkohole und Essigsäure müssen als assoziierte Verbb. außer Betracht bleiben, Diisobutyl war vielleicht nicht ganz rein. Mit diesen Einschränkungen aber ist für alle gefundenen Werte die Abweichung vom Mittelwert μ' nie größer als 2%, und nur in 17 Fällen zeigte sich eine Abweichung größer als 1,5%.

Eine einfachere Form des Gesetzes erhält man, wenn man D gleich Null macht, nachdem nämlich der Abstand der Moleküle unbegrenzt groß geworden ist, und wenn man $L - E_0 = \lambda$ setzt. Die Gleichung wird dann zu $\frac{\lambda}{\sqrt[3]{d}} = \text{konstant}$,

oder auch zu $\lambda \cdot s = \text{konstant}$, da der Abstand s der Moleküle proportional ist dem

Ausdruck $\sqrt[3]{\frac{v}{n}} = \frac{1}{\sqrt[3]{n d}}$, worin n die Anzahl Moleküle bedeutet und darum kon-

stant ist. Das Gesetz lautet dann: In einer normalen Substanz ist die innere Wärme, welche frei wird, wenn die Moleküle sich einander nähern, vervielfacht mit dem Abstand der Moleküle voneinander eine Konstante. (Journ. of Physical Chem. 13. 512—31. Oktober. [7/5.] Chapel Hill N. C. Univ. of North Carolina.)

LEIMBACH.

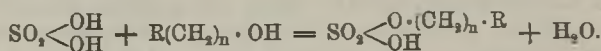
R. Kremann, Chemisches Gleichgewicht und Reaktionsgeschwindigkeit. Bericht über den Stand von Oktober 1908 bis April 1909. (Gasförmiger Zustand, Dampfdichte, Siedepunkt, Dichte, Molekularvolumen, innere Reibung, spez. Wärme von Fl. u. festen Stoffen, verd. u. konz. Lsgg., Affinität, osmotischer Druck, Kryoskopie, Löslichkeit und Beeinflussung, Gleichgewicht u. Kinetik.) (Fortschr. der Chemie, Physik u. phys. Chemie 1. 161—72. 1/7. 236—50. 15/8.)

BLOCH.

Meyer Wildermann, *Über die Geschwindigkeit molekularer chemischer Reaktionen in heterogenen Systemen.* (Philos. Magazine [6] 18. 538—77. — C. 1909. II. 87.)

GROSCHUFF.

G. Oddo und E. Scandola, *Über den Zustand der Stoffe in absoluter Schwefelsäure.* 3. Mitteilung. (2. vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 66. 138; C. 1909. I. 1734.) Verhalten der Alkohole. Von normalen primären Alkoholen wurden untersucht: *Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Butyl-, Heptyl- u. Oktylalkohol.* *Cetylalkohol* eignet sich nicht zur Unters., da er sich sehr wenig und schwierig in H_2SO_4 löst. Die erhaltenen Mol.-Geww. liegen zwischen 36—38% der theoretischen Werte. Die Lsgg. von Äthyl- und Methylalkohol in H_2SO_4 waren monatelang klar und farblos, auch auf Zusatz von Eiswasser, und entfärbten Br.-W. nicht. Die andern Alkohole gaben farblose bis leicht gelb gefärbte Lsgg., die mit der Zeit gelb, rot und braun wurden und Öle abschieden. Nur der Oktylalkohol gibt in Berührung mit H_2SO_4 Rotfärbung. Die kryoskopischen und die qualitativen Resultate zeigen also, daß beim Lösen von Alkoholen in H_2SO_4 in der Kälte die Rk. ausschließlich folgendermaßen verläuft:



Das Verhalten der primären Alkohole mit verzweigter Kette ist verschieden. *Isobutylalkohol*, $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2OH$, gibt ein Mol.-Gew. von 42—44% des theoretischen, der aktive *Amylalkohol*, $CH_3(CH_2CH_2) \cdot CH \cdot CH_2OH$, ein etwas höheres, 44,46%, *Isoamylalkohol*, $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$, 36—38%. Die schwefelsaure Lsg. des Isobutylalkohols ist anfangs klar u. wenig gefärbt, wird aber nach 5 Min. gelb; auf Zusatz von Eiswasser trübt sie sich, riecht nach Petroleum und entfärbt Bromwasser. Isoamylalkohol bleibt in schwefelsaurer Lsg. auch nach 5 Min. klar und fast farblos; in k. Wasser gegossen, gibt er eine schwach getrübe Fl., die im Vergleich zum Isobutylalkohol, weniger als die Hälfte Bromwasser entfärbt. — Die kryoskopisch untersuchten sekundären Alkohole waren *Isopropylalkohol* (37,39%), *Butylalkohol*, (47—49%), *Oktylalkohol*, $CH_2CH_2(CH_2)_6 \cdot CHO \cdot CH_2$ u. *Menthol* (35—37%). Die schwefelsaure Lsg. des ersten Alkohols ist noch nach 10 Min. farblos, wird aber trübe; bei den übrigen drei Alkoholen ist sie gefärbt und trübe. In Eiswasser gegossen, gibt die Lsg. des Isopropylalkohols eine fast klare Fl., die wenig Bromwasser entfärbt. Die andern 3 Lsgg. geben trübe Fl. mit Petroleumgeruch, die Bromwasser in großer Menge entfärben. — Von tertiären Alkoholen wurden kryoskopisch untersucht: *Trimethylcarbinol*, $(CH_3)_3COH$, *Dimethyläthylcarbinol*, $(CH_3)_2(C_2H_5)COH$, und *Triphenylcarbinol*, $(C_6H_5)_3COH$. Die für die Mol.-Geww. erhaltenen Werte waren für die aliphatischen Alkohole 48—50%, für das Triphenylcarbinol 25—27% der theoretischen. Die Lsgg. der beiden ersten Alkohole sind gelb und trübe; mit Eiswasser erhält man zähe Fl. von starkem Petroleumgeruch, die Bromwasser rasch entfärben. Die schwefelsaure Lsg. des Triphenylcarbinols färbt sich schnell orange-gelb und bleibt längere Zeit so; mit Eiswasser entsteht ein weißer Nd., der umkrystallisiert aus A. den F. 159° zeigt und daher die unveränderte ursprüngliche Substanz ist.

Man kann nach Vorhergehendem durch eine einfache kryoskopische Best. in absol. H_2SO_4 feststellen, ob ein primärer Alkohol eine normale oder verzweigte Kette besitzt; in letzterem Falle auch, ob der Abstand der Nebenkette von der Carbinolgruppe groß oder klein ist. Ferner läßt sich erkennen, ob tertiäre Alkohole der Fettreihe oder der aromatischen Reihe angehören. Für sekundäre Alkohole ergeben sich ebenfalls gewisse Unterschiede im kryoskopischen Verhalten; hier sind aber noch weitere Verss. nötig. — Die vorliegenden Ergebnisse sprechen zu Ungunsten der von HANTZSCH angenommenen B. von Oxonium- oder Hydronium-

salzen. Der polemische Teil der Abhandlung, der gegen HANTZCHES Versuchsergebnisse und Schlüsse gerichtet ist, muß im Original nachgelesen werden. (Gaz. chim. ital. 39. II. 1—21. 10/8. [7/2.*] Pavia. Univ. Inst. f. allgem. Chem.) **BUGGE.**

G. Oddo und E. Scandola, Über den Zustand der Stoffe in absoluter Schwefeläure. Vierte Mitteilung. (Vgl. vorst. Ref.) Bildung eines Gemisches von gesättigten Kohlenwasserstoffen der Reihe C_nH_{2n+2} aus Alkoholen. Die Vf. haben die ölige Flüssigkeit untersucht, die sich abscheidet, wenn *Isobutylalkohol* mit absol. Schwefelsäure einige Tage in Berührung bleibt. Aus 3 kg H_2SO_4 und 300 g Isobutylalkohol wurden 185 ccm Öl erhalten, die mit reinem und alkal. W. gewaschen, dann über $CaCl_2$ getrocknet und schließlich fraktioniert destilliert wurden. Die verschiedenen Fraktionen wurden analysiert. Die Resultate zeigen, daß das Gemisch zum größten Teil nicht oxydiert ist u. aus KW-stoffen der Reihe C_nH_{2n+2} besteht. Dafür spricht auch, daß keine Fraktion Bromwasser oder alkal. $KMnO_4$ -Lsg. entfärbt. Das Gemisch hat nach Ansehen und Geruch große Ähnlichkeit mit dem amerikanischen Petroleum. Danach ist der Vorgang bei der Einw. von absol. H_2SO_4 auf A. der folgende: Es tritt zunächst W. aus, und der entsprechende gesättigte KW-stoff wird gebildet. Dieser polymerisiert sich zu verschiedenen Prodd., die in Berührung mit der H_2SO_4 zum Teil oxydiert werden, zum Teil in gesättigte KW-stoffe, die sich abscheiden, übergehen. Die H_2SO_4 wird zu schwefeliger S. und schließlich zu S reduziert. Die Oxydationsprodd. bleiben gel.; beim Verdünnen erhält man nach Entfernung des Öles ein schwarzes Pech, das in A. l. ist, sich nicht krystallisieren läßt und nach Ichthyol riecht. (Gaz. chim. ital. 39. II. 44—47. 10/8. [Febr.] Pavia. Univ. Inst. f. allg. Chemie.) **BUGGE.**

Rohland, Die Kolloidstoffe in den Tonen. Es wird die bereits an anderer Stelle hervorgehobene Eigenschaft der Tone, bei Berührung mit W. Kolloide zu bilden, betont (S. 672). Auffällig ist die selektive Adsorptionsfähigkeit der Tone. Die sogenannte Fullererde z. B. adsorbiert ungesättigte Kohlenwasserstoffe u. läßt sie daher diffundieren, während sie für gesättigte KW-stoffe undurchlässig ist. Diese Tatsache kann zur Trennung dieser beiden Stoffgruppen benutzt werden. Sauerstoffhaltige Stoffe, wie W., Alkohole, Aceton etc. werden von den Tonen aufgenommen.

Die Abhandlung enthält ferner einige Analysen verschiedener Tonsorten. (Sprechsaal 42. 655—57. 11/11. Stuttgart.) **SACKUB.**

Edgard Zunz, Oberflächenspannung und Adsorption. Es wurde untersucht, ob Beziehungen zwischen D., Brechungsindex, Oberflächenspannung u. kryoskopischem Verh. der Lsgg. gewisser Fermente u. Toxine (Diphtherietoxin, Diphtherieantitoxin, Cobragift, Pepsin, Enterokinase, Pankreassaft) u. deren Adsorption bestehen, wobei als adsorbierende Substanzen Tierkohle, Kaolin, Ton, Talkum, Bariumsulfat und Kieselgur verwandt wurden. Zwischen der Adsorption der genannten Toxine u. Fermente und den Modifikationen der D., des kryoskopischen Verhaltens und des Brechungsindex ihrer Lsgg. scheinen keine Beziehungen obzuwalten. Was die Oberflächenspannung betrifft, so ließ sich in einigen Fällen eine mit Adsorption des Toxins oder Ferments parallel gehende Erhöhung der Oberflächenspannung des Lösungsmittels feststellen, in anderen Fällen nicht. (Bull. Soc. Chim. Belgique 23. 374—78. Oktober.) **HENLE.**

H. Borns, Elektrochemie. Bericht über den Stand im Jahre 1908. (Chem. Ind. 32. 505—18. September; 571—80. 1/10.; 650—57. 15/10.; 686—94. 1/11.; 728—39. 15/11. London.) **BLOCHE.**

Thos. Jas. Richmond, *Über die Bildung von Streifen in einer Staubröhre durch elektrische Entladung*. GILL hat bei seiner Theorie über die Streifenbildung in Vakuumröhren auf die Tatsache hingewiesen, daß z. B. *Lykopodiumpulver* in einer Glasröhre unter geeigneten Bedingungen sich unter dem Einfluß einer elektrischen Entladung in Streifen anordnet (Amer. Journ. Science, SILLIMAN 1898). Der Vf. untersucht diese Erscheinung näher, u. zwar unter Variation der elektrischen Bedingungen und der Röhrendimensionen. Die Ergebnisse sind im Referat nicht kurz wiederzugeben. (Philos. Magazine [6] 18. 771—82. Novbr. [27/4.] University College Nottingham.) SACKUR.

B. L. Vanzetti, *Diffusion von Elektrolyten in wässriger Lösung*. (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 16. II. 555. 696; C. 1908. I. 437. 587.) Bei der Ableitung der Diffusionsformeln hat NERNST Vereinfachungen gemacht, die z. T. zu weit gingen; die Hydratation kompliziert die Erscheinungen in konz. und auch in verd. Lsgg. Die NERNSTsche Formel hat sich im ganzen bestätigt, nur für die SS. u. Basen haben sich stets etwas zu kleine *Diffusionsgeschwindigkeiten* ergeben. Der Vf. läßt, wie bei den früheren Unterss., in einem mit destilliertem W. gefüllten Röhrchen AgNO_3 gegen *Alkalihaloide* u. *Halogenwasserstoffsäuren* diffundieren, bis die Löslichkeitsgrenze der Ag-Salze erreicht ist. Der Punkt, wo sich das Salz abscheidet, kann genau gemessen u. seine Lage in Prozenten der ganzen Diffusionsstrecke angegeben werden. Die Methode gibt bei sorgsamem Arbeiten (genau gleiche D. beider Lsgg., gleiches Niveau, gut kalibrierte u. genau symmetrische Capillaren von ca. 0,5 mm Durchmesser, konstante Temp.) sehr gute Resultate. So schwanken z. B. in 7 Verss. mit $\text{RbJ} \rightleftharpoons \text{AgNO}_3$ die erhaltenen Werte nur zwischen 49,6 u. 50,3. Die D.D. der untersuchten Lsgg. liegen zwischen 1,015 u. 1,2400.

Mit steigender Verdünnung scheint die Diffusionsgeschwindigkeit der SS. und Alkalisalze gegenüber der des AgNO_3 zu wachsen. Für die SS. nähern sich die beobachteten Werte mit der Verdünnung den berechneten, für die Salze werden die Differenzen mit größerer Verdünnung größer. Die Abweichungen von der Theorie können in manchen Fällen durch Übersättigung erklärt werden. Das gilt nicht für die Salze von Li u. Na. Hier liegt ein wirklicher Einfluß der Konzentration vor. Die Abweichungen könnten vielleicht durch *Hydrolyse der Alkalihaloide* erklärt werden. Denn die schneller diffundierende S. würde den Ort des Nds. in der beobachteten Richtung verschieben. An den Orten, wo die Ndd. entstehen, herrschen Konzentrationen von der Größenordnung 10^{-8} — 10^{-5} n! (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 18. II. 229—34. [3/10.*] Mailand. Lab. f. anorg. Ch. d. Landwirtsch. Hochsch.) W. A. ROTH-Greifswald.

O. W. Richardson, *Die kinetische Energie der von heißen Körpern abgegebenen Ionen*. II. (Vgl. Philos. Magazine [6] 16. 890; C. 1909. I. 421.) Im ersten Teil dieser Unters. ist experimentell bewiesen worden, daß die Geschwindigkeitsverteilung der von glühenden Körpern abgegebenen Ionen dem MAXWELLSchen Gesetz folgt. Da die Übereinstimmung zwischen Theorie u. Erfahrung noch manches zu wünschen übrig ließ, so hat der Vf. den damals benutzten App. verbessert. Die von einem heißen Platindraht abgeschleuderten Ionen fallen durch einen verschiebbaren Schlitz auf eine Platte, deren Ladung gemessen wird. Aus der Theorie, daß die Elektronen sich wie Gasmolekeln verhalten, läßt sich die Gleichung ableiten:

$$\frac{J}{J_0} = \left(\frac{z^2}{z^2 + x^2} \right)^{3/2}$$

z bedeutet den Abstand zwischen dem Strahler und dem Schlitz, und x die Abweichung des Schlitzes von seiner zentral-symmetrischen Stellung. Diese

Gleichung wurde durch die Verss. ausgezeichnet bestätigt, wenigstens solange kein elektrisches Feld angelegt wurde. In einem elektrischen Felde zeigten sich dagegen geringe Abweichungen, deren Natur noch aufgeklärt werden soll. (Philos. Magazine [6] 18. 681—95. November.) SACKUR.

J. Koenigsberger und K. Kilchling, Über das Verhalten gebündelter und „freier“ Elektronen gegen elektromagnetische Strahlung. Erster Teil. Die vorliegende Arbeit behandelt theoretisch und experimentell nur die sogenannte erste Art der Absorption, die auf das Reflexionsvermögen einen deutlich meßbaren Einfluß hat. Die Verss. erstrecken sich auf die Best. der Absorption u. des Brechungsvermögens von folgenden Stoffen: *Jodeosin, Fuchsin, Cyanin, Echtblau, Alkaliblau, Rutil, Chlorit, Glas, Brookit, Biotit, Chromglas, Staurolith, Uranglas* bei verschiedenen Temp. Die Absorption wurde nach der Methode von KOENIGSBERGER (Ann. der Physik [4] 4. 796), das Brechungsvermögen nach einer neuen Interferenzmethode bestimmt. Zu diesem Zwecke wurde durch Ablauflassen heißer, konz., alkoh. Farbstofflsgg. prismatische Farbstoffbelege auf Glasplatten erzeugt und die Verschiebung der Interferenzstreifen im homogenen Licht bestimmt. Die Verss. ergaben durchweg eine Verschiebung der Absorptionsstreifen nach der Seite größerer Wellenlängen mit steigender Temp.

Der theoretische Teil bringt die Berechnung der Anzahl schwingender Elektronen und des Verhältnisses von Ladung zu Masse. Es zeigt sich, daß die Gesamtzahl der Elektronen von der Temp. fast unabhängig ist, und daß die Veränderung der Absorption durch die Vergrößerung der Dämpfung zu erklären ist. Die bei den einzelnen Stoffen erhaltenen Resultate stehen im Einklang mit der Valenztheorie von ABEGB. (Ann. der Physik [4] 28. 889—924. 30/3. [19/1.]) SACKUR.

W. Wien, Über positive Strahlen. Zweite Abhandlung. (Vgl. Ann. der Physik [4] 27. 1025; C. 1909. I. 813.) Der Vf. mißt die magnetische Ablenkbarkeit der in Wasserstoff und in Luft erzeugten Strahlen bei verschiedenen hohen Drucken. Die Einzelheiten der Versuchsanordnung werden genau beschrieben, entziehen sich aber einer kurzen Wiedergabe. Die Wärmewrkg. und die Helligkeit der Kanalstrahlen wird zwischen 0,004 u. 0,14 mm Druck thermoelektrisch, bzw. photometrisch gemessen u. gefunden, daß die magnetische Einw. auf die unter gleichen Bedingungen erzeugten positiven Strahlen bei hoher Verdünnung relativ geringer sind. Ein von einem Magneten beeinflusstes Bündel positiver Strahlen verhält sich in einem zweiten magnetischen Feld wie ein nicht beeinflusstes. Bei annähernd gleicher Verdünnung ist die magnetische Einw. von der Entladungsspannung nicht merklich abhängig. Bei gleicher Wärmewrkg. ist die Lichtintensität bei derselben Spannung in höheren Verdünnungen relativ kleiner.

Die Kanalstrahlen des Quecksilbers transportieren keine merkliche positive Ladung, u. eine Ablenkung ist auch in starken magnetischen Feldern durch direkte Beobachtung der Lichtemission nicht wahrzunehmen.

Der Vf. zieht aus seinen Beobachtungen folgende Schlüsse: Die positiven Atome streben wieder dem neutralen Zustande als dem stabilen Gleichgewichtszustande zu. Fehlt die Veranlassung zur Neubildung, so neutralisieren sich sämtliche positive Atome durch vorhandene Elektronen. Bei höheren Gasdrucken sind mehr positiv geladene Atome vorhanden. Wahrscheinlich führen die Zusammenstöße mit ruhenden Gasmolekeln zu der B. von positiven Atomen, was die geringere Zahl positiver Atome in sehr verd. Gasen erklärt. In einer bestimmten Gasverdünnung stellt sich ein stationärer Zustand her. Im Quecksilberdampf sind soviel Elektronen vorhanden, daß die positiven Atome abneutralisiert werden. Das

Leuchten des Quecksilberdampfes geschieht wahrscheinlich im neutralen Zustand. (Ann. der Physik [4] 30. 349—68. 14/10. [Juli.] Würzburg.) W. A. ROTH-Greifsw.

Frederick Soddy, *Mehrfache Atomersetzung; eine Hypothese für die Radioaktivitätstheorie*. Man nimmt gewöhnlich an, daß sich bei der radioaktiven Zers. ein Element unter Abgabe von Strahlen in ein anderes Element umwandelt. Es ist jedoch sehr wohl möglich, daß ein radioaktives Element A sich sowohl in das Element B, wie in das Element C umwandeln kann, so daß z. B. aus Uranium sowohl Radium wie Aktinium entstehen. Dann würde von allen vorhandenen Atomen A sich ein Teil in die Atome B u. ein anderer Teil in die Atome C umwandeln. Die Zerfallsgeschwindigkeit von A folgt dann denselben Gesetzen, wie bei der einheitlichen Zers. Es ist nämlich $\frac{dQ}{dt} = -\lambda_1 Q - \lambda_2 Q$, u. mithin $\frac{Q_t}{Q_0} = e^{-(\lambda_1 + \lambda_2)t}$. Ebenso wäre es möglich, daß aus Uranium Thorium u. Radium nebeneinander entstehen. Vorläufig ließ sich noch keine experimentelle Entscheidung dieser Hypothese herbeiführen. (Philos. Magazine [6] 18. 739—44. November. [13/9.] Physical Chem. Lab. Univ. of Glasgow.) SACKUR.

J. Wallace Walker, *Optische Aktivität und das Asymmetrieprodukt*. Seine Unterss. über das Asymmetrieprod. bei Methyl- und Äthylactat, Methyl- und Äthylmandelsäureester, Methyl- und Äthylchlor- und -brompropionat und Methyl- und Äthylphenylchloracetat führen Vf. zu dem Schluß, daß ein bestimmter Koeffizient der optischen Aktivität für jedes Radikal in dem Sinne wie es nach dem Vorgang von CRUM BROWN auch BOSE und WILLERS (Ztschr. f. physik. Ch. 65. 702; C. 1909. I. 1304) angenommen haben, nicht besteht. Im experimentellen Teil ist zusammen mit Samuel Smiles für die Mandelsäure- u. Phenylchloressigsäureester, zusammen mit Mary Violette Dover für die Milchsäure-, Chlor- u. Brompropionsäureester bei Temp. von 10, 20, 30, 40, 50, 60 u. 70° die D. und M[α] ermittelt worden. Ich greife die bei 20 und 70° erhaltenen Werte jeweils heraus u. stelle sie in folgender Tabelle zusammen:

		D. ²⁰	M [α] ₂₀	D. ⁷⁰	M [α] ₇₀
Mandelsäuremethylester . . .	F. 54,3°	1,1756	-27 950°	1,1284	-23 820°
Mandelsäureäthylester . . .	F. 30°	1,1290	-22 570°	1,0830	-19 710°
Mandelsäurepropylester . . .	F. 24°	1,1005	-20 540°	1,0556	-17 770°
Mandelsäure-n-butylester . . .	F. 31°	1,0720	-21 990°	1,0283	—
Phenylchloressigsäuremethylester . . .	Kp ₈ 124°	1,2080	+7 002°	1,1600	+5 978°
Phenylchloressigsäureäthylester . . .	Kp ₁₃ 133°	1,1580	+6 622°	1,1110	+5 571°
Phenylchloressigsäure-n-propylester . . .	Kp ₁₉ 140°	1,1290	+5 36°	1,0817	+4 863°
Phenylchloressigsäure-n-butylester . . .	Kp ₂₀ 163—164°	1,1040	+6 591°	1,0595	+5 556°
Milchsäuremethylester . . .	Kp ₄₅ 60—61°	1,0895	- 796°	1,0335	- 966°
Milchsäureäthylester . . .	Kp ₅₇ 68—69°	1,0300	-1 216°	0,9751	-1 434°
Chlorpropionsäuremethylester . . .	Kp ₂₅ 49—50°	1,1815	+2 888°	1,1140	+2 524°
Chlorpropionsäureäthylester . . .	Kp ₅₇ 59—60°	1,0890	+2 576°	1,0300	+2 070°
Brompropionsäuremethylester . . .	Kp ₃₆ 61—62°	1,4975	+7 973°	1,4225	+6 610°
Brompropionsäureäthylester . . .	Kp ₂₆ 70—71°	1,3895	+6 240°	1,3195	+5 090°

(Journ. of Physical Chem. 13. 574—84. Oktober.)

LEIMBACH.

Wilhelm Hallwachs, *Spektraltafel der Quecksilberlampe im Ultraviolett, Vorlesungsspektraltafel einiger Bogenspektren*. Für die Identifizierung ultravioletter

Spektrallinien gibt es bisher noch kein bequemes Hilfsmittel. Der Vf. empfiehlt als Vergleichsnormale das Spektrum der Quarzquecksilberlampe auf Entwicklungspapier aufzunehmen. Dieses Verf. gewährt im Gegensatz zu den üblichen photographischen Aufnahmen den Vorteil, daß die Verdunklung bei der Aufnahme nur gering zu sein braucht, da die Empfindlichkeit des Papiers nur im Ultraviolett groß ist. Das Photogramm ähnelt im Aussehen dem Bilde, daß man auf dem Uranglas erhält.

Gegenüber der meist benutzten Unterrichtsspektraltafel des Bunsenbrenners verdient die Vorführung der Bogenspektren den Vorzug. Derartige mit einfachen Mitteln hergestellte Tafeln haben sich im Dresdener Institut bewährt. Sie werden durch Aufkleben von Streifen aus Spektralfarbenpapier auf schwarzes Papier hergestellt, wobei sich durch Veränderung der Streifenbreite die Intensitätsverhältnisse der Linien gut zur Anschauung bringen lassen. (Ann. der Physik [4] 30. 598 bis 601. 4/11. [15/9.] Jugenheim.) SACKUR.

Josef Maria Eder und Eduard Valenta, *Wellenlängenmessungen im sichtbaren Bezirk der Funkenspektren*. (Zweiter Teil.) (Vgl. S. 1718.) Die Vff. setzen ihre Messungen fort für die Spektren von Luft, Aluminium, Antimon, Barium, Blei, Cadmium, Calcium, Chrom, Gold, Indium, Kobalt, Mangan, Molybdän, Nickel, Silber, Strontium, Tantal, Tellur, Thallium, Titan, Vanadium, Wismut, Wolfram, Zink und Zinn. (Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien 118. 1077—1100. Juli. [8/7.]* Wien. Photochem. Lab. der Graph. Lehr- u. Versuchsanstalt; Sep. v. Vf.) BUGGE.

F. Krafft, *Das Sieden als Überwindung der Schwere und die Siedepunktbestimmung unter gewöhnlichem Druck*. (Vgl. S. 1953.) Der Vf. hat in Gemeinschaft mit D. Lohmann nachweisen können, daß der Einfluß der Schwerkraft auf der Erdoberfläche in verschiedenen Breitengraden so merkbar ist, daß er selbst für flüchtigere Substanzen Siedepunktdifferenzen von Zehntelgraden verursachen kann. Er verwendete zur Prüfung *p*-Xylol und Äthylbromid, die er mittels eines eigens konstruierten Spiritusbrenners in einem gläsernen Apparat mit Dampfmantel und Präzisionsthermometer unter Anwendung von Platintetraedern als Siederleichterer zum Sd. brachte. Dabei stellte er fest, daß zwischen 750 u. 760 mm Luftdruck einer Druckänderung von 1 mm für das *p*-Xylol eine Siedepunktänderung von $0,052^\circ$, für Äthylbromid zwischen 739 u. 753 mm einer Druckänderung von 1 mm eine Siedepunktänderung von $0,049^\circ$ entspricht. Auf dem Königsstuhl (564 m Meereshöhe) siedete *p*-Xylol um etwa $0,02^\circ$ tiefer als in Heidelberg (125 m). Der Unterschied für $8\frac{1}{2}$ Breitengrade (Gothenburg—Heidelberg) ergibt sich aus folgenden Zahlen des Präzisionsthermometers, umgerechnet auf 757 mm Druck: Gothenburg—Heidelberg Siededifferenz $0,0385^\circ$, Gothenburg—Bremen $0,0230^\circ$, Bremen—Heidelberg $0,0155^\circ$. Äthylbromid siedete in Bremen etwa $0,015^\circ$ höher als in Heidelberg (3,5 Breitengrade Unterschied). — Auf der Sonne wird der Einfluß der Schwere auf die Verdampfungs- und Siedetemp. der Substanzen ein außerordentlich großer und diese Temp. werden daher sehr hoch sein.

Die Verss. zeigen, daß völlig genaue Siedepunktbestat. zurzeit schwer ausführbar sind wegen der großen Unsicherheiten mangels einer rationellen Molekularmechanik. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 80. 469—72. 29/10. Lab. v. F. KRAFFT. Heidelberg.) BLOCH.

Anorganische Chemie.

A. Werner, *Theoretische Grundlagen für die Strukturformeln der anorganischen Verbindungen*. Zusammenfassung der Anschauungen des Vfs. über die Struktur

anorganischer Verbb. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 28. 317—32. 15/10. September. Zürich.) JOST.

Wilhelm Hallwachs, *Lichtelektrische Messung geringer Ozonkonzentrationen; Wirkung des Goldsteinschen Ozonisierungsverfahrens bei großen Verdünnungen.* Die Messung geringer Ozonkonzentrationen gelingt durch die lichtelektrische Best. der Absorption von ultraviolettem Licht, da nach den Verss. von MEYER (Ann. der Physik [4] 12. 849; C. 1904. I. 9) das Ozon bei $258 \mu\mu$ einen ungeheuer großen Absorptionskoeffizienten besitzt. In einem 100 cm langen Absorptionsrohr, welches Ozon von 0,01 mm Druck enthält, werden etwa 30% des Lichtes absorbiert, die sich lichtelektrisch auf $\frac{1}{2}\%$ bestimmen lassen. Bei der Darst. des Ozons nach dem Verf. von GOLDSTEIN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 3042; C. 1903. II. 930) wurde gefunden, daß diese Methode in sehr verd. Sauerstoff keine vollständige Ozonisierung bewirkt. Mit Hilfe der neuen Absorptionsmethode wurde der *Zerfall des Ozons* messend verfolgt. Die Zers. erfolgte etwa nach einer Exponentialfunktion; doch entsprach nach der Beendigung des Zerfalles der Sauerstoffdruck nicht der Anfangskonzentration des Ozons. Es muß dahingestellt bleiben, ob das verschwundene Gas von den Elektroden absorbiert oder eventuell an den Glaswänden adsorbiert wird. (Ann. der Physik [4] 30. 602—6. 4/11. [15/9.] Jugendheim.) SACKUR.

F. Pollitzer, *Über das Gleichgewicht der Reaktion $H_2S + 2J = 2HJ + S$ und die Dissoziation des Schwefelwasserstoffs.* Der Vf. hat entgegen BERTHELOT (C. r. d. l'Acad. des sciences 87. 668) und JACOBSEN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 20. 1999) gefunden, daß trockener Schwefelwasserstoff bei Zimmertemp. auf festes Jod unter B. merklicher Mengen von HJ und festem S leicht einwirkt, deren Menge jedoch so gering ist, daß sie für die meisten Zwecke vernachlässigt werden kann. Diese Rk. verläuft glatt ohne Nebenrk. und führt zu einem bequem meßbaren und mit ziemlicher Geschwindigkeit sich einstellenden Gleichgewichtszustande. Zur Ermittlung des Gleichgewichtszustandes genügt nach $K_1 = \frac{[HJ]^2 [S]}{[H_2S] [J_2]}$, für den

Fall, daß festes J und fester S als Bodenkörper zugegen sind, nach $K_2 = \frac{[HJ]^2}{[H_2S]}$

die Best. der Konzentrationen von HJ und H_2S . Der Vf. verfuhr deshalb so, daß er trockenen H_2S , eventuell mit H verd., bei konstanter Temp. mit J und S sättigte, aus dem Gasgemisch, welches aus H_2S , HJ, J_2 und eventuell H_2 sich zusammensetzte — die Konzentration des S-Dampfes ist praktisch Null — das Jod durch Abkühlen auf -40° ausfror, HJ in W. absorbierte und mit Baryt titrierte, den H_2S durch Absorption in NaOH zur Wägung brachte und den H elektrochemisch maß.

Die experimentellen Einzelheiten sind im Original angegeben. Für das Gleichgewicht $2HJ + S_{\text{fest}} = H_2S + 2J_{\text{fest}}$ fand der Vf. bei $40,1^\circ K \cdot 10^3 = 1,90 (\pm 0,04)$, bei $50,1^\circ = 4,50 (\pm 0,11)$, bei $60,2^\circ = 9,96 (\pm 0,19)$. Daraus berechnete er die Dissoziation des Schwefelwasserstoffs in festen S und H bei Zimmertemp. und fand sie in Übereinstimmung mit der Näherungsformel des NERNSTschen Wärmetheorems. Die Wärmetönung obiger Rk. wurde übereinstimmend mit THOMSEN zu 17200 cal. berechnet; die *Bildungswärme des Schwefelwasserstoffs* ergibt sich daraus zu 5200; eine kritische Zusammenstellung der calorimetrischen Bestat. liefert den Wert 4500—5000 cal. Die *Verdampfungswärme des Schwefels* zu S_2 bei Zimmertemp. ergibt sich mit Benutzung des PREUNESchen Wertes (Ztschr. f. anorg. Ch. 55. 279; C. 1907. II. 1384) für die Wärmetönung $2H_2 + S_2 = 2H_2S + 39400$ cal. und unter Berücksichtigung der spezifischen Wärmen zu 28500 cal.

Die Anwendung verschiedener Modifikationen von S als Bodenkörper gibt eine indirekte Methode zur Best. ihrer Dampfdrucke, und man könnte auf diese Weise die Dampfdrucke der unterkühlten fl. Modifikation (unl. S) messen. Im Anhang berichtet der Vf. über Verss. über das Gleichgewicht in wss. Lsg. und in der Gasphase darüber.

Berüglich der Einzelheiten sei auf die angewendete Apparatur verwiesen. Der H_2S wurde aus CaS und ca. 10%ig. HCl dargestellt. Seine Löslichkeit in Wasser bei 25° beträgt 0,1041 Mole pro Liter; sie wächst stark mit zunehmendem Gehalt der Lsg. an HCl . Ein sauberes und für manche Zwecke geeignetes Verf. zur Darst. von reinem, mit H_2 vermischem H_2S besteht im Durchleiten von H_2 durch sd. Schwefel, doch gelangt man wegen der geringen Reaktionsgeschwindigkeit nicht leicht über 50% H_2S . (Ztschr. f. anorg. Ch. 64. 121—48. 8/10. [25/7.] Inst. f. physik. Chemie Berlin.)
BLOCH.

H. Pélabon, Über die Schmelzbarkeit der Mischungen, welche Schwefel, Selen, Tellur mit den Metallen bilden können. Vf. faßt frühere Abhandlungen über die Schmelzkurven der Gemische von Antimon u. Schwefel, Antimon u. Selen, Antimon und Tellur (C. r. d. l'Acad. des sciences 138. 277; 142. 207; C. 1904. I. 708; 1906. I. 638), von Zinn und Schwefel, Zinn und Selen, Zinn und Tellur (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 1147; C. 1906. II. 99), von Wismut und Schwefel, Wismut und Selen, Wismut und Tellur, Arsen u. Tellur (C. r. d. l'Acad. des sciences 137. 643; 146. 1397; C. 1903. II. 1267; 1908. II. 667; Journ. de Chim. physique 2. 321; C. 1904. II. 822), von Thallium und Schwefel, Thallium und Selen, Thallium und Tellur (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 118; C. 1907. II. 1389) von Blei u. Selen (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1159; C. 1907. II. 379), von Silber u. Schwefel, Silber und Selen, Silber u. Tellur (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 294; C. 1906. II. 854) von Gold und Tellur (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 1176; C. 1909. II. 114) mit weiteren Verss. über die Gemische von Blei und Tellur zusammen. Nachzutragen ist: Die Schmelzkurve der $Pb-Te$ -Mischungen ist von 0—50 At.-% Pb der der $Pb-Se$ -Mischungen sehr ähnlich. Zwischen dem der Verb. $PbTe$ entsprechenden Maximum (bei 860°) und dem F. des Te (452°) liegt bei 9,7 At.-% Pb u. 403° ein Eutektikum. — Die Mischungen von Arsen mit Schwefel, bezw. Selen geben glasige Massen. — Gold vereinigt sich weder mit Schwefel, noch mit Selen. (Ann. Chim. et Phys. [8] 17. 526—66. August)
GROSCHUPF.

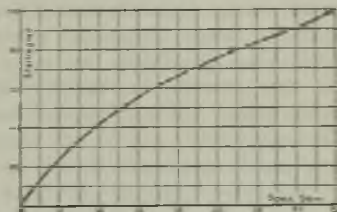


Fig. 75.

M. E. Diemer und Victor Lenher, Das spezifische Gewicht und die prozentuale Stärke von seleniger Säure. Es werden zwei Darst. der selenigen S. mitgeteilt und zahlreiche Best. der D_{20} , in Verbindung mit dem Grad der Stärke des jeweiligen Präparats. Die Resultate sind in einer Tabelle u. in nebenstehender Kurventafel (Fig. 75) niedergelegt. (Journ. of Physical Chem. 13. 505—11. Oktober. Madison. Wise. Chem. Lab. Univ. of Wisconsin.)
LEIMBACH.

Robert Whytlaw Gray und Frank Playfair Burt, Das Atomgewicht des Chlors. [Die in einer vorläufigen Mitteilung (Proceedings Chem. Soc. 24. 215; C. 1909. I. 1848) angeführten Zahlen enthalten einen Berechnungsfehler, so daß sie durch die im folgenden wiedergegebenen zu ersetzen sind] Diese Best. des At.-Gew. des Chlors setzt sich aus einer Best. der D . des HCl , einer volumetrischen

Analyse desselben, sowie aus einer Best. der *p-v*-Isotherme des HCl bei 0° zwischen den Drucken 780 und 150 mm zusammen. Der verwendete HCl wurde aus NaCl oder NH₄Cl und H₂SO₄ oder aus Siliciumtetrachlorid und W. dargestellt und nach dem Trocknen und Entfernen des Cl durch Überleiten über Hg durch fraktionierte Dest. gereinigt. Unter Berücksichtigung der Adsorption des HCl durch die Gefäßwandung u. nach Anbringung einer Korrektur für die Abweichung des HCl vom BOYLESchen Gesetz wurde als Mittelwert von 21 Bestst. das *Gewicht eines Normal-liters Chlorwasserstoff* (bei 0°, 760 mm, 45° geogr. Breite) zu 1,63915 g gefunden. Bei der Zers. des HCl durch erhitztes Aluminium wurde gefunden, daß 2 Vol. HCl 1,00790 ± 0,000017 Vol. H₂ liefern, woraus sich, wenn 1 l Wasserstoff 0,089873 g wiegt, das Mol.-Gew. HCl zu 36,467 und schließlich Cl = 35,459 (H = 1,00762 für O = 16) berechnet. Eine Bestätigung dieser Zahlen liegt in dem Resultat der Best. des Mol.-Gew. des HCl aus den Grenzdichten des HCl und O₂, das HCl = 36,469 ergab, woraus Cl = 35,461 folgt. Die *Grenzdichten* wurden durch Extrapolation aus den neu bestimmten *p-v*-Isothermen des Sauerstoffs u. Chlorwasserstoffs zu 1,42762 g, bzw. 1,62698 g per l bei 0° 760 mm ermittelt. Während aber die Isotherme des O eine gerade Linie ist, nimmt für HCl die Änderung von *p-v* mit abnehmendem Druck ab, u. zwar so, daß bei niederen Drucken die Geschwindigkeit der Abnahme größer ist. Würde, was immerhin wahrscheinlich ist, eine derartige Kompressibilitätskurve für alle Gase, die sich bei 0° unterhalb ihrer kritischen Punkte befinden, charakteristisch sein, so sollte das richtig angewandte Prinzip von D. BERTHELOT für die leicht zu verflüssigenden Gase ebenso genaue Resultate ergeben, wie für die permanenten Gase (vgl. GUYE, C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 1330; C. 1908. I. 703). Der Durchschnittswert beider Bestst. ist also Cl = 35,460; diese Zahl ist zugleich das arithmetische Mittel aller neueren Bestst., so daß man wohl mit ziemlich großer Sicherheit die auf den Wert H = 1,00787 bezogenen Werte als zu groß ansehen kann. (Journ. Chem. Soc. London 95. 1633 bis 1671. Okt. London. Univ. College.)

FRANZ.

F. A. Gooch und F. L. Gates, *Die Erscheinungen bei der elektrolytischen Zersetzung von Chlorwasserstoffsäure*. Vff. haben die Elektrolyse der HCl unter verschiedenen Bedingungen untersucht. Der benutzte App. war ein HOFFMANN'scher App. mit einem HEMPELSchen Niveaugefäß, so daß die Gasmessungen bei atmosphärischem Druck ausgeführt werden konnten; die Elektroden waren durch die Gummistopfen eingeführt; bei anderen Verss. war der App. mit einer Anode versehen, die entweder aus einem Silberfiltertiegel mit einer Asbestschicht oder aus gefälltem Silber auf der Schicht eines Porzellanfiltertiegels bestand. Dieser App. war so angeordnet, daß S. von bekanntem Gehalt aus dem Niveaugefäß eintreten konnte, um die Anodenflüssigkeit zu ersetzen, die langsam abfiltrierte, um die Zus. des Elektrolyten konstant zu halten, und um abgespültes und kolloides AgCl zu sammeln. — Unter den gewählten Bedingungen entwickelte sich Sauerstoff nur, wenn die angreifbare Silberfläche klein war, und seine Menge reichte bei weitem nicht an die von DOUMER (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 329. 687. 894; C. 1908. I. 1251. 1599. 2079) angegebenen Beträge heran; wenn Sauerstoff freigemacht wurde, so war dessen Entw. immer von erkennbaren Chlormengen begleitet; Silberoxyd im Gemisch mit Silberchlorid wurde auf der Anode bei jedem Vers. beobachtet, und die B. des Oxyds begann sogleich mit dem Einsetzen der Elektrolyse; das Silberoxyd ist der Einw. der HCl u. des freien Cl im ionisierten oder molekularen Zustand ausgesetzt, während das festhaftende AgCl auf der Anode bleibt; die Entw. von Sauerstoff konnte leicht unterbrochen werden, wenn man die schützende Schicht auf der Anode zerstörte. Die Bedingungen, unter denen sich kolloidales AgCl bei der Elektrolyse von HCl bildet, treten anscheinend dann auf, wenn Silberoxyd auf

der Anode von Cl angegriffen wird, wobei ein Teil des AgCl durch direkte Einw. von Cl auf Silberoxyd entsteht, und ein Teil durch die Wrkg. von HCl auf l. Silberhypochlorit; Vf. glauben, daß diese Rk. in jedem Falle die B. einer Wolke von kolloidalem AgCl an der Anode bei den Überführungsvers. von NOYES und SAMMET (Journ. Americ. Chem. Soc. 24. 949; C. 1902. II. 1400) mit Lsgg. der Chloride veranlaßte. — Weitere Vers. wurden mit durch AgCl geschützten Anoden aus Silber angestellt; dabei ergab sich, daß das Verhältnis der Volumina von Sauerstoff und Wasserstoff bei der Elektrolyse direkt von der Konzentration der HCl abhängt, und daß bei einer Konzentration von 0,43 Tln. in 1000 DOUMERS Verhältnis (O : H = 0,331) nur dann erhalten wird, wenn die Anode weitgehend von der Einw. von Cl und O geschützt wird.

Vers., die unter Anwendung einer Platinanode ausgeführt wurden, ergaben, daß für niedrige Konzentrationen, 0,86 und 0,43 Tle. in 1000 die Verhältnisse der Volumina von O und H im Mittel nur wenig niedriger sind als die mit einer geschützten Silberanode erhaltenen; für die höheren Konzentrationen ist das Verhältnis viel kleiner als bei einer Silberanode, wahrscheinlich deswegen, weil bei der höheren Konzentration der S. der Einfluß der sehr viel höheren, aber unbestimmbaren Stromdichte auf der Silberanode von Wichtigkeit sein kann. Die Verhältnisse, die mit der Platinanode erhalten wurden, sind niemals höher als die mit der Silberanode erhaltenen, weshalb die Platinanode in Lsgg. noch geringerer Konzentration angewandt wurde. Das höchste Verhältnis von O:H, das so bei der niedrigsten Konzentration, 0,0086 Tle. in 1000, und bei der höchsten Stromintensität aufgefunden wurde, 0,477, fällt bis auf 5% mit dem Verhältnis zusammen, das man finden würde, wenn W. der primäre und einzige Elektrolyt wäre.

Die Ergebnisse vorliegender Arbeit widersprechen also der Ansicht von DOUMER, daß das Verhältnis der bei der Elektrolyse von HCl entwickelten Volumina von H und O konstant und unabhängig von Stromstärke und Konzentration der Lsg. seien, u. liefern demnach keine Basis für DOUMERS Berechnung der gleichen *Geschwindigkeit für das Wasserstoff- und Chlorion*. Die beobachteten Erscheinungen liefern kein Kriterium zur Entscheidung darüber, wieviel von dem freigemachten O durch die Fl. übergeführt, und wieviel durch die Wrkg. des übergeführten Cl an der Anode frei gemacht wird. (Ztschr. f. anorg. Ch. 64. 273—86. 30/10. [4/8.] New-Haven, U. S. A. The Kent Chem. Lab. of Yale Univ.)
BUSCH.

F. A. Gooch und H. L. Read, *Die elektrolytische Bestimmung von Chlor in Chlorwasserstoffsäure unter Anwendung einer Silberanode*. (Vgl. auch das vorsteh. Ref.) Aus den in verschiedener Weise ausgeführten Vers., deren Einzelheiten aus dem Original zu ersehen sind, ergibt sich, daß die elektrolytische Best. des Cl der HCl unter Anwendung einer Silberanode keineswegs ein genaues Verf. ist. Selbst wenn Vorsichtsmaßregeln getroffen werden, die Anode in Lsgg. von Silberosalzen zu plattieren, die, wenn sie eingeschlossen werden, nur Silber hinterlassen können, u. selbst wenn man die Anode mit dem Nd. erhitzt, bis sich das anhaftende Silberoxyd zers., sind die Resultate sehr unregelmäßig und immer zu niedrig. — Der Vorgang bei der Elektrolyse besteht nicht einfach im Freiwerden von Wasserstoff an der Kathode und Bindung von Chlor an der Anode, sondern diese Vorgänge werden noch je nach den Bedingungen in kleinerem oder größerem Maßstabe begleitet durch Bindung von Sauerstoff, B. der Sauerstoffverbb. des Cl (unterchlorige S. und Chlorsäure) und Auflösung des Silbers von der Anode nebst mehr oder weniger vollkommener Überführung zur Kathode. (Ztschr. f. anorg. Ch. 64. 287 bis 297. 30/10. [4/8.] New-Haven. U. S. A. The Kent Chem. Lab. of Yale Univ.)

BUSCH.

Ernst Cohen und J. Olie jun., *Die dynamische Allotropie des Phosphors*. Um Klarheit darüber zu erhalten, welche Bewandnis es mit den verschiedenen in der Literatur beschriebenen Modifikationen des Phosphors hat, wurden käufliche Phosphorpräparate verschiedener Herkunft in verschiedener Weise gereinigt, und die so gewonnenen Muster auf ihre D. untersucht, nachdem sie teilweise längere Zeit auf verschieden hohe Temp. erwärmt worden waren. Die Verss. lehren, daß zwei allotrope Modifikationen des Phosphors existieren, die als dynamisch-allotrope Stoffe zu betrachten sind, nämlich weißer Phosphor (auch gelber Phosphor genannt), und metallischer Phosphor (violetter P, HITTORFScher P, D.¹⁵, 2,2). Der sogenannte rote oder amorphe Phosphor ist lediglich eine feste Lag. des weißen in dem metallischen; die Zus. dieser Lag. ist unter anderem eine Funktion der Temp. Die in der Literatur anzufindenden physikalischen Konstanten des „roten Phosphors“ haben keine Bedeutung. (Chemisch Weekblad 6. 821—48. 23/10. Utrecht. VAN'T HOFF-Lab.) HENLE.

O. Kallauner, *Über den Einfluß des Calciumcarbonats auf die Wasserglaslösung*. Die beim Vermischen von CaCO_3 mit Wasserglaslag. eintretende Erhärtung ist in der Abscheidung von SiO_2 , die abhängig ist von der Einw. der CO_2 und dem Wasserverluste an der Luft, begründet. Das CaCO_3 bildet hauptsächlich einen Ausfällungsstoff und reagiert nur in sehr geringem Maße mit der Wasserglaslag. Mischungen mit SrCO_3 und BaCO_3 zeigen das gleiche Verhalten. (Chem.-Ztg. 33. 1174—75. 6/11. Prag. K. K. Böhm. Techn. Hochschule.) RÜHLE.

Wilhelm Hallwachs, *Über die lichtelektrische Empfindlichkeit des Kaliums als Funktion der Wellenlänge*. Im allgemeinen nimmt man an, daß die lichtelektrische Empfindlichkeit der Metalle im Ultraviolett am größten ist, während ELSTER und GETTEL (Ann. der Physik [3] 52. 433) für die Alkalimetalle ein Maximum im Gebiet der sichtbaren Strahlen gefunden haben. Zur Aufklärung wurde der lichtelektrische Effekt einer Kaliumzelle mit Quarzfenster im sichtbaren Gebiet und Ultraviolett bestimmt. Als Lichtquelle diente eine Quarzquecksilberlampe, und für noch kürzere Wellen ein Lichtbogen mit Kohlen, deren Docht aus reiner Tonerde, Kohlepulver u. W. besteht. Mit seiner Hilfe wurde die Linie $217 \mu\mu$ benutzt. Die Verss. ergaben, daß im ganzen untersuchten Gebiet die lichtelektrische Empfindlichkeit mit abnehmender Wellenlänge stark ansteigt. (Ann. der Physik [4] 30. 593—97. 4/11. [15,9.] Jügenheim.) SACKUR.

J. P. Wibaut, *Gleichgewichte in dem System $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4Cl , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ und H_2O* . Ammoniumsulfat spaltet bekanntlich ein Wasseralkoholgemisch, in dem es gelöst wird, bei einer bestimmten Konzentration in zwei Schichten, von denen die spezifisch schwerere mehr Salz u. mehr W., aber weniger A. enthält als die obere. Hier soll nun untersucht werden, wie sich ein solches System bei Zufügung eines gleichnamigen Salzes wie Ammoniumchlorid verhält, das für sich allein im W.-A.-Gemisch keine Entmischung bewirkt. Die Versuchstemp. ist 30° , die Resultate der Unters. werden in einem Tetraeder dargestellt, dessen Eckpunkte die Komponenten bedeuten. Zusammenfassend läßt sich sagen: Wenn man zu einem Gemenge von A., W. und $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, die in einem solchen Verhältnis zueinander gemischt sind, daß sich 2 Fll. im Gleichgewicht mit festem Salz gebildet haben, ein wenig NH_4Cl fügt, so verteilt sich dieses zwischen die beiden Flüssigkeitsschichten. Zugleich verändert sich die Zus. der Flüssigkeitsschichten in der Weise, daß der Gehalt an $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ in der Unterschicht ab-, in der Oberschicht zunimmt, der Alkoholgehalt dagegen umgekehrt. Der Gehalt an W. bleibt in der Unterschicht beinahe konstant und nimmt in der Oberschicht zu. Die vereinigten Fll. werden bei weiterem Zu-

satz von NH_4Cl mehr und mehr in der Zus. gleich. Nahe beim kritischen Punkt fand sich ein Gemenge von ca. 22% A., ca. 17% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, ca. 5% NH_4Cl und ca. 56% W. Zusatz von einigen Körnchen NH_4Cl auf ca. 100 g dieses Gemenges war genügend, um die Flüssigkeitsschichten verschwinden zu lassen. (Chemisch Weekblad 6. 401—9. 12/6. [April.] Leiden. Anorg.-chem. Lab.) LEIMBACH.

A. Guntz und W. Broniewski, *Über den elektrischen Widerstand der Alkalimetalle, des Galliums und Tellurs.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. 1909. I. 427.) Nachzutragen ist folgendes. Der F. des reinen Caesiums wurde zu $28,2^\circ$, derjenige des reinen Rubidiums zu $37,0^\circ$ gefunden. (Journ. de Chim. physique 7. 464—85. 1/10. Nancy. Chem. Inst) DÜSTERBEHN.

E. Rengade, *Untersuchungen über die Suboxyde der Alkalimetalle. I. Allgemeine Methoden.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] 5. 989—94. 20/10.—5/11. — C. 1909. II. 108.) DÜSTERBEHN.

E. Rengade, *Untersuchungen über die Suboxyde der Alkalimetalle. II. Die Suboxyde des Caesiums.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. S. 108.) Nachzutragen ist folgendes. Reines Caesium schm. bei $28,25^\circ$. Die Farbe des reinen Cs ist ein schwaches Gelb; bei der Oxydation färbt sich das Cs in zunehmendem Maße rötlichgelb, ohne seinen Metallglanz zu verlieren. Das Oxyd Cs_7O besitzt die Farbe einer Bronze mit 12% Sn. Die Prodd. mit 0,4—0,5 At. O werden goldkäuferfarben; bei fortschreitender Oxydation nähert sich die Farbe immer mehr einem dunklen Violett, und der Metallglanz verschwindet allmählich. Das reine Oxyd, Cs_3O , ist schön scharlachrot gefärbt. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 5. 994—1003. 20/10. bis 5/11.) DÜSTERBEHN.

S. Shemtschunyn und I. Schepelw, *Phosphorverbindungen des Kobalts* Durch die Flüchtigkeit und leichte Oxydierbarkeit des Phosphors ist die Darst. u. auch das Studium der Metallphosphide sehr erschwert. Zwar wurden von PELLETIER, BERTHIER, SCHRÖTTER, ROSE u. GRANGER verschiedene Darstellungsmethoden dieser Verbb. ausgearbeitet, aber jede von ihnen hat ihre Nachteile. Eine befriedigende Lösung dieser Aufgabe glauben Vf. auf folgende Weise erreicht zu haben. Aus einem Gemisch des roten Phosphors mit fein gepulvertem Metall werden Kügelchen zubereitet und in einen glühenden, im Kryptolofen befindlichen Tiegel eingetragen. Dabei verbrennt der Phosphor teilweise, zum Teil aber verbindet er sich mit dem Metall. Nachdem sich auf solche Weise einige Gramm des Phosphids gebildet haben, bedeckt man sie mit einer schützenden Schicht von geschmolzenem Chlorbarium und erhöht die Temp des Ofens, bis das Phosphid geschmolzen ist. In diese geschmolzene M. wird roter Phosphor in Asbesthüllen eingeführt, bis sich das Metall mit demselben gesättigt hat. Hierauf werden neue Mengen des Metalles und dann wieder roten Phosphors eingeführt, bis man eine genügende Menge des Phosphids erhalten hat, der als Ausgangsmaterial zur Darst. phosphorärmerer Legierungen dient.

Über Phosphorverbb. des Kobalts existieren zahlreiche Angaben. Folgende Phosphide sind beschrieben worden: Co_4P_3 von SCHRÖTTER (1849) und GRANGER (1896), Co_3P_2 von ROSE (1832), Co_4P von GRANGER (1896) u. MORONNEAU (1900) und Co_2P_3 von GRANGER. Vf. hatten nach der thermometrischen Methode, mit Hilfe des Registrierpyrometers von KURNAKOW, u. auch mkr. die Phosphor-Kobalt-Legierungen in dem Konzentrationsintervall von 0—33,7 Atom-% P untersucht. Phosphorreiche Legierungen zersetzen sich bereits unterhalb ihrer FF. Folgende Temp. wurden von Vf. registriert:

Atom-% P . . .	0	3,36	6,20	8,25	10,70	13,25	17,32	18,56	19,85
Erstarr.-Tempp. .	1500°	1443°	1390°	1346°	1280°	1198°	1125°	1064°	1022°
Eutekt. Tempp. .	—	1020°	1020°	1020°	1022°	1022°	1022°	1022°	1022°
Umwandl.-Tempp.	—	—	—	917°	918°	920°	920°	920°	920°
Atom-% P . . .	21,05	22,60	24,20	27,83	30,00	32,75	33,33	33,45	33,70
Erstarr.-Tempp. .	1075°	1122°	1193°	1268°	1329°	1378°	1386°	1386°	1382°
Eutekt. Tempp. .	1022°	1022°	1022°	1022°	1022°	1022°	—	—	—
Umwandl.-Tempp.	920°	920°	920°	920°	920°	920°	920°	920°	920°

Das aus diesen Temperaturdaten konstruierte Diagramm der Phasengleichgewichte besteht aus der Erstarrungskurve, einer eutektischen Linie bei 1022° u. einer Umwandlungslinie bei 920°. Die Erstarrungskurve zerfällt in die Löslichkeitslinie des Kobalts von 0—19,85 Atom-% P und die Löslichkeitslinie des Phosphids Co_3P von 19,85—33,70 Atom-% P. Das bei 33,33 Atom-% P u. 1386° liegende Dystektikum entspricht dem F. der Verb. Co_3P , welche trotz dieser hohen Temp. nicht merklich dissoziiert. Bei 920° wandelt sich die α -Modifikation des *Dikobaltphosphids* in die magnetische β Modifikation, D. 6,3—6,6 und Härte ca. 6,0. Das *Dikobaltphosphid* bildet mit metallischem Kobalt keine festen Legg. Es sprechen dafür die normale Größe der atomaren Depression der Erstarrungstemp. des Kobalts und die Erstreckung der eutektischen Linie bis zu 3,36 Atom-% P. Alle diese Schlußfolgerungen wurden von Untersuchungsergebnissen der Mikrostruktur obiger Legierungen vollkommen bestätigt. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **41**. 862—75. 12/9.; Ztschr. f. anorg. Ch. **64**. 245—57. 30/10. Petersburg. Chem. Lab. d. Polytechnikums)

v. ZAWIDZKI.

J. A. Gray, *Das Endprodukt der Zersetzungsreihe des Uraniums*. BOLTWOOD hat aus der von ihm gefundenen Proportionalität des Blei- und Uraniumgehaltes radioaktiver Mineralien geschlossen, daß Blei das Endprodukt der Uranreihe darstellt. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **23**. 77; C. 1907. I. 1097.) Da aber die untersuchten Uranmineralien möglicherweise durch Beimengungen fremder Herkunft verunreinigt sind, so ist dieser Beweis noch nicht bindend. Der Vf. untersucht daher Substanzen, bei welchen dieser Einwand nicht gemacht werden kann, nämlich die hydratisierten *Phosphate des Uraniums* mit *Calcium* und *Kupfer*. Diese Stoffe kommen in charakteristischen Krystallen vor und sind so rein, als ob sie künstlich gereinigt wären. Die spektroskopische Prüfung eines *Autunites* (Uranium-Calciumphosphat) ergab neben den Linien des Uraniums und Calciums nur Linien von Eisen, Blei, Barium und Strontium. Ba und Sr kommen immer neben Ca vor. Fe wird in fast allen Mineralien gefunden, dagegen ist das Vorkommen von Pb sehr bemerkenswert. Auch eine andere Probe von *Autunit* anderer Herkunft und ein *Torbernit* (Kupferuranphosphat) zeigten die Pb-Linien. Aus der Intensität der Bleilinen in dem zuerst untersuchten *Autunit* konnte geschlossen werden, daß dieser etwa $\frac{1}{20000}$ g von Pb im g enthält. Daraus kann das Alter des Minerals zu etwa 1 Millionen Jahren berechnet werden. (Philos. Magazine [6] **18**. 816—18. Nov.

SACKUR.

W. T. Kennedy, *Über den aktiven Beschlag von Aktinium in gleichförmigen elektrischen Feldern*. In einem elektrischen Felde setzt sich der aktive Beschlag von Emanationen bekanntlich vornehmlich an der Kathode ab. Bei vermindertem Gasdruck jedoch tritt auch an der Anode eine merkliche Aktivität auf. (MAKOWER, Philos. Magazine [6] **10**. 526; C. 1905. II. 1661; RUSS, Philos. Magazine [6] **15**. 601; C. 1908. I. 2013.) Zur Aufklärung dieser Erscheinung hat der Vf. Verss. mit Aktiniumemanation unternommen und hat die Abstände der Elektroden von dem

emanierenden Aktiniumpräparat, die Natur der Gase, die Drucke und die Stärke des elektrischen Feldes variiert. Die wichtigsten Ergebnisse sind die folgenden: Bei gewöhnlichen Drucken überwiegt in allen Gasen die Aktivität der Kathode bei weitem. Bei Verminderung des Druckes wächst stets der relative Betrag der Anodenaktivität. Bei beiden Elektroden tritt bei einem bestimmten Drucke ein Maximum der Aktivitäten auf, u. zwar liegt dieses an der Anode bei niedrigerem Drucke als an der Kathode. Der Druck, bei dem diese Maximalaktivität erreicht wird, ist in Wasserstoff größer als in Luft, in dieser größer als in Kohlendioxyd. Dies steht in Zusammenhang mit dem Diffusionskoeffizienten der Emanation in diesen Gasen. Oberhalb dieses kritischen Druckes ist die Aktivität beider Elektroden zusammengekommen unabhängig davon, ob zwischen den Elektroden ein elektrisches Feld besteht oder nicht. Unterhalb dieses Wertes jedoch erhält man ohne Feld nur einen Bruchteil der gesamten Aktivität. Steigert man bei vermindertem Druck die Potentialdifferenz, so erhält man zwischen 200 und 450 Volt einen konstanten Betrag der Aktivitäten. Oberhalb dieser Spannung, die das Funkenpotential der benutzten Versuchsanordnung darstellt, wächst die Menge des aktiven Beschlages, bis sie bei etwa 800 Volt wieder einen konstanten Betrag erreicht. (Philos. Magazine [6] 18. 744—57. Nov. [26/5.] Physical Lab. Univ. of Toronto.) SACKUR.

Ernst Cohen und Katsuji Inouye, *Die Metastabilität unserer Metallwelt*. Die mit der kürzlich (S. 1207) beschriebenen Zinnkrankheit zusammenhängenden Erscheinungen sind inzwischen auch bei verschiedenen anderen Metallen beobachtet worden. Die Verss., welche zu den Beobachtungen geführt haben, wurden wie folgt angestellt: Stücke des zu untersuchenden Metalles wurden mittels einer kleinen Walze zu dünnen Platten verarbeitet, letztere mit A. und Ä. entfettet, in kleine Stücke geschnitten, und mit Hilfe eines geeigneten Ätzmittels in einen Teil der Platten Figuren eingätzt; alsdann wurde gespült, jedesmal ein geätztes Blatt auf ein zweites ungeätztes Blatt gelegt, die beiden Blätter zwischen zwei aufeinanderzuschraubende Eisenplatten gebracht, u. letztere in einem Trockenofen längere Zeit einer bestimmten konstanten Temp. ausgesetzt, worauf die Metallblätter makroskopisch und mikroskopisch untersucht wurden. Vorher hatte man sich durch einen ähnlichen, aber bei Zimmertemp. ausgeführten Vers davon überzeugt, daß ein einfacher Abdruck der Ätzfiguren von dem einen Metallblatt auf das andere unter den beschriebenen Bedingungen nicht eintrat.

Es zeigte sich, daß ebenso wie beim Zinn an den mit den angeätzten Stellen des einen Metallblattes in Berührung kommenden Stellen des anderen, nicht geätzten Metallblattes, vorausgesetzt, daß die Temp. während des Vers. hoch genug war, eine Infektion eintrat, u. zwar war an der betreffenden Stelle ein Fleck wahrzunehmen, der sich u. Mk. als deutlich krystallinisch erwies. Die Erscheinung wurde bei *Blei*, *Zinn*, *Messing* u. *Wismut*. in geringem Maße auch bei Kupfer, beobachtet, wogegen Verss. mit Nickel kein positives Resultat ergaben. Stets stellt das geätzte Metall den stabilen, das forcierte, nicht geätzte den metastabilen Zustand dar, und man muß annehmen daß die Metalle, so wie wir sie im täglichen Leben vor uns haben, sich alle in einem metastabilen Zustand befinden, daß also alle Metalle, die mechanischen Einww. ausgesetzt waren, an der Forcierkrankheit leiden. Es erklären sich hierdurch verschiedene, in der Technik beobachtete, bei verarbeiteten Metallgegenständen plötzlich auftretende Korrosionen, für die man bisher keine Erklärung hatte. (Chemisch Weekblad 6. 881—92. 6/11. Utrecht. VAN'T HOFF-Lab.) HENLE.

Hans Hof, *Über die Einwirkung von Bleioxyd und einigen Bleisalzen auf konzentrierte Chlormagnesiumlauge und ein darauf begründetes neues Bleiweiß-*

darstellungsvorfahren. (Vgl. S. 898.) Ein Liter sd. *Magnesiumchloridlsg.* (Endlange) der D. 1,32 vermag bis zu 50 g *Bleioxyd* zu l. unter B. von $Mg(OH)_2$ und Bleichlorid, das mit dem überschüssigen $MgCl_2$ das *Doppelchlorid* $2 MgCl_2 \cdot PbCl_2 \cdot 13 H_2O$ liefert; letzteres fällt beim Erkalten in Krystallen aus. Hygroskopisch, zerfällt mit W. oder A. in die Komponenten. Die Löselage erstarrt nach mehrtägigem Stehen zu einem weißen Gemenge von Magnesiumbleidoppelchlorid u. Magnesiumoxychlorid. Zur weiteren Verarbeitung auf *Bleisweiß* verwandelt man das $PbCl_2$ des Doppelsalzes durch h. W. in Bleioxychlorid und rührt dieses ca. 4 Stdn. mit Magnesiumcarbonat [$Mg(OH)_2 + CO_2$] auf dem Wasserbad.

Bleicarbonat l. sich in konz. $MgCl_2$ -Lsg. bereits in der Kälte unzers.; ebenso wird basisch kohlen-saures Blei aufgenommen. Die Lsg. des letzteren wird beim Verdünnen alkalisch. Die Bleicarbonatlsg. zers. sich von ca. 80° ab unter CO_2 -Entw. und Abscheidung von basischem Magnesiumcarbonat. — *Zinkoxyd* wird von sd. $MgCl_2$ -Lsg. in geringer Menge aufgenommen, wahrscheinlich unter B. einer Verb. $MgCl_2 \cdot x ZnO$. Die Lsg. scheidet beim Erkalten einen schleimigen Nd., beim Eingießen in W. $Zn(OH)_2$ ab. — *Bleisulfat* l. sich ebenfalls in sd. Chlormagnesiumendlange und scheidet sich als Magnesiumbleichloriddoppelsalz beim Erkalten der Lauge ab, während das entstandene $MgSO_4$ zum großen Teil schon aus der sd. Lsg. ausfällt. (Chem.-Ztg. 33. 1077—78. 9/10. Wansleben a. See. Lab. d. Kaliwerkes Vereinigte Ernhall.)

HÖHN.

Giovanni Pellini, Die Verbindung des Selen und Tellurs mit Quecksilber. I. Selenquecksilber, $HgSe$. Mitbearbeitet von R. Sacerdoti. Vf. konnte die Existenz dieser schon vielfach untersuchten Verb. bestätigen. Unter gewöhnlichem Druck tritt die Verb. von Se u. Hg nur bei Überschuß von Se ein; zur Trennung des Se von der entstehenden Verb. ist eine langsame fraktionierte Dest. bei allmählich steigender Temp. erforderlich, wobei man schließlich über 600° das kristallinische HgS erhält. Auch im Einschmelzrohr ist beim Erhitzen der Bestandteile im Verhältnis 1:1 im Sand- oder Luftbade eine Temp. von 550—600° erforderlich. Beim Verreiben von Selen mit viel Hg im Mörser entsteht wohl auch die Verb. $HgSe$, aber nur langsam und unvollständig; die anscheinend homogene teigartige M. scheidet beim Stehen, beim Filtrieren oder beim Erhitzen leicht das überschüssige Hg ab, besteht also aus einem mechanischen Gemisch von Hg und der Verb. $HgSe$. Aus dem Studium der Erstarrungs- und Schmelzkurve ergibt sich, daß $HgSe$ swl. in Selen auch bei höherer Temp. ist. Der thermometrische Haltepunkt der Schmelzkurve entspricht dem Eutektikum $Se + HgSe$, der Haltepunkt der Erstarrungskurve ist auf die rasche Umwandlung des überschmolzenen Selen in die stabile Form des grauen metallischen Selen zurückzuführen.

II. Tellurquecksilber $HgTe$. Mitbearbeitet von C. Areggi. Die bisherigen Angaben über diese Verb. sind noch weniger genau, als über die Verb. $HgSe$. In der Erstarrungs-kurve zeigen Gemische von Hg und Te eine thermometrische Verzögerung u. einen eutektischen Haltepunkt bei 410°. Es ergibt sich aus der thermischen Analyse die Existenz einer Verb. $HgTe$, die jedoch bei gewöhnlichem Druck unter Zers. schm., u. die nur etwa bei 550° beständig ist. Das Eutektikum $Te + HgTe$ entspricht einer Konzentration von 87% At.-% Te. Te ist zwl. in Hg. Beim Verreiben im Mörser verbindet sich Te mit Hg weit leichter als Se; beim Filtrieren, bei längerem Stehen oder besser bei geringem Erhitzen wird die Verb. $HgTe$ als dunkelgraues Pulver erhalten: diese Verb. zers. sich im Vakuum bei etwa 370°. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 18. II. 211—17. 3/10. Padua. Allgem. chem. Univ.-Inst.)

ROTH-Cöthen.

K. Bornemann und F. Schreyer, Das System Cu_2S-FeS . Die Vff. untersuchten das genaunte, zur Aufklärung der Konstitution des *Kupferstein*s wichtige System

in der üblichen Weise (vgl. auch RÖNTGEN, Metallurgie 3. 479). Das aus Cu u. S dargestellte *Cuprosulfid* hatte 99,00% Cu_2S , 0,40% FeS u. 0,50% Rückstand, das *Schwefeleisen* hatte 99,58% FeS, der Rest bestand aus Graphit, Al_2O_3 u. SiO_2 . Die fein gepulverten Sulfidgemische wurden in zylinderförmigen Schamottetiegeln, die mit einer dünnen Schicht MARQUARDT'scher Masse überzogen waren, in einem kombinierten Kryptol- u. Kohlerohrwidstandsofen eingeschmolzen. — Die Resultate werden in folgender Weise zusammengefaßt: Faßt man das System Cu_2S -FeS als binäres auf, so entstehen aus dem Schmelzfluß wahrscheinlich die *Verbb.* $(\text{Cu}_2\text{S})_2(\text{FeS})$, $(\text{Cu}_2\text{S})_3(\text{FeS})_2$ und außerdem noch eine Verb., die nach den sehr unsicheren Daten der Erstarrungskurve $(\text{Cu}_2\text{S})(\text{FeS})_2$ sein könnte, nach den beobachteten Umwandlungen in der festen Phase u. den sich hieran anknüpfenden Überlegungen aber wahrscheinlicher $(\text{Cu}_2\text{S})_2(\text{FeS})_3$ ist. Einem bei ca. 36 Mol.-% FeS in homogener Mischkrystallreihe liegenden Maximum der Erstarrungskurve entspricht wahrscheinlich keine Verb. Die *Verbb.*, außer $(\text{Cu}_2\text{S})_2(\text{FeS})$, sind nur bei höherer Temp. beständig. Sie zerfallen mit zum Teil merklichem thermischen Effekt. — $(\text{Cu}_2\text{S})_2(\text{FeS})_3$ erleidet zunächst bei 915° eine Umwandlung, um dann erst zwischen 500 u. 600° unter Abscheidung von $(\text{Cu}_2\text{S})_2\text{FeS}$ u. FeS zu zerfallen. Diese Abscheidung hellgelber FeS-Krystalle ist von 33,5 bis 100 Mol.-% FeS wahrnehmbar. — Zwischen 230 u. 180° wird auch $(\text{Cu}_2\text{S})_2\text{FeS}$ unbeständig. Es zers. sich unter Abscheidung von metallischem Cu, am stärksten zwischen 31 und 36 Mol.-% FeS, nicht mehr wahrnehmbar bei 79 Mol.-% (u. auf der anderen Seite bei reinem Cu_2S); die außer Cu dabei entstehenden Körper, welche Fe wahrscheinlich in höherer Schwefelstufe als FeS enthalten, bilden anscheinend Mischkrystalle miteinander u. mit dem noch unzersetzt gebliebenen $(\text{Cu}_2\text{S})_2\text{FeS}$. Durch Abschrecken sind diese mit Cu-Abscheidung verbundenen Umwandlungen nicht zu überspringen.

Zum Schluß kritisieren die Vff. eine Veröffentlichung von BAIKOW u. TROUTNEW (Rev. de Metallurgie 1909. 519), die sich ebenfalls zwecks Ermittlung der Konstitution des Kupfersteines mit dem binären System Cu_2S -FeS, bzw. dem ternären System Cu-Fe-S beschäftigt. (Metallurgie 6. 619—30. 8/10. Inst. f. Metallhüttenwesen u. Elektrometallurgie d. Techn. Hochsch. Aachen.) BLOCH.

Wilhelm Biltz und Werner Mecklenburg, *Über die Zustandsdiagramme von Zinn mit Schwefel, Selen und Tellur*. Die Vff. haben wegen der Unstimmigkeiten in den Resultaten von GUINCHANT (C. r. d. l'Acad. des sciences 134. 1224; C. 1902. II. 95) und von PÉLABON (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 1147; C. 1906. II. 99) die Erstarrungsdiagramme von Sn mit S, Se u. Te aufgenommen. Die früher (W. BILTZ, Ztschr. f. anorg. Ch. 59. 281; C. 1908. II. 1094) an *Zinnmonosulfid* (*Stannosulfid*) beobachteten Zustandsänderungen, Erstarren des bei 880° geschmolzenen und Wiederweichwerden bei 1100°, konnten nicht wieder erhalten werden. — Zur Herst. eines O-freien SnS-Präparates von der annähernden Zus. des Monosulfids trägt man Sn mit der doppelt berechneten Menge S portionsweise in ein auf ca. 900° angeheiztes, bereits mit S-Dampf erfülltes Porzellanrohr und wiederholt das Eintragen des so erhaltenen gesäigerten, zerkleinerten Schmelzkuchens mit der gleichen S-Menge wie zuvor. Es entsteht ein gleichmäßiges Sulfid, das sich beim Abkühlen zwischen 600 und 400° sehr stark ausdehnt. Durch Zusammenschmelzen der Elemente bildet sich SnS nur in geringer Ausbeute, weil der meiste S eher verdampft, als er reagiert. Mit dem erhaltenen Sulfid (von 76,6% Sn u. 23,4% S) stellten die Vff. die übrigen Schmelzen gewünschter Zus. durch Eintragen von Sn her. Die Mischungen von Sn u. Se wurden durch Erhitzen in mit CO_2 gefüllten Reagenzgläsern bereitet (Aufglühen, das sich schrittweise fortpflanzt). Die Mischungen von Sn u. Te wurden in den Porzellangefäßen selbst eingeschmolzen. Die Messungen erfolgten nach bekannter Anordnung im Kohlenwidstandsofen in einer N-Atmosphäre.

Die Ergebnisse der Vff. stimmen mit denen von PÉLABON hinsichtlich der Erstarrungspunkte sehr gut überein. Sie finden *Stannosulfid*, SnS , 882° , *Stannoselenid*, SnSe 861° , *Stannotellurid*, SnTe 800° . — Die Diagramme sind für die Gebiete unterhalb des Maximums in allen drei Fällen einander sehr ähnlich. Vom Maximum aus fällt die Kurve der beginnenden Erstarrung zum Sn zuerst schnell, dann langsamer und später stark geneigt bis zum Erstarrungspunkte des Eutektikums, der in allen drei Mischungen mit dem des reinen Sn übereinstimmt. In allen Fällen tritt starkes Saigern ein, besonders bei Sn u. Te. Die rechten Hälften der Diagramme unterscheiden sich stärker. Zunächst fällt die Kurve jenseits des Maximums in allen drei Fällen schnell. Bei Sn-Te erhält man eine zweite bei 404° liegende eutektische Gerade (eutektische Konzentration bei 85% Te). Eine Verb. mit höherem Te-Gehalte als SnTe zusammen existiert unter den Bedingungen der Verss. nicht. Das Diagramm Sn-Te hat FAY (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 1265; C. 1907. II. 1729) mit annähernd dem gleichen Resultat untersucht. Beim Sn-Se stört die Flüchtigkeit des Se u. die Neigung desselben, amorph zu erstarren. Möglicherweise liegt ein halbverdecktes Maximum vor, welches die Existenz einer Verb. Sn_2Se_3 (analog zur Verb. Sn_2S_3 von BERZELIUS) anzeigt. Das Eutektikum besteht aus reinem Se. Die metallographisch-optische Unters. wurde von W. GOLDBECK ausgeführt.

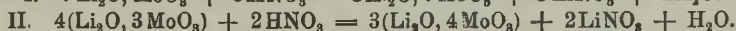
Die Siedekurve der Gemische von Sn und S ergab für Prodd. mit 11,5% S 1293° , mit 20,3% S 1240° ; sie steigt mit wachsender Konzentration des Sn im Sinne des RAOULTSchen Gesetzes an. (Ztschr. f. anorg. Ch. 64. 226—35. 30/10. [30/7.] Chem. Lab. der Bergakad. Clausthal i. H.) BLOCH.

A. Gutbier und B. Bünz, *Zur Kenntnis der Wismutperoxyde*. (IX. Mitteilung.) Vff. stellen zunächst die Ergebnisse ihrer experimentellen Nachprüfung der wenig übereinstimmenden älteren Arbeiten über Wismutperoxyde zusammen (vgl. Sitzungsberichte der physikal.-med. Soz. in Erlangen 40. 90; C. 1909. I. 722 und frühere Arbeiten). — Bei der Einw. von schwach alkal. Lsgg. von Na-, K-, Ca- oder Bariumhypochlorit auf *Wismutoxyd* bei gewöhnlicher oder Siedetemp. tritt langsam eine schwache Dunkelfärbung ein; mit einer stark alkal. Lsg. von KClO dagegen entstehen bei gewöhnlicher Temp. langsam, bei Siedetemp. fast augenblicklich dunkelbraun gefärbte, schwer zu reinigende Substanzen. Nach dem Auswaschen mit W. gaben sie mit k. konz. HNO_3 wechselnde Mengen von braun gefärbten Flocken, die schwierig zu isolieren waren, u. in Berührung mit der HNO_3 nach u. nach unter Entw. von Sauerstoff in Lsg. gingen. Die Analyse, die in einem Falle ausgeführt werden konnte, ergab 2,77% aktiven Sauerstoff. Weiter haben Vff. mit *Wismutoxychlorid*, *basischem Wismutnitrat* u. *basischem Wismuthydroxyd* die gleichen Verss. angestellt; die dabei erhaltenen Oxydationsprodd. waren sämtlich wieder unhomogen; daß aber Wismutperoxyde mit vorhanden waren, wurde an ihrem oben beschriebenen Verhalten gegen k. konz. HNO_3 erkannt. — Bei der Einw. von schwach alkal. NaClO -Lsg. auf frisch bereitetes basisches Wismuthydroxyd bei gewöhnlicher Temp. entstanden neben braun gefärbten Flocken bronzeglänzende, flimmernde Kryställchen, u. mit ihrer B. trat gleichzeitig eine Sauerstoffentw. ein, die allmählich wieder nachließ; das Prod. konnte aber nicht in einer zur Analyse ausreichenden Menge gewonnen werden; beim Auswaschen mit W. wurde es amorph; mit k. konz. HNO_3 lieferte es wieder braun gefärbte Flocken. — Aus den Verss. geht hervor, daß diese Präparate mit der sogenannten Wismutsäure nicht im geringsten Zusammenhang stehen, daß aber alkal. Hypochloritlsgg. Wismutverb. bei gewöhnlicher Temp. zu oxydieren vermögen.

Neutrale oder alkal. KMnO_4 -Lsg. wirkt in der Wärme auf *Wismutsuboxyd* ein unter B. von Wismutoxyd; auf Wismutoxyd wirkt neutrale KMnO_4 -Lsg. nicht ein, eine alkal. Lsg. wird beim Kochen damit reduziert; doch konnten Wismutperoxyde

in keinem Falle dabei erhalten werden. (Sitzungsber. d. physikal.-med. Sozietät in Erlangen 40. 96—104. [Okt. 1908.] Erlangen. Chem. Lab. d. Univ. u. Hamburg.)
BUSCH.

Fritz Ephraim und Max Brand, *Über Lithiummolybdate*. Durch Zusammenschmelzen berechneter Mengen Lithiumcarbonat u. Molybdäntrioxyd oder Eindampfen der wss. Lsg. wurde wasserfreies Li_2O , MoO_3 erhalten; weiße, scheinbar monokline, nadelförmig verlängerte Krystalle, mit ausgeprägtem Makropinakoid, etwas kleinerem Brachypinakoid u. zwei Domenflächen; zll. in k. W. unter Wärmeentw., die Lsg. reagiert alkal.; während Kaliummolybdat mit Ammoniummolybdat isomorphe Mischungen liefert (vgl. BARAGIOLA, Dissert., Bern 1902), krystallisiert aus Lsgg. von 1 Mol. Lithiummolybdat u. 5 Mol. NH_4Cl ganz lithiumfreies Ammoniumparamolybdat. — $2Li_2O, 3MoO_3$, B. beim Einengen der schwach sauren Lsg. von 1 Mol. Lithiumcarbonat mit etwas mehr als 1 Mol. Molybdäntrioxyd in W.; drusenförmig gruppierte, sehr dünne Nadeln; die Mutterlauge reagiert alkal., die Lsg. des Salzes sauer; beim weiteren Einengen krystallisiert wieder normales Lithiummolybdat aus; ist bedeutend schwerer l. als Li_2O, MoO_3 . — $Li_2O, 2MoO_3 + 5H_2O$, B. beim Einengen der Lsg. von 30 g Li_2O, MoO_3 mit 42,3 ccm HCl (D. 1,07); warzenförmig gruppierte, lange, dünne Nadeln; ll. in h. W., in k. leichter als $2Li_2O, 3MoO_3$; verliert bei $0^\circ 3\%$, bei $120^\circ 7\%$, d. h. $\frac{1}{3}$ seines Krystallwassers, den Rest erst bei dunkler Rotglut. — $3Li_2O, 7MoO_3 + 28H_2O$ (Paramolybdat), B. aus Li_2O, MoO_3 in W. u. HNO_3 (D. 1,20), nach der Gleichung I, u. Eindampfen auf dem Wasserbade auf die Hälfte, dann im Exsiccator; warzenförmige Aggregate von langen weißen Nadeln; ll. in k. und h. W.; verliert bei $100^\circ 15$, bei $120^\circ 18$, bei $145^\circ 20$ Mol. W., den Rest bei dunkler Rotglut. — $Li_2O, 3MoO_3 + 7H_2O$, B. beim Einengen der gesättigten Lsg. der Verb. $Li_2O, 4MoO_3 + 7H_2O$, wobei sich Molybdänsäure abscheidet, u. Verdunsten des Filtrats im Exsiccator; lange, dünne Nadeln, fast unl. in k. W., l. in h. W.; verliert bei $100^\circ 4$, bei $145^\circ 6$ Mol. W., das letzte erst beim Schmelzen; beim Glühen der strahlig krystallinisch erstarrenden Schmelze im H-Strom entsteht ein dunkelviolett gefärbter, kantharidenglänzender Körper, vielleicht eine *Lithiummolybdänbronze*. — $Li_2O, 4MoO_3 + 7H_2O$, B. beim Kochen von Lithiumcarbonat mit einem so großen Überschuß von MoO_3 , daß es teilweise gel. bleibt, oder nach der Gleichung II, wenn man jeden einzelnen Tropfen auf



einer Glasplatte verdunsten läßt; man erhält es so in kolloider Form als amorphe, undurchsichtige, gelbliche, weiche M., die später spröde wird; solange sie noch weich ist, ist sie in k. W. l.; sie verliert bei $100^\circ 7,27\%$, bei $120^\circ 8,05\%$, bei $145^\circ 12,99\%$ (5 Mol. W.). — Ein Salz mit höherem Gehalt an MoO_3 konnte nicht dargestellt werden; bei der Einw. von 7 Mol. HNO_3 (D. 1,20) auf die Lsg. von 1 Mol. Li_2O, MoO_3 schied sich beim Erwärmen auf dem Wasserbade ein Nd. des *Molybdänsäuremonohydrats*, H_2MoO_4 , aus. (Ztschr. f. anorg. Ch. 64. 258—62. 30/10. [14/9.] Bern. Anorg. Lab. d. Univ.)
BUSCH.

Fritz Ephraim und Heinrich Herschfinkel, *Über Rubidium- und Cäsiummolybdate*. Beim Verdunsten einer Lsg. von 1 Mol. MoO_3 in 2,1 Mol. $RbOH$ auf dem Wasserbade scheiden sich sehr hygroskopische Blättchen ab, die durch Nadelchen verunreinigt sind; aus w. W., dann aus absol. A. erhält man erheblich weniger hygroskopische, weiße Krusten von Rb_2O, MoO_3 . — Aus einer Lsg. von 1 Mol. Rubidiumcarbonat mit 2 Mol. MoO_3 fällt ein Nd. von *Rubidiumtetramolybdat*, $Rb_4O, 4MoO_3$, aus. Beim Zusatz von HNO_3 (1,20) zu dessen Filtrat, bis sich der

entstehende Nd. wieder löst, und Einengen auf dem Wasserbade scheidet sich das *Dimolybdat*, $Rb_2O, 2MoO_3 + 2H_2O$, aus; scheinbar monokline Prismen, die teilweise bis zur Gestalt rhombenförmiger Blättchen verzerrt sind; ll. in W.; verliert bei 120° ca. 1 Mol. W., den Rest erst über 180° . — Mit HNO_3 im Überschuss weniger Tropfen erhält man aus obigem Filtrat das schneeweiße *Tetramolybdat*, $Rb_2O, 4MoO_3 + 2,5H_2O$; unl. in W.; verliert beim Glühen MoO_3 . — Fügt man HNO_3 bis zur bleibenden Trübung und dann noch viermal soviel HNO_3 hinzu, und erhitzt zum Sieden, so verwandelt sich der Nd. in mikroskopische, schwach gelbliche Nadelchen von $Rb_2O, 11MoO_3 + 5\frac{1}{2}H_2O$. — Wurde HNO_3 in noch erheblich größerem Überschuss u. gleich bei Siedetemp. zugesetzt, entstanden mikroskopische, gelbliche Stäbchen von $Rb_2O, 13MoO_3 + 4H_2O$. — In einem Falle wurde durch Zusatz von sehr viel HNO_3 in der Hitze zu der Rubidiummolybdatlösung nur ein geringer Nd. und aus dem Filtrat glänzende, gelbe Nadelchen von $Rb_2O, 18MoO_3$, frei von Krystallwasser, erhalten. Die beiden letzterwähnten Molybdate schm. schwierig, unter Abgabe von MoO_3 .

Beim Kochen von gleichen Molekülen Rb_2MoO_4 und MoO_3 erhält man mikroskopische, gelbliche Nadeln von $Rb_2O, 4MoO_3 + 0,5H_2O$. — Durch Eindampfen des sauer reagierenden Filtrats bis zum Beginn der Krystallausscheidung wurde das *Paramolybdat*, $3Rb_2O, 7MoO_3 + 4H_2O$, erhalten; große Säulen von rhombischem Habitus mit einer Abstumpfung an den Endflächen oder kleine, dünne, rhombische Blättchen, die miteinander identisch sind; verliert bei 120° die Hälfte, bei 180° seinen ganzen Wassergehalt; schm. unterhalb Rotglut zu einer nicht homogen aussehenden, teils braunen, teils gelben Fl., die beim weiteren Erhitzen ganz hellgelb u. homogen wird u. beim Erkalten zu weißen Nadeln erstarrt. — Beim weiteren Eindampfen der Mutterlauge des Paramolybdates wurden Anschüsse der Zus. $4Rb_2O, 5MoO_3 + 12H_2O$ und $5Rb_2O, 7MoO_3 + 14H_2O$ erhalten; schneeweiße, mikroskopische Nadelchen. — Während alle diese Salze bei der Absättigung von 1 Mol. Rb_2MoO_4 mit 1 Mol. MoO_3 in der Hitze entstehen, erhält man in der Kälte, beim Schütteln der wss. Lsg., zunächst mikroskopische, tetragonale Pyramiden mit Basisflächen, die aber nicht rein erhalten wurden; beim weiteren Schütteln entstand eine voluminöse, wollige M. von haarfeinen Nadelchen von der Zus. $3Rb_2O, 10MoO_3$, die aber vielleicht durch MoO_3 verunreinigtes $Rb_2O, 3MoO_3$ darstellen. — Bei der Zers. des Rubidiumparamolybdates durch Lösen in wenig h. W. erhält man Krystalle von $3Rb_2O, 8MoO_3 + 6H_2O$ (oder $5Rb_2O, 13MoO_3, 12H_2O$) und aus der Mutterlauge desselben Nadeln des *Trimolybdates*, $Rb_2O, 3MoO_3 + 6\frac{1}{2}H_2O$.

Durch Kochen von Caesiumhydroxyd mit MoO_3 erhält man das Salz $Cs_2O, 5MoO_3 + 3H_2O$. Durch Eindampfen der Mutterlauge dieses Salzes auf ein sehr kleines Volumen erhält man rhombische Prismen, die sich beim weiteren Eindampfen unter B. eines amorphen, weißen Salzes zers., von der Zus. eines *Trimolybdates*, $Cs_2O, 3MoO_3 + H_2O$; die rhombischen Prismen bestehen wahrscheinlich aus Paramolybdat. Beim Kochen von 2 Mol. Caesiumhydroxyd mit 4 Mol. MoO_3 entstand wahrscheinlich auch das Trimolybdat; doch ergab die Analyse des Prod. besser zu der Formel $3Cs_2O, 10MoO_3 + 3H_2O$ stimmende Werte. — Beim vorsichtigen Eindampfen eines zweiten Teiles der Mutterlauge von $Cs_2O, 5MoO_3 + 3H_2O$ wurden wieder rhombische Prismen erhalten, deren Zus. $2Cs_2O, 5MoO_3 + 5H_2O$ von derjenigen des erwarteten Paramolybdates nicht unwesentlich abwich. — Durch andauerndes Kochen von $Cs_2O, 5MoO_3 + 3H_2O$ mit HNO_3 (1,20) wurde ein gelber, amorpher Körper erhalten, der sich schließlich nicht mehr veränderte und die Zus. $Cs_2O, 16MoO_3 + 8H_2O$ hatte.

Die große Mehrzahl der hier beschriebenen Körper sind zweifellos wohl charakterisierte, chemische Verb. bei anderen kann man im Zweifel sein, ob chemische Individuen vorliegen, oder ob sie als feste Lsgg. oder isomorphe Mischungen zu

betrachten sind. (Ztschr. f. anorg. Ch. 64. 263—72. 30/10. [14/9.] Bern. Anorg. Lab. d. Univ.) BUSCH.

Wilhelm Prandtl und Benno Bleyer, *Über die Darstellung von Vanadin und anderen Metallen nach dem Thermitverfahren.* (Vgl. PRANDTL u. MURSCHAUSER, Ztschr. f. anorg. Ch. 60. 441; C. 1909. I. 431.) Für eine Neubest. des At.-Gew. von V benötigten die Vf. behufs Darst. sauerstofffreier Verbb. größere Mengen von elementarem V. Die Darst. von reinem V nach VOGEL u. TAMMANN (Ztschr. f. anorg. Ch. 58. 73; C. 1908. I. 2141) gelang den Vf. nicht. Ein von WEISS und AICHEL (LIEBIGS Ann. 337. 370; C. 1905. I. 334) nach dem Verf. von MUTHMANN hergestelltes V (zerspringt unter dem Hammer wie Glas) enthielt nur 91—93%. Das Verf. von ROSCOE (Ann. Chem. Pharm. Suppl. 7. 70) liefert ziemlich reines V, aber in geringer Ausbeute. Ca allein ist zur Reduktion von V_2O_5 wegen des hohen F. des dabei entstehenden CaO nicht verwertbar; auch Zusätze von CaF_2 oder Kryolith als Flußmittel hatten nicht den gewünschten Erfolg. Dagegen erhielten Vf. nach dem Verf. von GOLDSCHMIDT mit Ca-Al-Gemengen (3 At. Ca u. 2 At. Al = 69, bzw. 31 Gewichtsteile) aus V_2O_5 blasenfreie Reguli mit 91—94,5% V u. geringen Mengen C, Si, Fe, Al; stahlgrau, sehr hart (ritz Quarz), läßt sich mit dem Hammer nur schwierig zerschlagen, Bruch fein- bis grobkristallinisch, politurfähig, bleibt wochenlang blank, durch Umschmelzen wird es immer unreiner, da zuerst V verschlackt wird. Durch Zusatz (namentlich bei mehr als 100 g V_2O_5 nötig) V-haltiger Schlacken von früheren Verss. läßt sich die Heftigkeit der Rk. vermindern und die Ausbeute verbessern. — Als Gefäß für die Thermitreaktionen verwendeten Vf. eine mit fest gestampftem Flußspatmehl (oder MgO , Borax, B_2O_3 , Natriummetaphosphat etc.) unter Aussparung eines zylindrischen Raumes (durch Einstellen eines 25 m langen, 4,5 m weiten Gasglühlichtzylinders beim Füllen) gefüllte Blechbüchse (20—25 cm hoch, 12 cm weit). Die Rk. (durch Zündkirsche eingeleitet) verläuft in diesem Gefäß viel besser als in festen Tiegeln. Die Schlacken können durch Aus-sieben gesammelt werden. — Mittels dieser Anordnung lassen sich auch *Mangan, Chrom, Eisen, Kobalt* mit gutem Erfolge gewinnen, während *Titan, Wolfram, Molybdän* nur in Gestalt kleiner, in der Schlackenmasse verteilter Metallfitter oder Kügelchen erhalten wurden. (Ztschr. f. anorg. Ch. 64. 217—24. 30/10. [27/7.] München. Lab. f. angew. Chem. d. Univ.) GROSCHUFF.

R. Vogel und G. Tammann, *Zur Darstellung des Vanadins auf alumino-thermischem Wege.* Die Vf. betonen gegenüber PRANDTL u. BLAYER (s. vorsteh. Ref.), daß es ihnen gelungen ist, mit Al allein im mit MgO gefütterten Tiegel, Reguli mit 99,07% V (ca. 1% Si, Al war nicht nachweisbar) zu erhalten. Allerdings sind Fehlverss. (ähnlich wie bei der Reduktion von Cr_2O_3 durch Al) nicht selten. (Ztschr. f. anorg. Ch. 64. 225. 30/10. [29/9.] Göttingen. Inst. f. physikal. Chemie.) GROSCHUFF.

S. Shemtschushny und S. Bielynski, *Legierungen des Kobalts mit Zinn.* (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 41. 856—62. 12/9. — C. 1908. II. 1498.) v. ZAWIDZKI.

Organische Chemie.

Hans Liebermann, *Organische Chemie.* Bericht über die Fortschritte im Jahre 1908. (Fortschr. der Chemie, Physik u. phys. Chemie 1. 107—118. 1/6.; 185 bis 192. 1/7.; 269—75. 15/8.; 301—16. 15/10.) BLOCH.

A. Doroschewski und S. Dworzanözyk, *Bemerkung über die Anwendbarkeit der Formeln von Pulfrich und Hess auf Gemische des Äthylalkohols mit Wasser.*

Bekanntlich hat PULFRICH (Ztschr. f. physik. Ch. 4. 561; C. 90. I. 205) die Abhängigkeit des Refraktionskoeffizienten von der Volumenkontraktion der Lsgg.

durch die Formel: $\frac{N-N_0}{N} = \frac{D-D_0}{D} \alpha$ ausgedrückt, in welcher $N = n-1$ ist,

und α eine Konstante bedeutet. Die Konstanz von α und somit die Gültigkeit obiger Formel für *Alkohol-Wassergemische* hatten Vf. in einer früheren Mitteilung (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 908; C. 1908. II. 1569) nachgewiesen. Inzwischen hat aber HESS (Ann. der Physik [4] 27. 589; C. 1909. I. 251) der

PULFRICH'schen Formel die Form: $\frac{R-R_0}{R} = q \cdot c$ gegeben, in welcher B das

Refraktionsvermögen (also $n-1$, $\frac{n^2-1}{n^2+2}$ oder n^2-1), C — die Volumenkontraktion

der Lsg. und q — eine Konstante (α , β oder γ) bedeutet. Vf. zeigen an der Hand ihrer früherer Messungen (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 101; C. 1908. I. 1375), daß für Alkohol-Wassergemische die Konstante q für jede der drei Refraktionsformeln eine tatsächlich konstante Größe darstellt, was aus den Messungen von HESS nicht ganz einwandfrei zu ersehen war. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 41. 849 bis 855. 12/9. Moskau. Lab. d. Finanzministeriums.)

V. ZAWIDZKI.

B. N. Menshutkin, Über die Beziehung zwischen Struktur der Fettalkohole und der Geschwindigkeit der Esterifikation. N. MENSCHUTKIN hat die von MICHAEL und WOLGAST (S. 1415) kritisierte Methode selbst nach einigen Jahren verworfen und sich einer anderen bedient, bei der die Esterifikationsgeschwindigkeiten aus der Rk. von 1 Mol. Säureanhydrid u. 1 Mol. Alkohol bestimmt werden; die Resultate sind dann bedeutend genauer, da die Rk. bei niedriger Temp. (unter 100°) verläuft, und sich als Reaktionsprod. kein W. bildet. Schließlich stellte er folgenden Satz auf: Die Esterifikationsgeschwindigkeiten der *Alkohole* sind wie alle ihre anderen physikalischen und chemischen Eigenschaften ausschließlich durch die Struktur der Kohlenstoffkette bedingt; je verzweigter die Kette ist, und je näher die Seitenkette (bezw. Seitenketten) an das Hydroxyl tritt, desto kleiner wird die Esterifikationsgeschwindigkeit. Z. B. hat der *primäre Amylalkohol*, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$, eine kleinere Esterifikationsgeschwindigkeit als der *sekundäre*, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{OH}$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 4020—21. 6/11. [11/10.] Sosnowka b. St. Petersburg. Chem. Lab. d. Polytechnikums.)

HÖHN.

Rud. Wegscheider, Bemerkung zu der Mitteilung: „Beiträge zur Theorie der Hydrolyse von Fetten und Ölen III“ von J. Kellner. Gegenüber KELLNER (S. 1209) verweist Vf. darauf (vgl. Monatshefte f. Chemie 29. 86; C. 1908. I. 1159), daß auch bei stufenweisem Reaktionsverlauf im heterogenen Systeme die B. nachweisbarer Mengen von Mono- und Diglyceriden gar nicht zu erwarten ist, wenn die Verseifung in der wss. Phase erfolgt. Nur wenn die Mono- und Diglyceride in der neben dem Fett befindlichen Phase nicht weniger l. sind als das Fett selbst, oder wenn die neben dem Fett befindliche Phase das Fett beträchtlich löst, z. B. bei der Verseifung mit konz. H_2SO_4 , oder wenn die Verseifung zu einem erheblichen Teil in der Fettphase erfolgt, können bei stufenweisem Verlauf der Verseifung erhebliche Mengen von Mono- und Diglyceriden entstehen. Die letztgenannte Bedingung dürfte bei den von KELLNER untersuchten Fällen mit erheblicher Di- und Monoglyceridbildung (Autoklavenverseifung, Verseifung nach TWITCHELL unter Zusatz von H_2SO_4 und organischen Sulfo Säuren, fermentative Verseifung) erfüllt sein; dazu gehört, daß das Verseifungsmittel und wohl auch die Katalysatoren im Fett etwas l. sind, u. daß die Verseifungsgeschwindigkeit in der wss. Schicht nicht sehr groß gegenüber der in der Fettschicht ist. KELLNER'S Beobachtungen lassen sich

demnach mit der Theorie der stufenweisen Verseifung zwanglos in Einklang bringen.
(Chem.-Ztg. 33. 1220. 18/11. Wien.)
ROTH-Cöthen.

Mario Morigi, Über die Reinheit des Lecithins. Ein einfaches Mittel, sich von der Reinheit eines Lecithins zu überzeugen, besteht darin, es in W. zu emulgieren. Eine Gelbfärbung der Emulsion zeigt eine Verunreinigung des Präparates durch Fett an, das die Haltbarkeit des Lecithins sehr beeinträchtigt. Ein gutes Lecithin darf nicht durchscheinend sein, da sonst größere Mengen Lösungsmittel vorhanden sind, die oft nicht entfernt sind, weil dadurch einmal das Gewicht des Präparates erhöht ist, ferner sein Aussehen und seine Haltbarkeit verbessert wird. Lecithin ist auch oft durch Phosphate und Glycerophosphate verfälscht. Der Gehalt an P beträgt bei den Lecithinen 3,8–3,9, der N-Gehalt etwa 1,7%, das Verhältnis von P:N im Lecithin entspricht etwa dem Verhältnis der At.-Geww. dieser Elemente 31:14 = 2,21, daher ist ein Lecithin, in dem dieses Verhältnis sich weit von der Zahl 2,21 entfernt, nach VITALI (Supplem. Encycl. Chim.) als unrein oder verfälscht anzusehen. Vf. tritt den Bestrebungen entgegen, unreines Lecithin, das noch Cholesterin, Eieröl, Vitellin, Nuclein u. Lutein enthält, für wertvoller für therapeutische Zwecke zu erklären als ein reines Präparat, während doch gerade mit diesem alle grundlegenden Verss. gemacht worden sind, die sich nicht ohne weiteres auf ein noch mit anderen Bestandteilen vermischtes Lecithin übertragen lassen. (Boll. Chim. Farm. 48. 753–56. Oktober.)
ROTH-Cöthen.

T. R. Hodgson, Die Trennung von Gemischen einiger aliphatischen Säuren mittels Benzol und Toluol. Beim Schütteln der wss. Lsg. eines Fettsäuregemisches mit Bzl. bleiben nach LASSERRE (Ann. Inst. Pasteur 1907. 829) Ameisen- u. Essigsäure in der wss. Fl., die höheren Homologen gehen in das Benzol. Vf. hat die Brauchbarkeit dieser Methode nachgeprüft und gefunden, daß die Trennung in keinem Falle vollständig ist, und die oft beträchtlichen Versuchsfehler mit Säure- und Benzolmenge und Zahl der Extraktionen schwanken. Toluol liefert dieselben, Petroläther noch schlechtere Resultate; trotzdem dürfte die Methode in manchen Fällen bei Einhaltung bestimmter Bedingungen brauchbar sein. Die besten Resultate erhält man mit 1 Vol. Bzl. auf 2 Vol. der wss. Säurelsg. (The Analyst 34. 435. Oktober. Bristol. Städt. Lab.)
HÖHN.

Charles A. Keane und Percival Narracott, Versuche über die Trennung von Gemischen einiger aliphatischen Säuren mittels Benzol. Um die Brauchbarkeit des Trennungsverf. von LASSERRE (vgl. vorsteh. Ref.) nachzuprüfen, wurden zunächst die Verteilungsquotienten von Fettsäuren zwischen W. u. Bzl. bestimmt. Die Zahlen in folgender Tabelle drücken die von Benzol aufgenommenen Säuremengen im Vergleich zu 1 Tl. S. in W. aus; bei der 1. Reihe war das Verhältnis von wss. Lsg.: Benzol 1:1, bei der 2. 1:10, bei der 3. 10:1. Angewandt je 1 g Säure.

<i>Ameisensäure</i>	0,0242	0,056	0,0022
<i>Essigsäure</i>	0,0267	0,445	0,00297
<i>Propionsäure</i>	0,1290	—	—
<i>n. Buttersäure</i>	0,7585	8,710	0,1110
<i>Isobuttersäure</i>	0,8100	13,010	0,1377
<i>Isovaleriansäure</i>	2,7440	43,820	0,5920

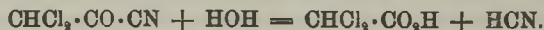
Aus diesen Daten, sowie aus Unterss. mit Gemischen von Isovaleriansäure und Ameisensäure, bezw. Essigsäure geht hervor, daß die dem LASSERRESchen Trennungsverf. zugrunde liegenden Löslichkeitsdifferenzen für eine einigermaßen exakte Trennung nicht groß genug sind, und daß die Resultate mit den Mengenverhält-

nissen und Konzentrationen der SS. schwanken müssen. (The Analyst 34. 436 bis 438. Oktober. Aldgate. London. JOHN CASS Techn. Inst.) HÖHN.

Arthur Kötz, *Über die Bildung der Dichloressigsäure aus Trichloracetaldehyd nach dem Wallachschen Verfahren.* WALLACH hat bewiesen, daß bei der Umsetzung von Chloral mit KCN in wss. oder alkoh.-wss. Lsg. das W. eine große Rolle spielt und behauptet, daß der Sauerstoff des W. als Oxydationsmittel wirke, während gleichzeitig der Wasserstoff desselben Wassermoleküls die Trichlorverb. zu einer Dichlorverb. reduziert; er hat ferner nachgewiesen, daß für die Zerlegung des W. in der angegebenen Weise das Kalium (bezw. das sich bildende KOH) ohne ausschlaggebende Bedeutung ist, da aus Chloral und HCN allein in wss. oder alkoh. Lsg. Dichloressigsäure oder deren Ester entsteht. Vf. wollte nun im Anschlusse daran experimentell die Richtigkeit der Gleichung:



beweisen und gegebenenfalls weitere Unterlagen zu einer Erklärung für die Wrkg. der HCN als Katalysator schaffen. Daß Chloral mit W. allein in Dichloressigsäure und HCl übergeht, zeigten Verss. des Vfs., die für das Verhältnis von Wasserstoffion zu Chlorion dasjenige von 2:1 ergaben. Bezüglich der Wrkg. der HCN vertritt Vf. die Ansicht, daß bei der Umsetzung als erstes Zwischenprod. Chloralcyanhydrin, als zweites das durch HCl-Abgabe daraus gebildete *Dichlor-1,1-oxy-2-cyan-2-äthylen*, $\text{CCl}_2 : \text{C}(\text{OH})\text{CN}$, oder das ihm tautomere *Dichlorbrenztraubensäurenitril*, $\text{CHCl}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CN}$, in Betracht kommt; die B. dieser letzteren Verb. führt Vf. auf die leichte Beweglichkeit des im Chloralcyanhydrin direkt an das mittelständige C-Atom gebundenen H-Atoms zurück. Für die B. von Dichlorbrenztraubensäurenitril als zweitem Zwischenprod. spricht das Verhalten der vom Vf. dargestellten Nitrile dihalogener Brenztraubensäuren, die bei der Hydrolyse, bezw. Alkoholyse Dihalogenessigsäuren, bezw. deren Ester und Blausäure liefern:



Eine Stütze findet die ausgesprochene Ansicht über den Verlauf der Umsetzung im Verhalten der Trichlormilchsäure, $\text{CCl}_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$, die analog den Dihalogenbrenztraubensäuren in wss. Lsg. in Dichloracetaldehyd und CO_2 zerfällt, wobei als Zwischenprod. das *Dichlor-1,1-oxy-2-carboxyl-2-äthylen*, $\text{CCl}_2 : \text{C}(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}$, oder die diesem tautomere *Dichlorbrenztraubensäure*, $\text{CHCl}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2\text{H}$, auftritt. Infolge des Fehlens des zur B. von HCl erforderlichen reaktionsfähigen H-Atoms, sowie der Unmöglichkeit, aus Trichloräthylalkohol, $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$, mit HCN ein dem Chloralcyanhydrin entsprechendes Nitril zu erhalten, lassen es erklärlich erscheinen, daß bei diesem Körper die Erscheinung der gleichzeitigen Reduktion u. Oxydation nur in geringem Maße zu beobachten ist.

Die Tendenz zur B. von Dichloressigsäure aus Trichloracetaldehyd und W. ist nur gering, da das W. die beiden durch Cl u. O hinreichend gelockerten C-Atome zu trennen bestrebt ist unter B. von Chlf. und Ameisensäure; ausschließlich tritt diese Erscheinung bei der Trichloressigsäure zutage, während beim Chloralcyanhydrin und der Trichlormilchsäure ebensowenig wie beim Trichloräthylalkohol Reduktions- und Oxydationserscheinungen der zweiten Art nicht zu beobachten sind.

Die beim Trichloracetaldehyd beobachteten Vorgänge hat Vf. auch beim Monochloracetaldehyd feststellen können, jedoch mit der Abweichung, daß Monochloracetaldehyd auf keine Weise in Chlormethan u. Ameisensäure zu spalten war. Interessant ist ferner, daß z. B. β -Chlorpropionaldehyd mit oder ohne HCN nicht in Propionsäure übergeführt werden kann; daß Halogene und Sauerstoff sich an

benachbarten C-Atomen befinden, scheint somit Voraussetzung für das Gelingen derartiger Umsetzungen zu sein. (WALLACH-Festschrift 496—501. Oktober.)
HELLE.

André Dubosc, *Die Propionate*. Fortsetzung von S. 1540. Zusammenstellung von Darst., Eigenschaften etc. von Salzen und Estern der Propionsäure. (Revue générale de Chimie pure et appl. 12. 333—37. 14/11.)
HÖHN.

S. Fokin, *Katalytische Oxydations- und Reduktionsreaktionen der organischen Verbindungen*. (Ztschr. f. angew. Ch. 22. 1451—59. 1492—1502. — C. 1908. II. 1995.)
V. ZAWIDZKI.

Emil Fischer und Wilhelm Glud, *Synthese von Polypeptiden*. XXXI. *Derivate des Leucins, Alanins und N-Phenylglycins*. (XXX. vgl. E. FISCHER, GERNGROSS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1485; C. 1909. I. 1983.) Die Vff. haben, obwohl unter den Spaltprodd. der Proteine bisher keine Derivate des Methylamins und Dimethylamins gefunden worden sind, *methylierte Polypeptide* dargestellt. Sie gelangten vom dl-Bromisocapronylglycin aus mit Methylamin, bezw. Dimethylamin zu den Dipeptiden *N-Methylleucylglycin*, $C_6H_5CH(NHCH_3)CO \cdot NHCH_2CO_2H$, und *N-Dimethylleucylglycin*, $C_6H_5CH[N(CH_3)_2]CO \cdot NHCH_2CO_2H$. Die erstere Verb. gleicht physikalisch und chemisch stark dem Leucylglycin und geht, wie dieses, durch Erhitzen in ein Anhydrid (Diketopiperazin) über. Bei der Dimethylverb., bei welcher diese Umwandlung nicht mehr möglich ist, tritt eine kompliziertere Zers. ein. Trimethylamin wirkt langsamer auf Bromisocapronylglycin ein; von den entstehenden Prodd. haben die Vff. das bisher unbekannte α -Oxyisocapronylglycin, $C_6H_5CH(OH,CO \cdot NHCH_2CO_2H)$, isoliert. Zu dessen Darst. verwendet man statt des Trimethylamins besser das billige Pyridin. — α -Bromisocapronyl-N-phenylglycin, das wie Bromisocapronylprolin (E. FISCHER, REIF, LIEBIGs Ann. 363. 118; C. 1908. II. 1729) den N tertiär gebunden enthält, gibt wie dieses mit NH_3 nicht das zu erwartende Dipeptid, sondern ein Isomeres, das die Vff. als *Amid des α -Oxyisocapronyl-N-phenylglycins*, $(CH_3)_2CHCH_2CH(OH,CO \cdot N(C_6H_5)CH_2CO \cdot NH_2)$, betrachten. Es gibt bei der Verseifung zunächst die freie S., u. diese läßt sich durch Erhitzen überführen in das innere Anhydrid I. (vgl. auch ABENIUS, Journ. f. prakt. Ch. [2] 40. 498; C. 90 I. 119). Ähnlich, aber weniger glatt, tritt Amidbildung ein bei α -Brompropionyl-N-phenylglycin u. NH_3 , doch ist auch hier die Isolierung des Dipeptids nicht gelungen. Im Gegensatz zu diesen beiden Bromverb. wird im Chloracetyl- u. Bromacetyl-N-phenylglycin durch NH_3 das Halogen entweder gar nicht oder nur in untergeordnetem Maße gegen OH ausgetauscht. Statt des erwarteten Amids des Oxyacetyl-N-phenylglycins entsteht in beiden Fällen eine Verb. $C_{20}H_{19}O_5N_3$, vermutlich ein diketopiperazinartiges *Anhydrid des Iminodiacyl-N-phenylglycins* (II). Beim Chloracetylphenylglycin haben die Vff. außerdem die B. des einfachen Dipeptids, Glycyl N-phenylglycin, beobachtet.

Die Rk. zwischen NH_3 u. Halogenacylaminosäuren kann sich also verschiedenartig abspielen.



α -Bromisocapronylglycin; zur Darst. (vgl. E. FISCHER, BRUNNER, LIEBIGs Ann. 340. 142; C. 1905 II. 224) fügt man zu einer Lsg. von 10 g Glykokoll in 133 ccm $\frac{1}{1}$ -n. NaOH unter Kühlung u. Schütteln 37 g α -Bromisocapronylbromid u. 170 ccm gekühlte $\frac{1}{1}$ -n. NaOH, säuert mit $\frac{5}{1}$ -n. HCl an und kristallisiert aus W. oder h.

Chlf. um; gibt (15 g), gel. in 25 g wss. Methylamin von 33% nach 4 Tagen, nach Zerlegung des Methylaminsalzes des Dipeptids durch höheres Erhitzen, *dl-N-Methylleucylglycin*, $C_9H_{18}O_3N_2$ (Mol.-Gew. 202,16); kurze, derbe Prismen oder fast rechteckige, schmale Platten; schmeckt schwach bitter; schm. gegen 225° (korr.) unter Blasenwerfen und schwacher Gelbfärbung, wobei das Anhydrid entsteht; l. in etwa 12 Tln. h. W., swl. oder unl. in indifferenten organischen Lösungsmitteln; ll. in SS. und Alkalien; die wss. Lsg. reagiert gegen Lackmus schwach sauer. — Cu-Salz; sll. in W. mit tiefblauer Farbe. — *N-Methylleucylglycyanhydrid*, $C_9H_{16}O_2N_2$ (184,14); farblose, rhombenähnliche, unangenehm bittere Täfelchen, manchmal treppenartig zusammengewachsen; F. 113° (114° korr.); l. in k. W. = 1:1; ll. in A., Aceton, Chlf. u. Essigester, unl. in PAe.; die wss. Lsg. reagiert gegen Lackmus neutral. — *dl-N-Dimethylleucylglycin*, $C_{10}H_{20}O_3N_2$ (216,17); aus 15 g Bromisocapronylglycin, gel. in 30 g wss. Dimethylamin von 33% nach 3 Tagen bei Zimmertemp. oder nach 12 Stdn. bei 37°; kleine, dünne Prismen oder rechteckige, schmale Platten von bitterem Geschmack mit $1\frac{1}{2}$ Mol. H_2O ; schm. bei 97° (korr.); verliert dann W., leichter bei 100° unter 12–15 mm Druck und schm. dann höher; ll. in k. W., A., Aceton, h. Essigester, l. in h. Chlf., swl. in Bzl. und Ä.; schm. bei 160° farblos, gegen 220° entwickeln sich Dimethylamin und W. unter Bräunung. — Basisches Cu-Salz, $Cu \cdot C_{10}H_{20}O_4N_2$ (295,77); kann auch $C_4H_9CH[N(CH_3)_2]CO \cdot NHCH_2CO_2CuOH$ sein; dunkelblaue, mkr. rhombenähnliche oder sechseckige Täfelchen, wasserhaltig.

N-Phenylglycinmethylester; aus N-Phenylglycin mit Methylalkohol und HCl-Gas; man übersättigt mit NH_3 ; gibt (15 g), gel. in 30 ccm trockenem Chlf., mit 11 g α -Bromisocapronylbromid in Chlf.-Lsg. unter Kühlung, den Methylester, bei dessen Verseifung mit alkoh. NaOH *α -Bromisocapronyl-N-phenylglycin* selbst; $C_{14}H_{19}O_3NBr$ (328,01) = $C_4H_9CHBrCO \cdot N(C_6H_5)CH_2CO_2H$; fast rechteckige Platten (aus gekühltem Xylol, auf das ein feuchter Luftstrom geblasen wird) mit 1 Mol. Krystallwasser, die bei 86° (korr.) schm.; verliert das W. bei 100° unter 12–15 mm Druck; ll. in h. organischen Lösungsmitteln außer PAe., swl. in h. W., ll. in k. Alkalien u. Alkalicarbonat; gibt (5 g) mit 6 ccm 25%ig. NH_3 bei 37° nach 24 Stdn. *α -Oxyisocapronyl-N-phenylglycinamid*, $C_{14}H_{20}O_3N_2$ (264,17) = $C_4H_9CH(OH)CO \cdot N(C_6H_5)CH_2CO \cdot NH_2$; farblose, oft zu Büscheln verwachsene Platten (aus h. Bzl.) mit Krystallbenzol (?); schm. nach dem Trocknen bei 100° bei 127–128° (korr. 128 bis 129°); ll. in h. A., Essigester, Chlf., Bzl. u. h. W.; gibt beim Kochen mit $\frac{1}{2}$ -n. HCl nach 10 Min. *α -Oxyisocapronyl-N-phenylglycin*, $C_{14}H_{19}O_4N$ (265,15); zur Darst. läßt man eine Lsg. von 5 g *α -Bromisocapronyl-N-phenylglycin* in 50 ccm $\frac{1}{2}$ -n. NaOH 48 Stdn. bei 37° stehen; mkr., rhombenähnliche oder sechseckige Täfelchen (aus Bzl.), schm. bei 128–129° (129–130° korr.) unter Gasentw. und Übergang in das Anhydrid (besonders bei 140°); ll. in h. A., Essigester, Chlf. und Bzl., fast unl. in PAe.; ll. in Alkalicarbonaten. — Cu-Salz; blaßgrüner, körniger Nd. — *α -Oxyisocapronyl-N-phenylglycinanhydrid*, $C_{14}H_{17}O_3N$ (247,14; I); mkr. derbe Prismen oder Platten (aus A.), kurze Prismen (aus h. W.); F. 75–76°; sll. in Bzl., Chlf. u. Essigester, l. in k. A. und Ä., fast unl. in PAe.

α -Brompropionyl-N-phenylglycinmethylester, $C_{15}H_{19}O_3NBr$ (300,08); aus 20 g α -Brompropionylbromid und 30 g N-Phenylglycinmethylester in stark gekühlter Chlf.-Lsg.; rechteckige Platten (aus h. PAe.); F. 78–79°; ll. in A., Chlf. und Bzl.; gibt mit $\frac{1}{2}$ -n. NaOH bei Zimmertemp. das freie *Glycin*, $C_{11}H_{19}O_3NBr$ (286,60) = $CH_3CHBrCO \cdot N(C_6H_5)CH_2CO_2H$; farblose, oft sternförmig verwachsene Prismen (aus h. Bzl.) mit 1 H_2O , F. 79–80° (korr.); sll. in A., Aceton, h. Chlf. und Bzl., wl. in h. W., fast unl. in PAe. — Na-Salz; Krystalle. — Das Glycin gibt mit methylalkoh. NH_3 nach 2 Tagen *Lactyl-N-phenylglycinamid*, $C_{11}H_{14}O_3N_2$ (222,13) = $CH_3CH(OH)CO \cdot N(C_6H_5)CH_2CO \cdot NH_2$; farblose, feine Prismen, die vielfach zu Sternen

oder Büscheln verwachsen sind (aus Aceton + Bzl.), F. 124° (125° korr.), ll. in h. W., A. und Aceton, wl. in Ä. und Bzl., unl. in PAe.; die wss. Lsg. reagiert gegen Lackmus neutral; entsteht auch aus dem Glycin mit wss. NH₃ neben dem NH₄-Salz des *Lactyl-N-phenylglycins*, C₁₁H₁₆O₄N₂ (240,14) = CH₃CH(OH)CO·N(C₆H₅)CH₂CO₂NH₄; entsteht besser aus α-Brompropionyl-N-phenylglycin (6 g) mit 50 cem 1/1-n. NaOH und 30 cem W. nach 2 Tagen; man leitet in die äth. Lsg. der entstehenden S. NH₃-Gas; mkr. zu dichten Büscheln vereinigte farblose Prismen oder Platten (aus wenig. h. A. oder aus W. + Aceton); schm. gegen 159° (korr.) unter Aufschäumen; ll. in W., h. Methylalkohol u. A., swl. in Aceton, Chlf., Essigester und Bzl.

Chloracetyl-N-phenylglycinmethylester, C₁₁H₁₂O₃NCl (241,55) = CH₂ClCO·N(C₆H₅)CH₂CO₂CH₃; aus 44 g N-Phenylglycinmethylester, gel. in 200 g trockenem Chlf. mit 15 g in Chlf. gel. Chloracetylchlorid unter Kühlung; farblose, ziemlich derbe Formen (von zugespitzten oder schief abgeschnittenen Prismen?) (aus hochsd. Lg.), F. 59–60° (korr.); all. in A., Ä., Chlf. und Bzl., wl. in PAe., kaum l. in k. W., sehr leicht verseifbar. — *Bromacetyl-N-phenylglycinmethylester*, C₁₁H₁₂O₃NBr (286,06) = CH₂BrCO·N(C₆H₅)CH₂CO₂CH₃; aus 35 g N-Phenylglycinmethylester u. 20 g Bromacetyl bromid in Chlf.; dünne Blättchen (aus hochsd. Lg.), F. 71° (korr.); Löslichkeit wie die Cl-Verb., wird ebenfalls leicht verseift zu *Bromacetyl-N-phenylglycin*, C₁₀H₁₀O₃NBr (272,05). — *Iminodiacetyl-N-phenylglycinanhydrid*, C₂₀H₁₉O₅N₃ (381,17, II.); aus 10 g Chloracetyl-N-phenylglycin, gel. in 20 cem 25%ig. wss. NH₃, nach 48 Stdn. oder aus 5 g Bromacetyl-N-phenylglycin, gel. in 7 cem 25%ig. wss. NH₃ nach 48 Stdn.; spießartige Nadeln oder ziemlich derbe Prismen (aus h. W.) mit 1/2 Mol. H₂O; ist getrocknet hygroskopisch; schm. gegen 226° (korr.) unter Gasentw.; ll. in h. W. u. h. A., wl. in h. Essigester, swl. in Ä., Bzl. u. PAe.; ll. in Basen und NaHCO₃; die wss. Lsg. reagiert sauer. — Cu·C₂₀H₁₉O₅N₃ (823,94); blaugrüne, mkr. Nadelchen oder kurze Prismen (aus 300 Tln. h. W.) mit Krystallwasser; ist trocken hygroskopisch und zers. sich über 200°. — Neben dem Iminodiacetyl-N-phenylglycinanhydrid entsteht bei diesen Rkk. *Glycyl-N-phenylglycin*, C₁₀H₁₂O₃N₂ + H₂O (226,13).

dl-α-Bromisocapronylsarkosin, C₉H₁₆O₃NBr (266,09) = (CH₃)₂CHCH₂CHBrCO·N(CH₃)CH₂CO₂H; aus 3,6 g Sarkosin, gel. in 40 cem 1/1-n. NaOH, mit 12,3 g dl-α-Bromisocapronylbromid und 66 cem 1/1-n. NaOH nach 15–20 Min.; farblose Nadeln oder Prismen (aus hochsd. Lg.); schm. unscharf gegen 90°; ll. in A. und Ä., l. in h. W., zwl. in PAe. — *α-Oxyisocapronylglycin*, C₉H₁₆O₄N (189,12); aus 15 g α-Bromisocapronylglycin mit 35 cem 33%ig. alkoh. Trimethylamin bei 100° nach 2 Stdn.; zur Darst. erhitzt man eine Mischung von 5 g Bromisocapronylglycin, 5 g Pyridin und 25 cem W. 1 Stde. im Wasserbad unter Rückfluß; Krystalle (aus viel h. Chlf.); F. 109° (korr.); ll. in k. W. und A., l. in h. Chlf. und Ä.; die wss. Lsg. reagiert sauer. — Cu·C₁₀H₂₀O₄N₂ + 2H₂O (475,86); blaßblaue, mkr., vielfach zu Sternchen verwachsene Nadeln oder Prismen (aus h. W.); ist nach dem Trocknen grün und hygroskopisch. (LIEBIGS Ann. 369. 247–75. 20/10. [17/8.] Chem. Inst. d. Univ. Berlin.)

BLOCH.

Jules Max, Über die Chloride einiger Acylaminosäuren. Der Vf. hat nach der Methode E. FISCHERS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 605: C. 1905. I. 809) der Behandlung der S. mit Acetylchlorid und PCI₅ folgende Säurechloride dargestellt und verarbeitet: *Benzoylalaninchlorid*, C₁₀H₁₀O₂NCl = C₆H₅CO·NHCH(CH₃)CO·Cl; feine, weiße Blättchen; sintert bei 125° und schm. vollständig unter Braunfärbung und Zers. bei 130°; ll. in Chlf., l. in Acetylchlorid und Bzl., wl. in absol. Ä., unl. in PAe.; gibt mit Methylalkohol den *Methylester*, C₁₁H₁₂O₂N; weiße, langgestreckte Stäbchen (aus 60 Tln. h. Lg.), F. 80–81° (80,5–81,5° korr.); ll. in A., Ä., Bzl., Chlf., Aceton und Essigester; wl. in PAe. — *Äthylester*; Krystalle (aus Lg.) —

Amid, $C_{10}H_{13}O_2N_2$; aus dem Chlorid und mit NH_3 gesättigtem absol. Ä.; sechsseitige Tafeln (aus h. W.), F. 229–230° (233–234° korr.). — *dl-Benzoylleucin*; *Chlorid*, $C_{18}H_{16}O_2NCl = C_6H_5CO \cdot NHCH(C_6H_5)CO \cdot Cl$; Nadelchen (aus Acetylchlorid); zers. sich zwischen 80 und 90°; ll. in überschüssigem Acetylchlorid, sl. in Chlf., l. in Bzl. und Ä. — *Methylester*, $C_{14}H_{19}O_2N$; Krystalle (aus 60 Tln. sd. Lg.), F. 94 bis 95° (korr. 95–96°); ll. in A., Methylalkohol, Ä., wl. in PAe. und Lg., unl. in W. — *Äthylester*, $C_{15}H_{21}O_2N$; würfelnliche Formen oder Stäbchen (aus h. PAe.), F. 73–75°. — *Amid*, $C_{18}H_{19}O_2N_2$; langgestreckte, sechsseitige, glänzende Tafeln (aus 60 Tln. h. Lg. oder 100–120 Tln. h. W.); F. 168° (171° korr.); ll. in A., Bzl., Chlf., Aceton und Essigester. — *Benzoylphenylalanin*; *Chlorid*, $C_{16}H_{14}O_2NCl = C_6H_5CO \cdot NHCH(CH_2C_6H_5)CO \cdot Cl$; rhombenähnliche Tafeln (aus Bzl.), schm. unter Zers. gegen 123–125°; l. in Chlf. und Ä. — *Methylester*, $C_{17}H_{17}O_2N$; Krystalle (aus 25–30 Tln. h. Lg.), F. 86,5–87,5° (korr.), ll. in A., Ä., Bzl., Chlf. — *Äthylester*, $C_{18}H_{19}O_2N$; büschelartig gruppierte, farblose Nadelchen (aus 30 Tln. h. Lg.), F. 94–94,5° (95–95,5° korr.). — *Amid*, $C_{16}H_{16}O_2N_2$; sternförmig gruppierte, filzige Nadeln (aus 20 Tln. h. Chlf.), F. 195° (198° korr.); ll. in A. und Essigester, wl. in Bzl. und Lg., swl. in W.

Benzoylasparaginsäure; *Dichlorid*, $C_{11}H_9O_2NCl_2 = C_6H_5CO \cdot NHCH(CO \cdot Cl)CH_2CO \cdot Cl$; weiß, wird beim Stehen gelblich; sintert gegen 100°, färbt sich bald braunrot und zers. sich dann; ll. in Bzl. und Chlf., l. in Ä. — *Dimethylester*, $C_{18}H_{15}O_5N$; aus dem Chlorid und Methylalkohol, besser aus der S., Methylalkohol und HCl-Gas; lange, farblose Nadeln (aus 30 Tln. Lg.), F. 93–94° (94–95° korr.), ll. außer in PAe. u. Lg., swl. in W., die alkoh. Lsg. dreht links. — *Diäthylester*, $C_{16}H_{19}O_5N$; lange, glänzende Nadeln (aus 25 Tln. Lg.), F. 97–98° (korr.), ll. außer in PAe. und Lg.; $[\alpha]_D^{20}$ in A. (0,3221 g gel. zu 7,7677 g) = –23,9°. — *Diamid*, $C_{11}H_{13}O_2N_3$, aus dem Dimethylester und methylalk. NH_3 ; Krystalle (aus 40 Tln. h. W.); färbt sich gegen 250° braun, schm. gegen 258° (264° korr.) unter heftiger Zers.; wl. außer in Eg. — *Formylglycylchlorid*, $C_8H_7O_2NCl \cdot CHO \cdot NHCH_2CO \cdot Cl$; Krystalle (aus Acetylchlorid), zers. sich unter Schäumen gegen 100°; l. in h. Chlf. und Bzl., wl. in Ä. — *Acetylglycylchlorid*, $C_8H_9O_2NCl = CH_3CO \cdot NHCH_2CO \cdot Cl$; aus Acetursäure, Acetylchlorid und PCl_5 ; kleine Tafeln (aus Acetylchlorid); zers. sich zwischen 115 und 118°; ll. in Bzl., l. in absol. A. u. Chlf. (LIEBIGS Ann. 369. 276–86. 20/10. [17/8.] Chem. Inst. d. Univ. Berlin.) BLOCH.

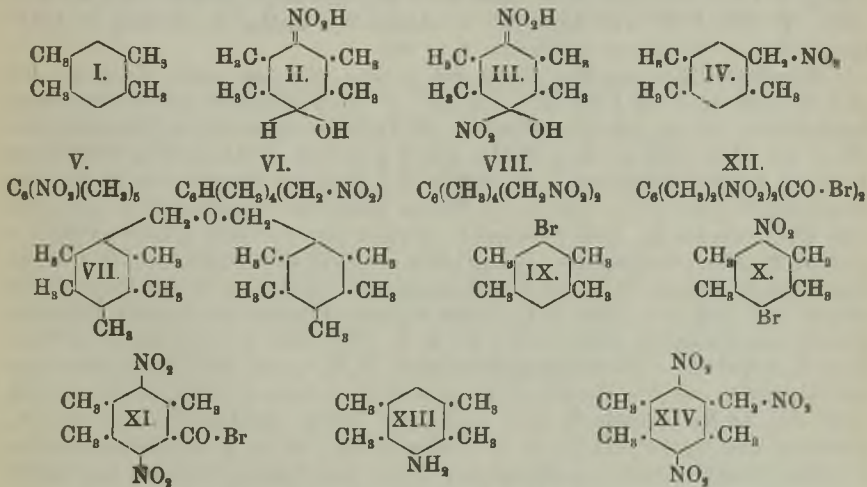
A. Reyhler, *Über die Adsorption gewisser Basen durch lösliche Stärke*. Die Verss. von FOUARD (S. 974) gestatten in keiner Weise den Schluß, daß Stärke nicht imstande sei, chemische Verbb. mit KOH, NH_3 und Piperidin einzugehen. Die Resultate der Unters. FOUARDS beweisen vielmehr, daß auf die Adsorption der Basen durch lösl. Stärke die Theorie von GULDBERG u. WAAGE Anwendung findet, und daß es sich um chemische Rkk. handelt. (Bull. Soc. Chim. Belgique 23. 378–83. Okt.) HENLE.

A. Hantzsch, *Über die Reaktion von Schwefelwasserstoff auf Cyanaminodithiocarbonate*. Bemerkungen zu ROSENHEIM, LEVY und GRÜNBAUM, S. 1217. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 4215–16. 6/11. [20/10.]) BLOCH.

Arthur Rosenheim, *Die Reaktion von Schwefelwasserstoff auf Cyanaminodithiocarbonate*. Bemerkungen zu HANTZSCH (vgl. vorstehendes Referat.) (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 4439–40. 20/11. [9/11.]) BLOCH.

Richard Willstätter und Heinrich Kubli, *Beiträge zur Kenntnis des Durols*. Die Vff. haben für einen Vergleich der aromatischen Basen bei ihrer Oxydation zu

Chinonen das Aminodurolo dargestellt. Bei den Verss. zur Nitrierung des Durolo (I.) konnten sie niemals die erste Stufe der Nitrierung festhalten, auch bei einer *neuen Methode der Nitrierung* nicht, nämlich in *Chlf. mit 100%ig. HNO₃ bei Ggw. von konz. H₂SO₄* oder anderen wasserentziehenden Mitteln. Man erhält stets Dinitrodurolo, was wichtig ist. Vielleicht besteht die erste Phase der Rk. bei der Braunfärbung der HNO₃ in der B. eines Additionsprod. (ungefähr von der Formel II.). Die räumlichen Verhältnisse können hier die Abspaltung von W. zwischen den Gruppen am ersten und vierten C-Atom erschweren, so daß die Abspaltung allein am vierten erfolgt unter Eintritt von HNO₃ in die Lücke (III.). Nur aus Joddurolo und AgNO₃ entsteht im Kern einfach nitriertes Durolo. Auch das Verfahren von FRANCIS (Proceedings Chem. Soc. 21. 302; Journ. Chem. Soc. London 89. 1; Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3798; C. 1906. I. 345. 922; 1907. I. 104) mit Benzoylnitrat, mit welchem sich glatt Mononitroderivate des m-Xylolo und Mesitylens gewinnen lassen, versagt beim Durolo, es führt zum in der Seitenkette nitrierten Durolo (IV.). *Pentamethylbenzol*, welches nach den üblichen Methoden keine Nitroverb. liefert, gibt mit Benzoylnitrat, zwischen den von FRANCIS untersuchten KW-stoffen und Durolo stehend, ein Gemisch von etwa gleichen Teilen des im Kern (V.) und des in der Methylgruppe nitrierten KW-stoffs (VI.). *Hexamethylbenzol* gibt mit 1 Mol. Benzoylnitrat in weniger glatter Rk. ein N-freies Prod., den Äther des Pentamethylbenzylalkoholo (VII.), bei Anwendung von 2 Mol. Benzoylnitrat entsteht als Hauptprodukt eine aliphatisch dinitrierte Verbindung (VIII.).



Zur Darst. des *Aminodurolo* sind die Vff. vom *Bromdurolo* (IX.) ausgegangen. Dieses wird nach FRANCIS hauptsächlich in der Seitenkette nitriert, liefert aber untergeordnet auch *3,6-Bromnitrodurolo* (X). Bei den gewöhnlichen Nitrierungsweisen werden 2 NO₂ Gruppen in den Kern aufgenommen, dabei das Br in die Seitenkette verdrängt, wo eine CH₂-Gruppe in CO·Br verwandelt wird (XI.). Dieses *Dinitrodurolylsäurebromid* entsteht auch aus Nitrobromdurolo. Dibromdurolo gibt analog ein Dicarbonsäurebromid XII. Bromdurolo wird durch wasserfreie HNO₃ in Chlf. bei Ggw. von H₂SO₄ glatt zu Bromnitrodurolo nitriert, und dieses gibt bei Reduktion mit Zn u. HJ *Aminodurolo* (XIII.). — *Aminodurolo* wird in saurer Lsg. sehr leicht zu Durochinon oxydiert ohne B. von Zwischenprodd. nach Art von Emeraldin und Anilinschwarz. Wahrscheinlich ist hier die Kondensation zu einem Diphenylaminderivat und zu langen indaminartigen Ketten räumlich erschwert.

Experimenteller Teil. *Durol* (I); Krystallblätter (aus Holzgeist), F. 79,5°. — *1¹-Nitrodurol*, $C_{10}H_{13}O_2N$ (IV.); aus 5 g Durol, gel. in 9 g CCl_4 , und ca. 8 g 84%ig. Benzoylnitrat; man kühlt mit Kältemischung, wenn die Bk. zu stürmisch wird; farblose, nicht unangenehm süßlich riechende Prismen mit Längsstreifung (aus Holzgeist, Eg. oder PAe.); F. 52,5°; Kp.₁₀ 143—144°; mit Wasserdampf ziemlich schwer flüchtig; sll. in k. A., Ä., Chlf. und Bzl.; l. in konz. H_2SO_4 mit tiefbrauner Farbe, wird dabei ätherunl.; gibt beim Kochen mit $\frac{1}{1}$ -n. Alkali farblose, flache Prismen vom K- oder Na-Salz der Isonitroverb., die in Lauge wl. sind. — *Isonitrodurol*, $C_{10}H_{13}O_2N$; F. 102—110°; isomerisiert sich langsam im Exsiccator, glatt beim Umkrystallisieren zur Nitroverb. vom F. 52°; schwerer l. als *1¹-Nitrodurol* in Ä., Holzgeist, Bzl., wl. in h. PAe.; absorbiert 1 Mol. NH_3 , das an der Luft wieder abgegeben wird. — Bei der Darst. von *1¹-Nitrodurol* entstanden öfters als Nebenprod. N-freie Prismen vom F. 169—170°, die wl. in Holzgeist waren. — *1¹,3,6-Trinitrodurol*, $C_{10}H_{11}O_6N_3$ (XIV.); aus *1¹-Nitrodurol* und Salpeterschwefelsäure; farblose, sechsheitige Prismen (aus Methylalkohol oder A.), F. 139°; ll. in k. Ä., Aceton und Bzl., wl. in PAe.; l. in Alkalien zu gelben Alkalisalzen (Prismen). — *1¹-Aminodurol*, $C_{10}H_{15}N = C_9H_{11} \cdot CH_2 \cdot NH_2$; aus *1¹-Nitrodurol* mit Sn und HCl; dünne, mitunter rhombenförmige, ll. Blättchen (aus verd. Holzgeist), F. 52°; l. in h. W.; stark alkal., zieht CO_2 aus der Luft an; ist mit dem *Cumobenzylamin* von KRÖMER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 24. 2407; C. 91. II. 427) nicht identisch. — Chlorplatinat, Chloraurat und -pikrat sind wl. — Carbamat, $C_{11}H_{15}O_2N_2$; dünne Prismen (aus h. Bzl. + PAe.), F. 128—129°; swl. in W. und A. — $C_{10}H_{15}N \cdot HCl$; tafelige, neutrale Krystalle, F. 275—276°; zwl. in k. W. — *Acetylverb.*, $C_{12}H_{17}ON$; Nadeln, F. 143,5° (korr.); swl. in W., zll. in Alkoholen; l. in Bzl.

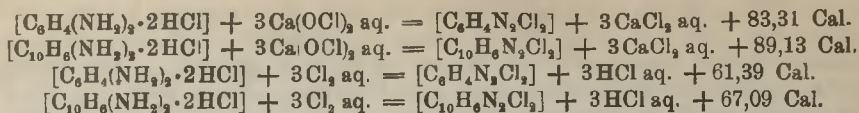
Bromdurol (IX.); aus 10 g Durol, gel. in 40 g Chlf., mit einem Körnchen Jod und 12 g Br in etwas Chlf. bei -10° bis -5° ; man destilliert mit Wasserdampf; krystallisiert rein in tafelligen Prismen, mit Durol verunreinigt in Blättchen; gibt (20 g) mit Chlf. (100 g), 40 g H_2SO_4 und 8 g 98%ig. HNO_3 in 20 g Chlf. unter Kühlung *3,6-Nitrobromdurol*, $C_{10}H_{12}O_2NBr$ (X); hellgelbe Prismen (aus A., Eg. oder Holzgeist), F. 178—179°; riecht in der Wärme nitrochlorbenzolähnlich; ll. in k. Bzl. und Chlf., zll. in Ä. (Als Nebenprod. entsteht eine in Alkali gehende Verb.) — *1¹-Nitro-2- oder -3-bromdurol*, $C_{10}H_{12}O_2NBr = C_9H_9Br \cdot CH_2NO_2$; aus 5 g Bromdurol, gel. in 10 ccm Chlf., mit 6 g Benzoylnitrat; entsteht auch aus *1¹-Nitrodurol* mit Br und Chlf. und etwas Jod; Drusen farbloser Prismen von schwach süßlichem Geruch (aus Holzgeist), F. 89—90,5°; sll. in Ä., Chlf., Bzl. u. h. A.; zll. in h. PAe.; ll. in h. Alkalien. — *Dinitrodurylsäurebromid*, $C_{10}H_9O_6N_2Br$ (XI); beim Eintragen mit Glasperlen von 5 g Bromdurol in abgekühlte rauchende HNO_3 (1,52); entsteht auch aus *3,6-Nitrobromdurol* und rauchender HNO_3 ; farblose Prismen (aus A., Holzgeist oder Eg.), F. 121,5°; sll. in Chlf. und Bzl.; wl. in Ä. — *Dinitrodimethylbenzoldicarbonsäurebromid*, $C_{10}H_9O_6N_2Br_2$ (XII.); aus Dibromdurol und rauchender HNO_3 ; farblose Prismen (aus Alkoholen oder Eg.), F. 122°; im Aussehen und den Löslichkeitsverhältnissen dem Dinitrodurylsäurebromid ähnlich.

3-Nitrodurol; aus 1 g Joddurol und 2,5 g $AgNO_3$ bei 150° nach 6 Stdn.; riecht nitroxylolähnlich; gibt mit Zn und Eg. *3-Aminodurol*, $C_{10}H_{15}N$ (XIII); Darst. aus 5 g Nitrobromdurol in 100 ccm Eg. und 5 ccm konz. HJ mit 25 g Zinkstaub; mit Sn und HCl entstehen halogenhaltige Prodd.; ist nicht identisch mit dem Nebenprod. des Pseudocumidins von A. W. HOFMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 17. 1912), in welchem das Aminodurol vermutet worden ist (SCHULTZ, Chemie des Steinkohlenteers, III. Aufl., S. 82); Prismen (aus h. W., 1 l für 4—5 g, oder aus verd. Holzgeist) von schwachem, naphthylaminartigem Geruch, F. 75°; Kp. 261—262° (korr.); mit Wasserdampf flüchtig; ll. in organischen Lösungsmitteln. — HCl-Salz; Prismen, Zersetzungspunkt etwa 260°. — Chlorplatinat, swl. in k. W. — Charakteristisch

ist das Nitrat, $C_{10}H_{15}N \cdot HNO_3$; Prismen, wl. in k. W.; färbt sich bei 200—205° dunkel und zers. sich unter Gasentbindung. — *Acetylverb.*, $C_{19}H_{17}ON$; glänzende Prismen, F. 207° (korr.); swl. in h. W.; wl. in Ä., k. A. und Bzl. — *Durochinon*; aus Aminodurool mit $FeCl_3$, Chromsäure oder Chlorsäure, oder in alkal. Lsg. durch den Luftsauerstoff. — Das grüne Zwischenprod. bei der Oxydation des *Diaminoduroolchlorhydrats* mit $FeCl_3$ (NEF, LIEBIGS Ann. 237. 5) ist ein merichinoides Salz und beim Fehlen von S. beständig. Ein flockiger, grüner Nd. entsteht in der Chlf.-Lsg. des Diamins mit Br; mit mehr Br wird das grüne Bromid in ein braunes verwandelt, das von einem Tropfen W. augenblicklich zum Chinon hydrolysiert wird.

Aus Pentamethylbenzol in Chlf. mit HNO_3 u. H_2SO_4 entsteht *Dinitroprehnitol*; mit Benzoylnitrat in Chlf. entsteht *Nitropentamethylbenzol*, $C_{11}H_{16}O_2N$ (V.); schwach gelbe, kurze Prismen (aus A., Holzgeist oder Gasolin), F. 154°; mit Wasserdampf schwer flüchtig; ll. in Ä., Bzl. u. Chlf.; gibt bei der Reduktion Aminopentamethylbenzol. In der Mutterlauge der Nitroverb. befindet sich das *1-Nitropentamethylbenzol* (VI.); glasglänzende Prismen (aus Gasolin), F. 63°; ll. in k. Ä. und Bzl., zwl. in Alkoholen; gibt mit Alkalien und SS. eine höher schmelzende Isonitroverb. — Aus Hexamethylbenzol entsteht mit Benzoylnitrat der *Äther des Pentamethylbenzylalkohols*, $C_{24}H_{34}O$ (VII.); gerade abgeschnittene Prismen (aus A., Holzgeist oder Lg.), F. 168°; sll. in Ä. u. Bzl., l. in h. PAe. — *Verb.* $C_{12}H_{18}O_4N_2$ (VIII.); glänzende, längsgestreifte Prismen von schwachem Geruch, F. 139°; ll. in k. Ä. und Bzl., zll. in h. Alkoholen u. PAe.; ll. in h. Alkalien. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 4151—63. 6/11. [18/10.] Chem. Lab. d. schweiz. Polytechnikums Zürich.) BLOCH.

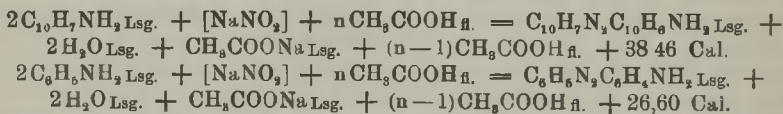
Wojciech Świątosławski, *Über die Reaktionsbildungswärme der Chinondichlordiimine.* (Forts. von Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 1257. 1692; 41. 387. 587; C. 1909. I. 498. 979. 1078; II. 676. 1304.) Aus dem Vergleich der Verbrennungswärmen des Bzl. (779,2 Cal.) u. Naphthalins (1233,6 Cal.) mit denjenigen des Benzochinons (656,3 Cal.) und α -Naphthochinons (1103,7 Cal.) folgt, daß die Bildungswärme der *Atombindung* $2(C=O)$ im Naphthochinon um 7,0 Cal. diejenige im Benzochinon übertrifft, was mit der Auffassung des Vf. über den ungesättigten Charakter dieser Bindungen gut übereinstimmt. Nun war Vf. bemüht, einen weiteren direkten Beweis für die Richtigkeit seiner theoretischen Ausführungen über die Charakteristik *ungesättigter Bindungen* zu liefern, und zu dem Zwecke bestimmte er die Reaktionsbildungswärmen der Chinondichlordiimine aus entsprechenden Diaminen. Nach Unterss. von SCHAPOSCHNIKOW (Izwestija d. Kiewer Polytechnikums 1904. [2]) läßt sich diese Umwandlung der Diamine in Chinondichlordiimine quantitativ durch Einw. von Chlorkalk in saurer Lsg. bewirken. Vf. hat gefunden, daß obige Rk. quantitativ und sehr schnell durch Chlorkalk und Chlorwasser auch ohne Säurezusatz bewirkt wird, was ihre calorimetrische Unters. sehr erleichtert. Es wurden gemessen die Bildungswärmen des *Benzochinondichlordiimins* aus p-Phenylendiaminchlorhydrat und des α -*Naphthochinondichlordiimins* aus α -Naphthylendiaminchlorhydrat. Beide Reaktionswärmen betragen in Chlorkalklsg.: $C_6H_4(NH_2)_2 \cdot 2HCl \text{ aq.} + 3Ca(OCl)_2 \text{ aq.} = [C_6H_4N_2Cl_2] + 3CaCl_2 \text{ aq.} + 90 \text{ Cal.}$, resp. $C_{10}H_6(NH_2)_2 \cdot 2HCl \text{ aq.} + 3Ca(OCl)_2 \text{ aq.} = C_{10}H_6N_2Cl_2 \text{ aq.} + 3CaCl_2 \text{ aq.} + 96,86 \text{ Cal.}$, u. in Chlorwasserlsg.: $C_6H_4(NH_2)_2 \cdot 2HCl \text{ aq.} + 3Cl_2 \text{ aq.} = C_6H_4N_2Cl_2 \text{ aq.} + 6HCl \text{ aq.} + 68,08 \text{ Cal.}$, resp. $C_{10}H_6(NH_2)_2 \cdot 2HCl \text{ aq.} + 3Cl_2 \text{ aq.} = C_{10}H_6N_2Cl_2 \text{ aq.} + 6HCl \text{ aq.} + 74,82 \text{ Cal.}$ Werden noch berücksichtigt die molekularen Lösungswärmen der beiden Chlorhydrate, und zwar für $C_6H_4(NH_2)_2 \cdot 2HCl$ — 6,69 Cal. und für $C_{10}H_6(NH_2)_2 \cdot 2HCl$ — 7,73 Cal., so lauten die obigen Reaktionsgleichungen folgendermaßen:



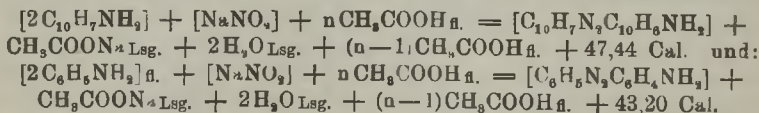
Demnach ist die Bildungswärme der Atombindung $2(\text{N} = \text{C})$ im Naphthalin-kern um ca. 5,76 Cal. größer als im Benzolkern, was mit den früheren Ausführungen des Vf. über den ungesättigten Charakter dieser Atombindung übereinstimmt. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 41. 839—49. 12/9. Kiew. Polytechnikum.) v. ZAWIDZKI.

Wojciech Świętosławski, *Thermochemische Untersuchungen der Nitroverbindungen*. Diese in thermochemischer Hinsicht sehr wenig untersuchten Verbb. erscheinen dem Vf. besonders wichtig zur Ermittlung der thermochemischen Charakteristik der Atombindung $(\text{C} - \text{N} \leq \text{O})$. Zu dem Zwecke hat er also die Verbrennungswärme des Nitromethans (Kp. 101°) u. des n. Nitropropans (Kp. 130°) in der kolorimetrischen Bombe von BERTHELOT bestimmt und erhielt für molekulare Verbrennungswärme des fl. Nitromethans Q_v 169,95 Cal., Q_p 169,5 Cal., des gasförmigen Q_p 178,7 Cal. und des fl. n. Nitropropans Q_v 477,8 Cal., Q_p 478,0 Cal. und des gasförmigen Q_p 489,4 Cal. Werden aus diesen und den früher bekannten Verbrennungswärmen der Nitroparaffine und Paraffine die Bildungswärmen der Atombindung $(\text{C} - \text{N} \leq \text{O})$ berechnet, so zeigt, daß die Zahlenwerte derselben mit steigendem Mol.-Gew. der betreffenden Verbb. stetig zunehmen, daß also diese Atombindung vom ungesättigten Charakter ist. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 41. 920—25. 12/9. Kiew. Polytechnikum.) v. ZAWIDZKI.

Wojciech Świętosławski, *Calorimetrische Untersuchungen der Reaktionsbildungswärme der Azoverbindungen*. Vf. hatte sich als Aufgabe gestellt die Bildungswärmen der Azoverbb. aus entsprechenden Aminen direkt zu bestimmen, um auf diesem Wege einen unmittelbaren Beweis für seine Schlußfolgerungen über den ungesättigten Charakter der Atombindung ($\text{N} = \text{N}$) zu erbringen. Als Versuchsobjekte wurden gewählt α -Naphthylamin u. Anilin, die mit salpetriger S. in essigsaurer Lsg. sich quantitativ und genügend schnell in die entsprechenden Azoverbb. umwandeln. Die calorimetrischen Messungen ergaben folgende Wärmetönungen:

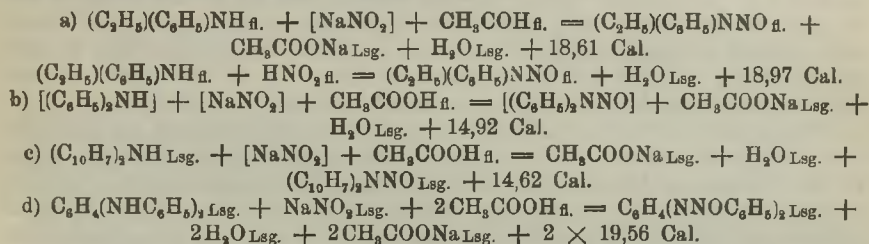


Werden dazu noch die molekularen Lösungswärmen der beteiligten Stoffe in Essigsäure, u. zwar des α -Naphthylamins + 2,94 Cal., des Naphthalins + 6,75 Cal. und des Benzolazonaphthylamins - 3,10 Cal. berücksichtigt, so lauten obige Reaktionsgleichungen folgendermaßen:



Aus dem Vergleich dieser Zahlen folgt, daß die Bildungswärme der Bindung ($\text{N} = \text{N}$) in Naphthylazo- α -naphthylamin um ca. 4,24 Cal. größer als in p-Aminoazobenzol ist. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 41. 925—32. 12/9. Kiew. Polytechnikum.) v. ZAWIDZKI.

Wojciech Świętoławski, *Thermochemie der Nitrosoverbindungen*. Zum Zwecke der Aufklärung der Abhängigkeit der Bildungswärmen der Atombindung (N—N=O) von den Mol.-Gew. der Nitrosamine hatte Vf. folgende Wärmetönungen bestimmt: molekulare Verbrennungswärmen von: *Dimethylnitrosamin*, Q_v , 394,3 Cal.; *Äthylphenylnitrosamin*, Q_v , 1117,9 Cal., Q_p , 1118,5 Cal.; molekulare Lösungswärmen von: *Äthylanilin* in Essigsäure + 6,57 Cal., *Äthylphenylnitrosamin* in Essigsäure — 0,38 Cal., *Diphenylamin* in Essigsäure — 3,73 Cal., *Diphenylnitrosamin* in Essigsäure — 5,20 Cal. und *Diphenyl-m-phenylendiamin* in Essigsäure — 4,43 Cal. Mit Hilfe dieser Zahlenwerte und der unmittelbaren Messungen ließen sich folgende Reaktionswärmen berechnen:



Berechnet man aus obigen u. den bereits früher vom Vf. angegebenen calorimetrischen Daten die Bildungswärmen der Atombindung (N—N=O in verschiedenen Nitrosaminen, so zeigt sich, daß dieselben nicht konstant sind, sondern mit wachsendem Mol.-Gew. der betreffenden Verbb. sichtlich abnehmen. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 41. 933—50. 12/9. Kiew. Polytechnikum.)

V. ZAWIDZKI.

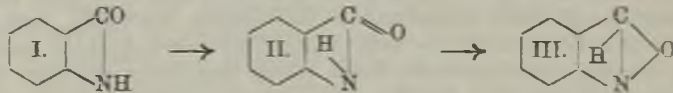
Leo F. Iljin, *Über die Einwirkung von Zinkstaub auf Tannin*. Beim Kochen von Tannin in W. mit Zn-Staub (15—20 Stdn.) entsteht ein graubrauner, flockiger Nd., dessen Filtrat sich mit FeCl_3 sehr schwach bläulich färbt u. beim Verdampfen eine geringe Menge eines dunkelbraunen Rückstandes hinterläßt. Aus dem Nd. wurde nach dem Lösen in W. + verd. H_2SO_4 Gallussäure, $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_5$, u. eine Verb. $\text{C}_{66}\text{H}_{48}\text{O}_{34}$ erhalten; beim Schütteln dieses mittels Essigäthers isolierten und durch Eindampfen seiner Lsg. in Ä. im Vakuum von dem hartnäckig anhaftenden Essigäther befreiten Prod. mit 15 Tln. W. ging es zuerst in Lsg., bald trat aber Opaleszenz ein, und die Lsg. wurde dickfl., um endlich zu gelatinieren; beim schnellen Abkühlen der Lsg. auf 0° oder beim Schütteln während des Erkaltes wurden weiße Flocken erhalten, desgl. aus Essigäther + Chlf.; $[\alpha]_D^{18,4} = +24,1^\circ$ (in 95%ig. Ä.; $c = 0,9954$); Mol.-Gew. 1786, bezw. 1636 (ber. 1264); l. in Ä., Aceton, Ä., unl. in PAe., Chlf.; eine verd. wss. Lsg. gab mit gesättigter NaCl-Lsg., sowie Lsgg. von Eiweiß und Leim weiße, flockige Ndd.; Bleiacetat gab eine schwach gelbe, FeCl_3 eine dunkelblaue Färbung, Kupferacetat einen braungefärbten, Kaliumdichromat einen hellbraunen, Barythydrat einen grünen, Kalkwasser einen blauen, essigsäures Ba und Ca einen weißen Nd.; AgNO_3 -Lsg. wurde reduziert; aus Fehling'scher Lsg. wurde kein Kupferoxydul abgeschieden; bei 12-stdg. Erhitzen mit 20%ig. H_2SO_4 im H-Strom zum Sd. wurde aus dem Reaktionsprodukt Gallussäure erhalten; das Prod. reagiert auch mit Phenylhydrazin. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 80. 332—36. 22/9. [Juni.] St. Petersburg.)

BUSCH.

Gustav Heller, *Über die Konstitution des Anthranils*. (6. experimentelle Abhandlung.) (Vgl. Journ. f. prakt. Ch. [2] 77. 145; C. 1908. I. 1268.) Vf. hält gegenüber BAMBERGER (S. 204 u. ff.) an der *Anthranilformel* I. fest. — Die von BAMBERGER und ELGER konstatierte B. von Anthranil aus *Anthroxansäure* mit W.

bei 150° ist ein Irrtum; durch 1-stdg. Erhitzen von 1 g Anthroxansäure mit 40 cem W. auf 150° entsteht unter Kohlensäureabspaltung *Anilin* in einer Ausbeute bis zu 20% der angewandten S. Die Isolierung erfolgte in Form der Quecksilberchloridverb., $C_6H_5N \cdot HgCl_2$, aus dem Wasserdampfdestillat. Die nach dem Verf. des Vf. dargestellte Anthroxansäure ist mit der aus Anthroxanaldehyd erhältlichen identisch. Wahrscheinlich entsteht aus der Anthroxansäure unter CO_2 -Abspaltung zunächst *Anthroxan* (III.), das unter den Versuchsbedingungen nicht beständig ist und unter Wasseraufnahme in Anthranilsäure übergeht; diese wird dann weiter in Anilin u. CO_2 gespalten. — Anthranil bleibt bei 1-stdg. Erhitzen mit W. auf 150° zum größten Teil unverändert. Nach 1 $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen von 2 g Anthranil mit 60 cem W. auf 158–161° ließen sich noch 0,55 g Anthranil wiedergewinnen; als Hauptprod. entsteht ein kristallinischer Körper (1,02 g); gelbe Täfelchen (aus Eg.), F. 245°; unl. in NaOH, zeigt schwach basische Eigenschaften. Bei ca. 150° lagert sich also Anthroxan nicht in Anthranil um, ebensowenig Anthranil in Anthroxan.

Gegen $HCl + NaNO_2$ bleibt die Verschiedenheit des Verhaltens von Anthranil und *Methylanthroxan*, also des Anthranil- u. des Anthroxanrings, bestehen; ferner ist die Behauptung BAMBERGERS, daß die Wrkg. des Salzsäurenitritgemisches je nach Konzentration der S. gänzlich verschieden sei, unrichtig. 2,6 g Anthranil lieferten mit Nitrit in 39%ig. HCl 1,5 g Anthranildichlorid und 2,2 g Azofarbstoff (aus dem Filtrat mit β -Naphthol; vgl. l. c.), in 23%ig. HCl 0,7 g Dichlorid und 1,5 g Farbstoff. Bei den Nebenprodd. konnten die von BAMBERGER angegebenen Bkk. für einen Nitrosohydroxylaminkörper nicht beobachtet werden. Beim Schütteln des rohen Dichlorids mit verd., k. NaOH und vorsichtigen Ansäuern des Filtrats scheidet sich nichts ab; auch die in Ä. l. Eisenverb. des Nitrosohydroxylaminkörpers konnte nicht erhalten werden. — In starker HCl ist der Anthroxanring, wie aus den Ausbeuten an Dichlorid und Farbstoff zu schließen ist, anscheinend stabiler als in verdünnterer. Vermutlich vermag die rauchende HCl , wenn sich ein beständiges Derivat des Anthroxans (III.) bilden kann, den Anthranilring (I.) in dieses



umzulagern, so, daß zunächst Fixierung von H und O an bestimmter Stelle (II), dann Bindungswechsel stattfindet. 23%ig. HCl vermag diese Umlagerung nicht in nennenswertem Grad herbeizuführen. Für das freie Anthranil hat diese Annahme einer Art von Tautomerie keine Gültigkeit, denn die aus der Lsg. in konz. HCl isolierte Base zeigt wieder die ursprünglichen Eigenschaften. — Bezüglich der Diskussion der Formeln für Anthranil von SCHROETER und FISLER und für die Acylanthranile von ANGELI und ANGELICO vgl. das Original. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 80. 320–31. 22/9. Leipzig. Lab. f. angew. Chem. von E. BECKMANN.) HÖHN.

J. F. Eijkman, *Brefraktometrische Untersuchungen*. (Vgl. Chemisch Weekblad 3. 653. 685. 701; 4. 41; C. 1907. II. 1205.) Erwärmt man 1,2-Dibromcyclohexan, $C_6H_{10}Br_2$, in alkoh. Lsg. mit Dinatriummalonsäureester, so entsteht Δ_1 -Cyclohexenmalonsäureäthylester (I), Kp_2 128°, $D_4^{16.9}$ 1,0527, $n_D^{16.9} = 1,46152$. Verseifung dieses Esters ergibt Δ_1 -Cyclohexenmalonsäure, $C_6H_7 \cdot CH(CO_2H)_2$, Krystalle aus Ä., F. ca. 165° unter CO_2 -Abspaltung; destilliert man diese S. im Vakuum, so bildet sich neben geringen Mengen eines Lactons (Kp_{70} 143°, Kp_{760} 250°) Δ_1 -Cyclohexenessigsäure, $C_6H_7 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, Krystalle aus PAe., F. 11–12°, Kp_5 120°, Kp_{14} 135 bis 136°, $D_4^{16.6}$ 1,0515, $n_D^{16.6} = 1,47948$. — Amid, F. 147–148°. — Das durch Addition von HBr an Cyclohexen zu gewinnende Monobromcyclohexan, $C_6H_{11}Br$,

reagiert mit Mononatriummalonsäureester unter B. von *Cyclohexylmalonsäurediäthylester*, $C_6H_{11} \cdot CH(CO_2C_2H_5)_2$, Kp.₁₆ 151—153°, D.^{15,2} 1,0281, $n_D^{19,2} = 1,44967$. Verseifung des Esters ergibt *Cyclohexylmalonsäure*, $C_6H_{11} \cdot CH(CO_2H)_2$, Krystalle aus Ä. u. Bzl., F. ca. 180° unter CO₂-Entw.; dest. man diese S. im Vakuum, so bildet sich *Cyclohexylessigsäure*, $C_6H_{11} \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, F. 30°, Kp.₈ 117°, Kp.₉₉ 156°, D.^{78,6} 0,9671, $n_D^{78,6} = 1,43839$. — Bei Darst. von Cyclohexylbromid aus rohem, phenolhaltigem Cyclohexanol und HBr erhält man als Nebenprod. *Phenylcyclohexyläther*, $C_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_{11}$, Krystalle aus Bzl., F. 121°.

Erwärmt man Chloreyclopenten, $\overline{CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CHCl}$, in alkoh. Lsg. mit Mononatriummalonsäureester, so resultiert Δ_2 -Cyclopentenmalonsäurediäthylester (II),



Kp._{11,6} 141°, D.^{20,3} 1,048, $n_D^{20,3} = 1,45102$. Verseifung dieses Esters ergibt Δ_2 -Cyclopentenmalonsäure, $C_6H_7 \cdot CH(CO_2H)_2$, Krystalle aus Ä., F. ca. 150° unter CO₂-Entw.; dest. man diese S. im Vakuum, so erhält man Δ_2 -Cyclopentenessigsäure, $C_6H_7 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, F. -19°, Kp._{9,5} 93—94°, D.^{22,2} 1,0467, $n_D^{22,2} = 1,46442$. — Amid, Krystalle aus Bzl., F. 131—132°. — In essigsaurer Lsg. mit Br behandelt, gibt Δ_2 -Cyclopentenessigsäure ein bei 76° schm. Bromlacton; durch Hydrierung mittels Ni und H bei 170—175° wird sie übergeführt in *Cyclopentylelessigsäure*, $C_6H_9 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, Blättchen, F. 13—14°, Kp._{9,8} 133—134°, D.¹⁶ 1,0216, $n_D^{16} = 1,45234$. — Bei Einw. von 1,2-Dibromcyclohexan auf 2 Mol. Mononatriummalonsäureester entsteht nicht, wie gehofft wurde, Cyclohexandimalonsäureester, $(RO_2C)_2CH \cdot C_6H_{10} \cdot CH(CO_2R)_2$, sondern es resultieren Cyclohexen u. *Äthanitetracarbonsäureester*, $(C_2H_5CO_2)_2CH \cdot CH(CO_2C_2H_5)_2$, F. 76°, D.^{79,6} 1,0643, $n_D^{79,6} = 1,41058$.

Für die im vorstehenden beschriebenen Verbb. sind außer n_D noch n_F und n_V , sowie die Brechungsindices für die rote, gelbe, grüne, blaue und dunkelblaue Linie des Heliumspektrums (Wellenlänge 668, 587, 502, 470, 446) bestimmt worden, und es sind aus diesen Werten mittels der Formeln:

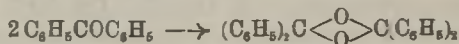
$$\frac{m(n-1)}{D}, \quad \frac{m(n^2-1)}{D(n^2+2)} \quad \text{und} \quad \frac{m(n^2-1)}{D(n+0,4)}$$

die Mol.-Refr. nach GLADSTONE u. DALE, nach LORENZ und nach EIJKMAN berechnet worden. Die gleichen Messungen und Berechnungen sind außerdem für *Cyclohexan*, C_6H_{12} , *Cyclohexen*, C_6H_{10} , *Bromcyclohexan*, $C_6H_{11}Br$ (Kp.₃₂ 71—72°), *1,2-Dibromcyclohexan*, $C_6H_{10}Br_2$ (Kp.₁₃ 101—102°), *Cyclohexylcarbonsäure*, $C_7H_{13}O_2$ (E. 31,1°, Kp.₁ 100°), *Heptylsäure*, $C_7H_{14}O_2$, und *Malonsäureester* ausgeführt worden. Nachstehend sind von diesen letzteren Verbb. die für D. und n_D ermittelten Werte angeführt, wogegen bezüglich der übrigen optischen Konstanten u. der Werte für die Mol.-Refr., sowie bezüglich der bei Berechnung der Dispersion aus diesen Werten sich ergebenden Gesetzmäßigkeiten auf das Original verwiesen werden muß. — Es wurde gefunden für Cyclohexan D.^{15,9} 0,7824, $n_D^{15,9} = 1,42645$; für Cyclohexen D.^{16,5} 0,8138, $n_D^{16,5} = 1,4461$; für Bromcyclohexan D.^{20,1} 1,3332, $n_D^{20,1} = 1,49289$; für 1,2-Dibromcyclohexan D.^{22,25} 1,7601, $n_D^{22,25} = 1,54428$; für Cyclohexylcarbonsäure D.^{30,8} 0,9866, $n_D^{30,8} = 1,43572$; für Heptylsäure D.^{14,1} 0,9216, $n_D^{14,1} = 1,42363$; für Malonsäureester D.^{16,4} 1,0587, $n_D^{16,4} = 1,41409$. (Chemisch Weekblad 6. 699 bis 712. 11/9.)

HENLE.

L. Mascarelli und I. Musatty, *Cyclohexan als kryoskopisches Lösungsmittel. (Über das kryoskopische und ebullioskopische Verhalten von in Cyclohexan gelösten Ketonen.)* Vgl. MASCARELLI und COSTANTINO S. 1446. *Aceton, Methyläthylketon,*

Acetylaceton, *Acetessigester*, *Acetophenon*, *Benzophenon*, *o-Methylcyclohexanon*, *p-Methylcyclohexanon* sowie *Campher* gaben sämtlich bei kryoskopischen Bestst. in *Cyclohexan*, E. 6,2°, Kp. 81—81,5°, höhere als die theoretischen Zahlen, während sie, in anderen KW-stoffen gel., n. Werte geliefert hatten. Diese Anomalie kann dadurch erklärt werden, daß die Ketone in Enolform reagieren u. dadurch Assoziation des Moleküls infolge der Ggw. von Hydroxyl bedingt wird, ferner aber auf die CO-Gruppe selbst zurückgeführt werden. Denn es liefern Ketone, die in der Enolform nicht auftreten können, wie z. B. *Benzophenon*, ebenfalls anormale Werte. Bei letzterem kann man eine Assoziation nach dem Schema:



annehmen, beim Benzil eine Umlagerung der folgenden Art:



Jedenfalls begünstigen nach den bisherigen Erfahrungen die nicht dissoziierenden Lösungsmittel — *Cyclohexan* ist ein stark assoziierendes Solvens — das Auftreten und Bestehen der Enolform. Bei ebullioskopischen Bestst. in *Cyclohexan* ergaben *Acetophenon*, *Benzophenon* und *o-Methylcyclohexanon* anormale, *Benzil* n. Werte. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 18. II. 195—202. 19/9. Bologna. Allgem. chem. Univ.-Lab.)
ROTH Cöthen.

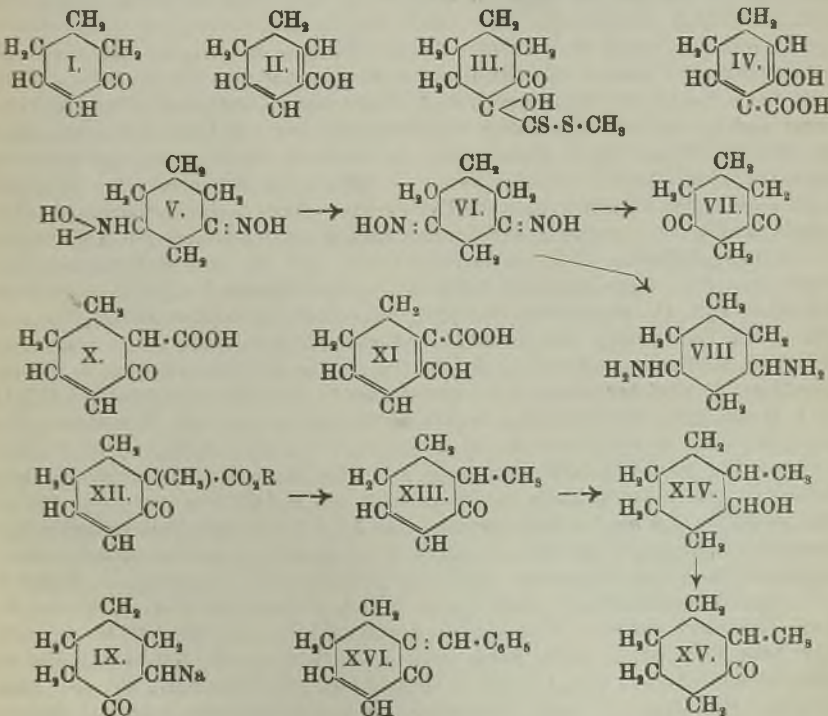
L. Mascarelli und **I. Musatty**, *Das Cyclohexanon als kryoskopisches Lösungsmittel*. (Verhalten des in *Cyclohexanon* gelösten *Cyclohexanon*s.) (Vgl. vorst. Ref.) Nach den Unterss. der Vf. vermag *Cyclohexanon* mit *Cyclohexanon* feste Legg. zu bilden; auch zeigt es sich in *Cyclohexanon* assoziiert. Die bei kryoskopischen Bestst. von *Cyclohexanon* in *Cyclohexanon* beobachteten Anomalien sind auf drei Ursachen zurückzuführen a) auf die durch die CO-Gruppe bedingte Assoziation, b) auf die infolge Tautomerisierung gebildete Hydroxylgruppe, die ebenfalls Assoziation bedingt, und c) auf die B. fester Legg. zwischen beiden Verbb. Zu den Verss. diente *Cyclohexanon* von POULENC FRÈRES, Paris, F. 6,2°, Kp. 81—81,5°, und von derselben Fabrik stammendes *Cyclohexanon*, Kp.₇₈₃ 155°. Kryoskopische Bestst. in *Cyclohexanon* ergaben für *Cyclohexanon* die Mol.-Geww. 363—471, ber. 98, während in Bzl. die n. Werte 98,0—102,1 und ebenso in *Xylol* 98,6—107,8 erhalten wurden. Ebenso gaben ebullioskopische Bestst. von *Cyclohexanon* in *Cyclohexanon* die Werte 144,9—153,7, in Bzl. dagegen 97,1—105,0. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 18. II. 253—58. 17/10. [Juli] Bologna. Allgem. chem. Univ.-Lab.) ROTH-Cöthen.

L. Mascarelli und **V. Babini**, *Löslichkeit im festen Zustande zwischen aromatischen Verbindungen und den entsprechenden Hexahydroverbindungen*. (Vgl. MASCARELLI u. COSTANTINO, S. 1446 u. vorst. Ref.) Vf. haben zunächst die bisher unbekanntenen Konstanten der molekularen Erniedrigung von *Benzanilid*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHC}_6\text{H}_5$, F. 161°, *Benzoylcyclohexylamin*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHC}_6\text{H}_{11}$, F. 177°, *Hexahydrohexachlorbenzol*, $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$, F. 157° und *Hexachlorbenzol*, C_6Cl_6 , F. 227°, bestimmt und dann, in Fortführung der Unterss. von MASCARELLI und PESTALOZZA (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 16. II. 567; 17. I. 601; C. 1908. I. 252; II. 794) kryoskop. Messungen an folgenden sich entsprechenden Verbb. durchgeführt: 1. *Diphenyl*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, F. 70,8° und *Dicyclohexyl*, $\text{C}_6\text{H}_{11} \cdot \text{C}_6\text{H}_{11}$, Kp.₇₈₃ 232°. Letzteres ergab, in ersterem gel., bei kryoskopischen Bestst. ein n. Mol.-Gew. 166—180, ber. 166. 2. *Dicyclohexyläthan*, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_{11}$, Kp.₇₈₃ 267°, lieferte in *Dibenzyl*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, F. 52°

ein n. Mol.-Gew. 169—215, ber. 194. — 3. *Dekahydronaphthalin*, $C_{10}H_{18}$, Kp_{760} 188°, ergab in *Naphthalin*, $C_{10}H_8$, F. 79,7°, die Zahlen 124—142, ber. 138. — 4. *Dekahydronaphthol*, $C_{10}H_{17}OH$, F. 99—100°, lieferte in β -*Naphthol*, $C_{10}H_7OH$, die Werte 124—152, ber. 154. — 5. *Benzoylcyclohexylamin*, $C_{13}H_{17}O$, gab in *Benzanilid*, $C_{13}H_{11}ON$, die Werte 184—205, ber. 203, während umgekehrt Benzanilid in Benzoylcyclohexylamin anormale Werte, 300—336 gef., ber. 197, lieferte. Wie also bereits früher beobachtet, war das Verhalten der hexahydrierten Verb. in dem entsprechenden aromatischen Körper n., während im umgekehrten Falle der Lag. der aromatischen Verb. in der Hexahydroverb. — Benzanilid in Benzoylcyclohexylamin, sowie *Hexachlorbenzol* in *Hexahydrohexachlorbenzol* (Mol.-Gew. gef. 310—337, ber. 285) — ein anormales Verhalten zu beobachten war. Hexahydrohexachlorbenzol verhielt sich dagegen in Hexachlorbenzol n., gefunden 281—286, ber. 291. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 18. II. 222—28. 3/10. [Juli] Bologna. Allgem. chem. Univ.-Lab.)

ROTH-Cöthen.

A. Kötz und Th. Grethe, *Über das $\Delta^{1,5}$ -Dihydrophenol oder Cyclohexen-2-on-1*. Vff. teilen in vorliegender Arbeit die Ergebnisse der Unters. über B. u. Verhalten des Cyclohexen-2-ons-1 (α,β -Cyclohexenons, $\Delta^{1,5}$ -Dihydrophenols, Cyclohexadien-1,5-ols-1) (I., bzw. II.) mit. Alle zur B. dieser Verb. aufgefundenen Wege leiten sich von Derivaten des Cyclohexanons her (vgl. den experimentellen Teil). — Die Verss. über die Umsetzungen des Cyclohexen-2-ons-1 erstreckten sich zunächst auf die Additionsfähigkeit des Carbonyls und der Kohlenstoffdoppelbindung, die wegen der Atomgruppierung $\cdot CH:CH\cdot CO\cdot$ besonderes Interesse beansprucht; über die



Fixierung von Br vgl. auch KÖTZ und GÖTZ (LIEBIGS Ann. 358. 183; C. 1908. I. 952). Bei der Einw. von Hydroxylamin konnte Cyclohexen-2-oxim-1 und Cyclo-

hexanoxamin-3-oxim-1 (V.) gewonnen werden. — Weiter wurden Verss. zur Erkenntnis der Beweglichkeit der Wasserstoffatome in der Methylengruppe neben dem Carbonyl, in der Methylengruppe neben der Kohlenstoffdoppelbindung und in der α -Methingruppe neben dem Carbonyl unternommen. Durch die Einw. von CO_2 auf das Cyclohexanon wurde die Cyclohexen-3-on-2-carbonsäure-1 (X.), die in der tautomeren Form als $\Delta^{1,2}$ -Dihydrosalicylsäure (XI) zu bezeichnen ist, erhalten; ihr Methylester erwies sich als identisch mit dem aus Cyclohexen-2-on-1 und Oxalester und CO-Abspaltung erhaltenen Ester; seine Konstitutionsermittlung ist aus den Formeln X—XV. und aus dem experimentellen Teil zu ersehen.

Experimenteller Teil. *Chlor-2-cyclohexanon-1*, $\text{C}_6\text{H}_9\text{OCl}$, B. durch Einleiten von Cl in Cyclohexanon, geschlammtes CaCO_3 (zur Bindung der entstehenden HCl) u. W., bei 25—30°; wasserhelle, stark lichtbrechende Fl., Kp_{18} 82°, die die Schleimbühte ein wenig reizt; erstarrt bei Eiskühlung zu einer Krystallmasse, F. 23°, ist so ziemlich lange haltbar. — *Brom-2-cyclohexanon-1*, $\text{C}_6\text{H}_9\text{OBr}$, B. durch Bromieren von Cyclohexanon oder Cyclohexanol, am besten bei 25—30° und Sonnenlicht (Einzelheiten s. l. c.). — *Cyclohexanon-1-ol-2*, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$, B. aus Chlorhexanon in wss. Pottaschslsg. bei Siedetemp.; weiße Krystalle, aus A., F. 92—92,5°; wl. in W., k. A., unl. in Ä., PAe., ist mit Wasserdampf flüchtig. — α , β -Cyclohexenon, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}$ (I. bezw. II.), B. aus Cyclohexanon-2-ol-1 und vollständig trockner Oxalsäure bei 100—110°; wüzig riechendes, wasserklares Öl, Kp_{14} 63°, D.¹⁸ 0,9868; Molekularrefraktion 27,62 (ber. 27,408); oder aus dem *Cyclohexanon-1-xanthogensäuremethyl-ester-2* (III.), der bei der trocknen Dest. unter vermindertem Druck in Hexanon, COS mit CH_3SH zerfällt; den Ester erhält man durch Erhitzen von Cyclohexanon-1-ol-2, trockenem Toluol und Na zum Sieden, Zufügen von Ä., Eintragen von CS₂, unter Kühlung, Versetzen mit CH_3J und Erwärmen auf dem Wasserbade. Weiter erhält man das Cyclohexenon aus Brom-2-cyclohexanon-1 entweder mittels Natriumacetat und Eg. bei Siedetemp. oder mittels Anilin, und aus Chlor-2-cyclohexanon-1 auf dieselbe Weise; da in diesem aber das Cl-Atom ziemlich fest gebunden ist, eignet es sich ziemlich schlecht dazu. — Mittels des Sauerstoffs von Sauerstoff leicht abgebenden Mitteln konnte das Cyclohexanon nicht in das Cyclohexenon übergeführt werden; es resultierte dabei unter Sprengung des Ringes die Adipinsäure.

Chlor-1-cyclohexanon-2-carbonsäureester-1 gibt mit Eg. und Natriumacetat bei Siedetemp. den *Cyclohexadien-2,6-ol-2-carbonsäureäthylester-1* ($\Delta^{2,6}$ -Dihydrosalicylsäureester), $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_3$, wasserklare Fl., Kp_{13} 103—104°; es entfärbt KMnO_4 -Lsg. und färbt FeCl_3 -Lsg. braun; aus *Brom-1-cyclohexanon-2-carbonsäureester-1* erhält man ihn durch Erhitzen mit Anilin in Ä., Gießen in eine wss. Oxalsäurelsg. u. Wasserdampfdest. — *Cyclohexadien-2,6-ol-2-carbonsäure-1* ($\Delta^{2,6}$ -Dihydrosalicylsäure), $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_3$ (IV.), B. aus dem Äthylester und NaOH in W. und A. auf dem Wasserbade, Einleiten von CO_2 , Abdestillieren des A. u. Ansäuern mit verd. H_2SO_4 ; weiße Flocken, aus A. + W., F. 128°, riecht phenolartig, greift die Haut an; Semicarbazonbildung bleibt aus; gibt beim Erhitzen mit Natronkalk das α , β -Cyclohexenon. — *Methyl-4-cyclohexadien-2,6-ol-2-carbonsäureäthylester-1* ($\Delta^{2,6}$ -Dihydromethyl-4-homosalicylsäureester), $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_3$, B. aus Brom-1-methyl-4-cyclohexanon-2-carbonsäureäthylester-1 mit Anilin in Ä. bei Siedetemp.; blaß gelb gefärbtes Öl, Kp_{11} 113°. — *Methyl-4- $\Delta^{2,6}$ -dihydrohomosalicylsäure*, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_3$, B. aus dem Ester mit KOH in A. und W. durch Erwärmen auf dem Wasserbade; wird aus A. u. W. umkrystallisiert, sublimiert beim Erhitzen, F. 153°. Beim vorsichtigen Erhitzen mit Natronkalk gibt sie *Methyl-5-hexen-2-on-1*, $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}$, helles, leichtfl. Öl, K. 189°; Kp_{16} 86°. — *Semicarbazon*, $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$, F. 158°. Das Methylhexenon erhält man auch aus Chlor-1-methyl-4-cyclohexanon-2-carbonsäureäthylester-1 mit Eg. u. Natriumacetat bei Siedetemp. und Dest. mit Wasserdampf.

Semicarbazon des α , β -Cyclohexenons, $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{ON}_3$, aus Methylalkohol, F. 161°. —

Cyclohexen-2-oxim-1, C_6H_9ON , B. aus 1 Mol. Cyclohexenol + 1 Mol. Hydroxylamin in Methylalkohol bei achttägigem Stehen, Krystalle, aus h. W., F. 75—76°; wird durch Kochen mit Essigsäureanhydrid u. Verseifung des Reaktionsprod. mit NaOH unter Wasserabspaltung und Umlagerungserscheinungen in *Anilin* übergeführt. — *Oxamino-3-cyclohexanon-1-oxim*, $C_6H_{11}O_2N_2$ (V.), B. aus 1 Mol. Hexenon + 2 Mol. Hydroxylamin; rosafarbene Nadeln, aus PAe., F. 49—51°; sl. in Ä. und A., SS. und Alkalien; reduziert FEHLINGSche Lsg. schon bei mäßigem Erwärmen. Es gibt bei der Oxydation mit Quecksilberoxyd in sd. Wasser das *Cyclohexan-1,3-dioxim*, $C_6H_{10}O_2N_2$ (VI.); dicke Warzen, aus h. W., F. 155,5°; ll. in Alkalien u. verd. HCl, reduziert FEHLINGSche Lsg. Beim Kochen mit 10%ig. H_2SO_4 gibt es das *Cyclohexan-1,3-dion*, $C_6H_8O_2$ (VII.); farblose Prismen, aus sd. A. oder Essigäther, F. 105 bis 106°. — Beim Eintragen von Na in die sd. Lsg. des Oxaminoxims in absol. A. und Dest. mit Wasserdampf erhält man *Cyclohexan-1,3-diamin* (*m-Diaminocyclohexan*) (VIII.); $C_6H_{10}(NH_2HCl)_2PtCl_4$: orangefarbene Krystalle, F. 256°. — *Chlor-3-cyclohexanon-1*, C_6H_9OCl , B. aus dem Hexenon in absol. trockenem Ä. beim Einleiten (12 Stdn.) eines trocknen HCl-Stromes, und nachfolgendem Durchleiten von CO_2 zur Entfernung der überschüssigen HCl; fast farbloses Öl, Kp_{14} 91—92°; raucht nicht an der Luft, reizt wenig die Schleimhäute.

Beim Einleiten eines kräftigen CO_2 -Stromes in Hexenon + Na in Ä. bei Siedetemp. (4—5 Stdn.) erhält man, nachdem man die S. durch verd. H_2SO_4 freigemacht hat, einen weißen Körper, der mit alkoh. $FeCl_3$ -Lsg. eine intensiv blaue Färbung gibt und sich beim Erhitzen zers.; man kann annehmen, daß die B. der *Hexanon-1-carbonsäure-2* bis zu einem gewissen Grade vor sich gegangen ist. — Gibt man zu einer Lsg. von Hexenon in trockenem Ä. Natriumamid und erhitzt bis zum gelinden Sieden, bis der Geruch nach Ammoniak verschwunden ist, so erhält man die *Natriumverbindung des Hexanons* (IX.) als gelblichweiße, in Ä. unl. M.; beim Einleiten von CO_2 in die sd. Lsg. (7—8 Stdn.), dann nach Zugabe von etwas Eis bis zur Sättigung erhält man das Na-Salz der S., die mit verd. H_2SO_4 in Freiheit gesetzt, mit $BaCO_3$ in das Bariumsalz übergeführt u. als weißes Silbersalz, $AgC_7H_9O_3$, gefällt wurde. — Bei gelindem Erwärmen desselben mit Jodäthyl und absol. A. (ca. 4 Stdn.) erhält man den *Äthylester der Cyclohexanon-2-carbonsäure-1*, $C_9H_{14}O_3$, Kp_{13} 108—109°.

Cyclohexen-3-on-2-carbonsäure-1 (*$\Delta^{1,3}$ -Dihydrovalicylsäure*) (X., bezw. XI.), B. aus α,β -Cyclohexenon bei der Einw. von CO_2 auf das Hexenon + Na in Ä. beim Erhitzen zum schwachen Sieden, Zufügen von W. und Eis und Ansäuern mit verd. HNO_3 ; gibt mit $FeCl_3$ eine violette Färbung; zers. sich beim Kochen mit etwas H_2SO_4 in CO_2 und Hexenon. Aus dem Ag-Salz: $AgC_7H_7O_3$, hellgrauer Nd., erhält man wie bei der Hexanoncarbonsäure den *Äthylester*, $C_9H_{12}O_3$, gelbes Öl von würzigem, intensivem Geruch, Kp_{15} 115—117°. — Denselben Ester erhält man aus dem Cyclohexen-2-on-1, Oxalester und Natriumäthylat, wobei die Temp. nicht über -5° steigen darf, Gießen des Reaktionsprod. in eine Mischung von Eis und stark mit H_2SO_4 angesäuertem W., Aufnehmen des sich dabei ausscheidenden gelben Öles mit Ä. — die äth. Lsg. färbt $FeCl_3$ rot —, und Abdestillieren des Ä. im Vakuum; bis 100° geht A. u. unangegriffenes Hexenon über, dann tritt Abspaltung von CO ein. — Der Konstitutionsnachweis dieses Esters wurde folgendermaßen geführt: Durch K und Jodmethyl in Xylol wurde er in den *Methyl-1-cyclohexen-3-on-2-carbonester-1* (XII.) übergeführt; das Reaktionsprod. destillierte zum größten Teil im Vakuum bei 12 mm zwischen 110—125° und enthielt neben der Methylverb. des Hexenon- auch die des Hexanoncarbonesters, die durch Reduktion bei der Darst. der K-Verb. mit entstanden war; durch Kochen dieses Prod. mit KOH in konz. methylalkoh. Lsg. (12—16 Stdn.) wurde es in das *Methyl-1-cyclohexen-3-on 1* (XIII.) übergeführt; das Reaktionsprod. bildete ein helles, ll. Öl, Kp_{13} 66°

mit Na in alkal. Lsg. reduziert, gab es das *Methyl-1-cyclohexanol-2* (XIV.), Kp_{15} 63°, das durch Oxydation mit Chromsäure in Eg. das *Methyl-2-cyclohexanon-1* (XV.) lieferte, das als Oxim, F. 44°, charakterisiert wurde. — Bei der Kondensation von α - β -Cyclohexenon mit Benzaldehyd in A. wurde die *Benzalverbindung* $C_{18}H_{18}O$ (XVI.) erhalten, dickes, gelbes Öl, Kp_{15} 172—175°. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 80. 473—510. 11/11. [Sept.] Göttingen. Sep. vom Vf.) BUSCH.

Hans Rupe, *Einige Untersuchungen über den Einfluß der Konstitution auf das Drehungsvermögen optisch-aktiver Substanzen*. Vf. hat früher (LIEBIGs Ann. 327. 157; C. 1903. I. 1393) Unterss. über den Einfluß der Lage der doppelten Bindung auf das Drehungsvermögen von *Menthylestern* mitgeteilt. Vorliegende Arbeit untersucht in umfassender Weise den Einfluß von positiven und negativen Seitenketten auf das optische Drehungsvermögen bei *Menthylestern* von SS. Als „Seitenketten“ wurden die beiden Antipoden Methyl und Phenyl gewählt. Vf. sucht zunächst, an Stelle des Menthols, das sich schwer verestern läßt, einen anderen optisch-aktiven A. von genügend hoher Drehung zu finden, oder an seiner Stelle eine aktive Base zu verwenden, ist aber schließlich doch wieder zum Menthol zurückgekehrt, dessen Veresterung namentlich durch Verwendung von chemisch reinem Pyridin verbessert werden konnte. Die möglichst reinen Chloride der SS. wurden in benzolischer Lsg. mit reinem Pyridin und Menthol kondensiert.

Auf die am Schluß der Arbeit an der Hand von Tabellen ausführlich diskutierten theoretischen Ergebnisse kann hier nur kurz eingegangen werden. Die früher geltende Anschauung, daß „ungesättigte Gruppen das Drehungsvermögen erhöhen“, ist nicht richtig; vielmehr ist im allgemeinen bei Phenylgruppen gerade das Gegenteil der Fall. So dreht die Diphenylessigsäure schwächer als Phenylessigsäure. Zwei doppelte Bindungen in der konjugierten Stellung addieren sich in ihrer Wrkg. auf das asymm. Kohlenstoffatom. Auch der Satz von TSCHUGAEFF: „Je näher ein inaktiver Substituent einem aktiven Komplex sich befindet, desto bedeutender ist seine optische Wirkung; mit allmählicher Entfernung wird dieselbe stufenweise abgeschwächt, um schließlich ganz zu verschwinden“, ist nicht richtig. Beim Ersatz von Methyl durch Phenyl ist vielmehr gerade das Gegenteil der Fall; die Wrkg. dieses Ersatzes ist um so größer, je weiter das Phenyl von dem aktiven Komplex entfernt steht.

Im übrigen faßt Vf. seine Ergebnisse in folgende Sätze zusammen: 1. In den Estern von SS. mit optisch-aktiven Alkoholen muß der negative Rest unmittelbar mit dem α -Kohlenstoff verbunden sein, damit er die optische Drehung erhöht. In weiterer Entfernung setzt er die Drehung herab. 2. Eine Häufung von stark negativen Resten (Phenyl) bewirkt einen starken Rückgang des Drehungsvermögens. 3. Ersatz von Methyl durch Phenyl setzt im allgemeinen die optische Drehung beträchtlich herab. 4. Während die Kohlenstoffdoppelbindung fast nur polar auf den asymm. Kohlenstoff einwirkt, kommt dem schweren Phenyl noch eine Schwerewrkg. (Hebelwrkg.) zu. Diese tritt um so deutlicher hervor, je mehr sich das Phenyl vom asymm. Komplex entfernt. Je näher sie diesem letzteren steht, um so mehr wird diese Wrkg. durch die polare verdeckt. 5. Solche Hebelwrkgg. sind möglicherweise auch bei ungesättigten SS. mit Seitenketten anzunehmen. 6. SS. mit einem asymm. Kohlenstoff, welche racemisch sind, können unter Umständen (z. B. bei der β -Methylhydrozimtsäure) durch Veresterung mit Menthol in die optisch-aktiven Antipoden gespalten werden.

Experimenteller Teil. *Menthylester* der Zimtsäurereihe. (Mitbearbeitet von E. Busolt.) *Zimtsäurechlorid*. Weiße Krystallmasse. F. 35°. Kp_{11} 131°. — *Menthylester* der Storaxzimtsäure. Farbloses, zähes Öl. $[\alpha]_D^{20} = -76,95^\circ$. (In

Bzl. $p = 9,96$.) — *Chlorid der Hydrozimtsäure*. Kp.₁₃ 117—119°. — *Menthylester*, C₁₉H₃₃O₂. Weiße Prismen aus A. + W. F. 32°. Kp.₁₃ 197—198°. $[\alpha]_D^{20} = -58,48^\circ$. (Bzl. $p = 9,93$.) — α -*Methylzimtsäure* wird aus Benzaldehyd, Natriumacetat und Propionsäureanhydrid am besten bei 130—135° dargestellt. — *Chlorid*. Weiße Nadeln aus Ä. F. 50°. Kp.₁₃ 126—127°. — *Menthylester*. Weiße Nadeln aus A. + W. F. 52°. $[\alpha]_D^{20} = -62,60^\circ$. (Bzl. $p = 9,95$.) — α -*Methylhydrozimtsäure*. Durch Reduktion von α Methylzimtsäure. Kp.₁₄ 162°. — *Chlorid*. Helles Öl. — *Menthylester*, C₂₀H₃₀O₂. Weiße Nadeln aus Methylalkohol. F. 41°. $[\alpha]_D^{20} = -50,73^\circ$. (Bzl. $p = 10,04$.) — β -*Methylzimtsäureäthylester*. Aus 12 g Acetophenon, 20 g Bromessigester, 60 ccm Bzl. und 10 g Zinkspänen. Durch Vakuumdest. des Prod. erhält man zuweilen gleich den ungesättigten Ester, meist aber den Ester der Oxyssäure (Kp.₁₃ 136—137°). Zweckmäßig wird der Oxyssäureester mit 3 Vol. technischer Ameisensäure gekocht. — β -*Methylzimtsäure*. Aus dem Ester durch 1—2-stdg. Kochen mit 3 Vol. 10%ig. Natronlauge. Weiße Nadelchen aus CS₂. F. 98—99°. — *Menthylester*, C₂₀H₃₀O₂. Weiße, gefiederte Blättchen aus verd. A. F. 82°. $[\alpha]_D^{20} = -65,89^\circ$. (Bzl. $p = 9,99$.) — β -*Methylhydrozimtsäure*. Durch Reduktion von β Methylzimtsäure. Kp.₁₃ 156,5—158°. Glasartige Krystalle aus Lg. F. 39 bis 40°. — *Chlorid*. Kp._{11,5} 112—113°. Kp._{13,5} 117—118°. Farbloses Öl. — *Menthylester*. Der ölige Ester der racemischen S. krystallisiert zum Teil. Die Krystalle stellen den Ester der l-Säure dar, während der Ester der d-Säure nicht krystallisiert erhalten wurde. — *Menthylester der l,β-Methylhydrozimtsäure*, C₂₀H₃₀O₂. Säulen oder Prismen aus A. F. 47—48°. $[\alpha]_D^{20} = -76,26^\circ$. (Bzl. $p = 9,86$.) — *l,β-Methylhydrozimtsäure*. Durch Verseifung des Mentylesters mit alkoh. KOH. Farbloses, zähes Öl. Kp.₁₃ 157,25—157,75. $[\alpha]_D = -26,59^\circ$ (A. $p = 9,82$), bezw. $-57,23^\circ$. (Bzl. $p = 9,81$.) Die d-Säure und ihr Ester konnten nicht rein erhalten werden. — *Menthylester der α-Phenylzimtsäure*, C₂₅H₃₀O₂. Blättchen aus verd. A. F. 81—82°. $[\alpha]_D^{20} = -53,44^\circ$. (Bzl. $p = 9,76$.) — *Menthylester der α-Phenylhydrozimtsäure*, C₂₅H₃₀O₂. Nadeln aus verd. A. F. 67—68°. $[\alpha]_D^{20} = -86,04^\circ$. (Bzl. $p = 9,96$.) — *Menthylester der β-Phenylzimtsäure*, C₂₅H₃₀O₂. Weiße Nadelchen aus A. F. 66—67°. $[\alpha]_D^{20} = -37,92^\circ$. (Bzl. $p = 9,92$.) — *Menthylester der β-Phenylhydrozimtsäure*, C₂₅H₃₀O₂. Weiße Nadelchen aus Methylalkohol. F. 40 bis 41°. $[\alpha]_D^{20} = -61,72^\circ$. (Bzl. $p = 9,94$.) — *Chlorid der Phenylpropionsäure*. Weiße Krystallmasse. Kp.₁₇ 115—116°. — *Menthylester*, C₁₉H₂₄O₂. Hellgelbe Nadeln aus A. F. 67°. $[\alpha]_D^{20} = -71,77^\circ$. (Bzl. $p = 9,84$.)

Menthylester der Phenylessigsäurereihe. (Mitbearbeitet von E. Busolt.)

In dieser Reihe konnten nicht alle Ester in befriedigender Reinheit erhalten werden. *Chlorid der Phenylessigsäure*. Kp.₁₆ 100—101°. — *Menthylester*, C₁₅H₂₀O₂. Fl. Kp._{0,35} 94—95°. $[\alpha]_D^{20} = -67,57^\circ$. (Bzl. $p = 9,99$.) — *Chlorid der Atropasäure*. Konnte nur aus dem trockenen Na-Salz der S. mit Bzl. u. Phosphoroxychlorid erhalten werden. — *Menthylester*, C₁₅H₂₀O₂. Nicht ganz unzers. destillierbar. Polymerisiert sich sehr rasch. $[\alpha]_D^{20} = -63,03^\circ$. (Bzl. $p = \text{ca. } 10$.) — *Chlorid der Hydratropasäure*. Kp._{12,5} 97—98°. — *Menthylester*, C₁₅H₂₀O₂. Wasserhelles Öl. Kp._{0,35} 90—91°. $[\alpha]_D^{20} = -61,87^\circ$. (Bzl. $p = 10,0$.) — *Methylatropasäure*. Aus 52 g trockenem, phenylessigsaurem Natrium, 20—25 g Paraldehyd und 100 g Essigsäureanhydrid durch Schütteln und 60-stdg. Erhitzen auf 125°. Weiße Nadelchen aus W. F. 135°. — *Menthylester*, C₂₀H₂₆O₂. Nicht unzers. destillierbar. Dünfl., gelbliches Öl. $[\alpha]_D^{20} = -46,13^\circ$. (Bzl. $p = 10,0$.) — *Äthylphenylessigsäure*. Aus Methylatropasäure in Sodalsg. durch Kochen mit Natriumamalgam. Weiße Krystallmasse. Tafeln aus A. F. 42°. Kp. 270°. — *Menthylester*, C₂₀H₃₀O₂. Wurde nicht ganz rein erhalten. Wasserhelles Öl. Kp._{0,5} 112—114°. $[\alpha]_D^{20} = -26,78^\circ$. (Bzl. $p = 10,0$.)

Menthylester der Diphenylessigsäure. (Mitbearbeitet von P. Häussler.)

Menthylester der Diphenylessigsäure, $C_{24}H_{30}O_2$. Weiße Blättchen aus A. F. 52 bis 53°. $[\alpha]_D^{20} = -66,70^\circ$. (Bzl. $p = 10,0$.)

Menthylester einiger Fettsäuren. (Mitbearbeitet von E. Busolt.) *Crotonsäure*. Die käufliche S. ist stark chlorhaltig und muß durch längeres Kochen mit Chinolin gereinigt werden. F. 72°. Kp.₁₀ 84–85°. — *Menthylester*. Farblose Fl. Kp.₁₁ 134°. $[\alpha]_D^{20} = -91,06^\circ$. (Bzl. $p = 9,86$.) — *Menthylester der n. Buttersäure*, $C_{14}H_{26}O_2$. Kp._{13,5} 126°. $[\alpha]_D^{20} = -70,56^\circ$. (Bzl. $p = 9,99$.) — *Menthylester der Methacrylsäure*, $C_{14}H_{24}O_2$. Aus Bromisobuttersäurementhylester durch Erhitzen mit Chinolin auf 180° und $\frac{1}{4}$ -stdg. Kochen. Kp.₁₄ 125–126°. Farblose Fl. $[\alpha]_D^{20} = -91,76^\circ$. (Bzl. $p = 10,04$.) — *Menthylester der Isobuttersäure*. Kp.₁₃ 116 bis 117°. $[\alpha]_D^{20} = -72,05^\circ$. (Bzl. $p = 10,05$.) — *Angelicasäure* (α -Methylcrotonsäure). Krystallmasse. F. 44–45°. Kp. 184–185°. — *Chlorid*. Aus dem Na-Salz mit Phosphorylchlorid. — *Menthylester*, $C_{15}H_{30}O_2$. Farblose Fl. Kp._{10,26} 140–141°. $[\alpha]_D^{20} = -84,38^\circ$. (Bzl. $p = 9,89$.) — *Methyläthylessigsäure*. Kp. 176–177°. — *Chlorid*. Kp. 115–116°. — *Menthylester*, $C_{18}H_{36}O_2$. Farblose Fl. Kp.₉ 130°. $[\alpha]_D^{20} = -63,97^\circ$. (Bzl. $p = 10,01$.) — *Dimethylacrylsäure* (β -Methylcrotonsäure). Weiße Nadeln. F. 69°. — Der *Äthylester* wird durch Erhitzen von α -Bromisovaleriansäureester mit Chinolin erhalten. Man läßt den bromierten Ester im selben Maße in 225° heißes Chinolin übertropfen, wie der entbromte Ester abdestilliert. — *Menthylester*, $C_{15}H_{30}O_2$. Fast farblose Fl. Kp.₁₃ 144–145°. $[\alpha]_D^{20} = -88,60^\circ$. (Bzl. $p = 10,01$.) — *Menthylester der Isovaleriansäure* (*Isopropylessigsäure*), $C_{16}H_{32}O_2$. Farblose Fl. Kp.₉ 129°. $[\alpha]_D^{20} = -64,02^\circ$. (Bzl. $p = 10,0$.)

Menthylester der Cinnamethylacrylsäure und ihrer Reduktionsprodukte. (Bearbeitet von F. Münter.) *Chlorid der Cinnamethylacrylsäure*. Läßt sich durch Erhitzen der S. mit Phosphortrichlorid in Bzl. darstellen. — *Menthylester*, $C_{21}H_{34}O_2$. Nicht unzers. destillierbar. Zäh, gallerartige M. $[\alpha]_D^{20} = -75,14^\circ$. (Bzl. $p = 9,98$.) — β, γ -*Phenylpentensäure*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH = CH \cdot CH_2 \cdot COOH$. Durch Reduktion von Cinnamethylacrylsäure mit Natriumamalgam in stets sauer gehaltener Lsg. Spieße. F. 30–31°. Kp._{11,5} 179–180°. — *Menthylester*, $C_{21}H_{34}O_2$. Schwach gelbliches Öl. Kp._{11,5} 217–218°. $[\alpha]_D^{20} = -47,54^\circ$. (Bzl. $p = 10,03$.) — *Phenyl-2 brompentensäure*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$. Aus Cinnamethylpropionsäure mit kalt gesättigter Bromwasserstoffsäure. Krystalle aus Lg. u. Chlf. F. 58–59°. — *Phenylvaleriansäure*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$. Aus vorstehender S. durch Reduktion mit Eg., A. und Zinkstaub in der Kälte. Krystalle aus Chlf. u. Lg. F. 58–59°. Kp.₁₃ 177–178°. — *Menthylester*, $C_{21}H_{34}O_2$. Dickfl., gelbliches Öl. Kp._{11,5} 206–207°. $[\alpha]_D^{20} = -33,86^\circ$. (Bzl. $p = 10,03$.)

Die Mentylester der β -Dimethylsorbinsäure und ihrer Reduktionsprodd. (Bearbeitet von W. Lotz.) β -*Dimethylsorbinsäure*, $(CH_3)_2C = CH - C(CH_3) = CH - COOH$. Salze. $(C_8H_{11}O_2)_2Ca + 2H_2O$. Weiße Nadelbüschel. Ll. in W. (Die Krystalle enthalten lufttrocken 3, exsiccator-trocken 2 H_2O .) — $(C_8H_{11}O_2)_2Ba + 2H_2O$. Weiße Nadelbüschel. — *Menthylester*, $C_{18}H_{30}O_2$. Farbloses Öl. Kp.₁₄ 183–184°. $[\alpha]_D^{20} = -59,80^\circ$. (A. $p = 9,767$.) — *Lacton der β, δ -Dimethyl- γ -oxyhydrosorbinsäure* (*Lacton der β, δ -Dimethyl- γ -oxy- α, β hexensäure*), $C_8H_{12}O_2 = CH_3 - CH(CH_3) - \underbrace{CH - C(CH_3) - CH - CO}_O$. Aus dem Äthylester der

β, δ -Dimethylsorbinsäure beim Verseifen als Nebenprod. Farblose, terpenartig riechende Fl. Kp.₁₄ 111–113°. — Salze der β, δ -Dimethyl- γ -oxyhydrosorbinsäure, $(C_8H_{13}O_2)_2Ba$. Farblose, glasartige M. Ll. in W. — $C_8H_{13}O_2Ag$. Weißer, sehr lichtempfindlicher Nd. — β, δ -*Dimethylhydrosorbinsäure* (*2,4-Dimethylhexen-3-säure-6*), $C_8H_{14}O_2 = (CH_3)_2CH - CH = C(CH_3) - CH_2 - COOH$. Aus Dimethylsorbinsäure durch Reduktion mit Natriumamalgam in essigsauer gehaltener Lsg. Wasserklare Fl. Kp.₁₄ 119,5–120,5°. Ll. in A. u. Ä., unl. in W. — $(C_8H_{13}O_2)_2Cd + 2H_2O$. Weiße

Nadeln. Zll. in W. — *Menthylester*, $C_{18}H_{34}O_2$. Farbloses Öl. Kp_{14} 169—170°. $[\alpha]_D^{20} = -68,51^\circ$. (A. $p = 9,89$.) — β, δ -*Dimethylcapronsäure* (2,4-Dimethylhexansäure 6), $(CH_3)_2CH-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-COOH$. Aus Dimethylhydrosorbinsäure durch Addition von Bromwasserstoff und Reduktion des erhaltenen Prod. mit Zinkstaub u. Eg. Fl. von bocksartigem Geruch. Kp_{14} 118,5—119,5°. Swl. in W. — *Menthylester der β, δ -Dimethylcapronsäure*, $C_{18}H_{34}O_2$. Farbloses Öl. Kp_{14} 168,5 bis 169,5°. $[\alpha]_D^{20} = -57,38^\circ$. (A. $p = 9,84$.)

1-Phenylecinnamylacrylsäure und ihre Reduktionsprodukte. (Bearbeitet von C. Dorschky) Da sich von diesen SS. keine Chloride und infolgedessen auch keine Menthylester darstellen ließen, mußten hier die optisch-aktiven Amylester untersucht werden. — *Amylester der Phenylecinnamylacrylsäure*, $C_{22}H_{34}O_2 = C_6H_5 \cdot CH=CH-CH=C(C_6H_5)-COOC_6H_{11}$. $Kp_{0,35}$ 170—172°. $[\alpha]_D^{30} = +3,87^\circ$. (A. $p = 9,97$.) — *Amylester der α, δ -Diphenyl- β, γ -pentensäure*, $C_{22}H_{30}O_2 = C_6H_5-CH_2-CH=CH-CH(C_6H_5)-COOC_6H_{11}$. $[\alpha]_D^{30} = +7,15^\circ$. (A. $p = 9,99$.) — *Amylester der α, δ -Diphenyl α, β -pentensäure*, $C_{22}H_{30}O_2$. $[\alpha]_D^{20} = +4,84^\circ$. (A. $p = 9,98$.)

α, δ -Diphenylvaleriansäure. (Mitbearbeitet von C. Liechtenhan) α, δ -Diphenylvaleriansäure, $C_{12}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) - COOH$. Aus α, δ -Diphenyl-3-pentensäure durch Addition von HBr und Reduktion des Prod. mit Zinkstaub und Eg. Farblose Tafeln aus Eg. + W. F. 77—78°. — Ca-Salz. Feine Nadelchen aus A. — *Amylester*, $C_{22}H_{30}O_2$. Öl von piperidinähnlichem Geruch. $Kp_{0,5}$ 140—141°. $[\alpha]_D^{30} = +4,85^\circ$. (A. $p = 9,99$.) (LIEBIGS Ann. 369. 311—69. 20/10. [10/8.])

POSNER.

G. Abati und F. de Notaris, *Beziehung zwischen den physikalischen und chemischen Eigenschaften der isomeren amidierten Camphersäuren und ihrer Konstitution*. Die gefundenen Daten sind in der folgenden Tabelle vereinigt:

Campher-p-tolylamin-säure	Formel	F.	$[\alpha]_D$ in alkoh Lsg. t 15—20°	D_{20}^{20}	M_a gef.	M_a ber- für C. H. O
1. α -cis-Säure . . .	$C_{17}H_{23}O_2N$	201—209°	+49,5°	1,1704	138,2	131,7
2. α -trans-Säure . . .	$C_{17}H_{23}O_2N$	bei 183°	-3,55°	1,1872	—	—
3. β -cis-Säure . . .	$C_{17}H_{23}O_2N$	190—196°	-64,0°	1,2637	—	—
4. β -trans-Säure . . .	$C_{17}H_{23}O_2N$	um 189°	-13,7°	—	—	—
5. s. Imid	$C_{17}H_{21}O_2N$	189—190°	-24,5°	1,2925	124,7 124,0	126,3
6. α -Isoimid	$C_{17}H_{21}O_2N$	131°	+16,7°	1,2103	132,0	125,7
7. β -Isoimid	$C_{17}H_{21}O_2N$	144—146°	+7,1°	1,209	—	—

Die Mol.-Refr. M_a sind auf Grund der GLADSTONESchen Formel berechnet. Wie das Beispiel des s. Imids zeigt, bei dem die gefundene Refraktion sogar unter der berechneten liegt, bedingt die nebenstehende Gruppierung eine große Erniedrigung des optischen Wertes der Verb. Die Darst. u. Reinigung der β -trans-Säure machte Schwierigkeiten, ebenso die Darst. des β -Isoimids. Während das ziemlich beständige s. Imid von W. auch bei längerem Erhitzen im Autoklaven auf 112° nicht verseift wird, wird unter denselben Bedingungen das α -Isoimid langsam in die entsprechende Aminsäure verwandelt. Die p-Tolylsäuren entsprechen im allgemeinen den Campheranilsäuren, auch im F., nur das s. Imid schm. weit höher als das entsprechende Phenylimid. Im einzelnen ist zu bemerken. 1. Zur Darst. der α -cis-p-Tolylcampheraminsäure wurden 14 g Campheranhydrid in 100 g Toluol mit 8 g in der gleichen Menge Toluol gelöst. p-Toluidin



am Rückflußkühler 2 Stdn. erhitzt (Ausbeute 91%). Farblose Krystalle (aus A.), $C_{16}H_{22}ONCOOH$, unl. in W., zl. in A., mehr l. in Essigester, swl. in w. Bzl. und Toluol. — 2. Zur Darst. der α -trans-Säure wurde nach dem Vorgange von AUWERS und SCHLEICHER (LIEBIGS Ann. 309. 342; C. 1900. I. 17) 20 g der S. 1. etwa 10 Stdn. im Autoklaven mit 100 ccm wss., 33%ig. KOH bei 125° erhitzt. Amorph, nicht so weiß wie die malenoide S — 3 β -cis-Säure. Analog dem Verf. von HALLER (C. r. d. l'Acad. des sciences 116. 121) wurden 20 g des s. p-Tolylcampherimids mit 10 g KOH in A. erhitzt, zuletzt kurz bei 200°. Krystalle; 100 ccm des bei 15° gesättigten 93—94°ig. A. enthalten 1,562 g S. — 4. Die β -trans-Säure entsteht aus der entsprechenden rohen cis-Säure (21 g) durch 10-stdg. Erhitzen mit 40 ccm 33%ig. KOH im Autoklaven bei 125°. Etwas gefärbte, leicht verharzende M.

5. s. p-Tolylcampherimid, $C_{17}H_{21}O_2N$. B. anstatt des zu erwartenden Ditoluidids (vgl. ASCHAN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28. 530; C. 95. I. 920) bei Einw. von Camphersäurechlorid (1 Mol.) auf p-Toluidin (3 Mol.), zweckmäßig in Bzl- oder Toluollsg. Farblose Krystalle (aus A.); Mol-Gew. gefunden kryoskop. 282,5, berechnet 271,18; 100 ccm der bei 15° gesättigten 93—94%ig. alkoh. Lsg. enthalten etwa 0,681 g Imid; ll. in Bzl., w. Essigester; wird auch bei 2-stdg. Erhitzen mit W. im Autoklaven bei 112° nicht zers. Mit 2 Tln. $POCl_3$, bzw. 3 Tln. CH_3COCl gibt die α -cis-S. beim schwachen Erwärmen am Rückflußkühler (vgl. VAN HOOGEWERFF u. VAN DORP, Rec. trav. chim. Pays-Bas 12. 12) das 6. α -Isoimid (Ausbeute 82%), das im Autoklaven bei 112° mit W. die S. zurückbildet; ganz analog entsteht aus der β -cis-Säure 7. das β -Imid, allerdings bei längerem Erhitzen u. unter Anwendung von mehr $POCl_3$, bzw. CH_3COCl . — Die α -cis-p-Tolylcampheraminsäure liefert beim $\frac{1}{4}$ -stdg. Erhitzen mit Acetanhydrid Camphersäureanhydrid (Mol-Gew. gefunden kryoskop. 182,9—186,9, berechnet 182,11) und Acetyl-p-toluidin. (Gaz. chim. ital. 39. II. 219—33. 9/10. [2/5.] Neapel. Chem.-pharmazeut. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

Schimmel & Co., Ätherische Öle. Nach älteren Unterss. ist das neben Thymol im Ajowansamenöl enthaltene sogenannte Thymen ein Gemisch von p-Cymol und einem unbekanntem Terpen. Nach einer neuerdings ausgeführten Unters. macht allerdings p-Cymol den Hauptbestandteil des Gemisches aus, daneben wurden darin aber noch α -Pinen, Dipenten u. γ Terpinen, von denen der letztgenannte KW-stoff am reichlichsten vorhanden ist, nachgewiesen. — Das Öl von *Artemisia herba alba var. densiflora* aus Kraut, dessen Blüten noch wenig entwickelt waren (Ausbeute 0,58%), ist etwas verschieden von dem Öle aus blühendem Kraute; es ist bräunlich-gelb, riecht stechend u. erst hinterher thujon-, bzw. salbeiartig u. hat D_{15}^{20} 0,8994, $\alpha_D = +14^\circ 5'$, $n_D^{20} = 1,46684$; SZ. 4,6, EZ. 35,0, nach der Acetylierung 163,3; l. in 1,8 Vol. und mehr 70%ig. A. unter Paraffinabscheidung. — Birkenknospenöl ist citronengelb, riecht angenehm aromatisch, scheidet bei $+8^\circ$ Krystalle ab u. ist bei $+5^\circ$ schon völlig erstarrt; D_{15}^{20} 0,9730, $\alpha_D = -5^\circ 34'$, $n_D^{20} = 1,50153$, SZ. 2,8, EZ. 51,4, nach der Acetylierung 150 (= 66,4% $C_{15}H_{24}O$), l. in 0,25 Vol. 90%ig. A. — Campheröl enthält in den hochsd. Fraktionen (außer dem früher schon darin nachgewiesenen Cadinen) das Sesquiterpen Bisabolen, das aus seinem Trichlorhydrat, F. 79—80°, durch Kochen mit Na-Acetat in Eiessiglg. regeneriert, Kp_{763} 261 bis 262°, D_{15}^{20} 0,8798, $\alpha_D = \pm 0^\circ$, $n_D^{20} = 1,48246$ hatte. — In einem Cuminöl mit folgenden Eigenschaften D_{15}^{20} 0,921, $\alpha_D = +4^\circ 20'$, $n_D^{20} = 1,50784$, wurden als Bestandteile p-Cymol (Hauptanteil der KW-stoff-Fraktion), geringe Mengen von α -u. β -Pinen, β -Phellandren und Dipenten, Cuminol (Hauptbestandteil der Aldehydfraktion) und daneben in geringen Mengen wahrscheinlich ein hydrierter Cuminaldehyd (Semicarbazon, F. 200—201°, Oxim, F. 72—76°), sowie ferner wenig Cuminalkohol und in geringer Menge noch ein Körper vom Kp_3 90—107° nachgewiesen. — Ein phellandrenfreies Eucalyptusöl aus Transvaal hatte, D_{15}^{20} 0,9236,

$\alpha_D = +1^\circ 45'$, $n_D^{20} = 1,46337$, roch wie rohes Globulusöl und entsprach auch im Cineolgehalte (etwa 65%) einem solchen. — Ein aus Barrêmer Pflanzen, die in Miltitz gewachsen waren, destilliertes *Lavendelöl* roch gut und kräftig, war hellgelb in Farbe und ließ nur hinsichtlich der Löslichkeit etwas zu wünschen übrig; $D.^{15} 0,8888$, $\alpha_D = -8^\circ 40'$, $n_D^{20} = 1,46010$, SZ. 0,5, EZ. 157,6, entsprechend 55,1% Linalylacetat.

Lemongrasöl von den Comoren, $D.^{15} 0,8914$, $\alpha_D = \pm 0^\circ$, Aldehydgehalt 83% (Bisulfitmethode) war nur anfangs klar l. in 90%ig. A.; ihm sehr ähnlich bezüglich der Löslichkeit (0,9 Vol. 80%ig. A., klar löslich in wenig 90%ig. und absol. A., beim Verdünnen mit mehr Trübung), erwiesen sich zwei andere Öle, die aus Gras, im nördlichen Bengalen gewachsen, destilliert worden waren; $D.^{15} 0,8954$, bzw. $0,8924$, $\alpha_D = -0^\circ 28'$, bzw. $-0^\circ 49'$, Aldehydgehalt 90, bzw. 87% (Bisulfitmethode). — Handgepreßtes westindisches *Limettöl* hat, wie längere Beobachtung ergab, $D.^{15} 0,878-0,901$ (meist 0,880–0,884), $\alpha_D = +32^\circ 50'$ bis $+37^\circ 30'$, $n_D^{20} = 1,482-1,486$; SZ. bis 3,0, EZ. 18–30; trübe, l. in 4–10 Vol. 90%ig. A. unter Abscheidung wachs- oder paraffinartiger Bestandteile. Der Vorlauf des Öles (10%) dreht entweder etwas höher oder höchstens um 4° niedriger als das ursprüngliche Öl; Abdampfrückstand 10–14%. — Öl von *Monarda didyma* L. Aus halbwelken Blüten gewonnen, Ausbeute 0,26%; citronengelb, eigentümlich, schwach ambraartig riechend, $D.^{15} 0,8740$, $\alpha_D = -15^\circ 45'$, $n_D^{20} = 1,46743$, SZ. 4,6, EZ. 5,6; l. in 3 Vol. und mehr (unter Paraffinabscheidung) 70%ig. A. — *Sellerieöl* aus Kraut u. Samen des wilden Sellerie in Südfrankreich gewonnen, war blaßgelb und besaß kräftigen Selleriegeruch; $D.^{15} 0,8713$, $\alpha_D = +58^\circ 30'$, $n_D^{20} = 1,47715$, SZ. 1,8, EZ. 41,5, nach der Rektifikation (wobei 7,7% Rückstand blieben), $D.^{15} 0,8541$, $\alpha_D = +70^\circ 55'$, $n_D^{20} = 1,47489$, l. in 6 Vol. und mehr 90%ig. A. — Die Hauptbestandteile des *Wacholderbeeröles* sind die KW-stoffe Pinen und Cadinen. Eine kürzlich vorgenommene Unters. der sauerstoffhaltigen Anteile dieses Öles hat ergeben, daß ein großer Teil derselben aus dem auch im Cardamomen- u. Majoranöl vorkommenden *Terpinenol 4* besteht; außer diesem ist, aber in weit geringerer Menge, ein anderer A., Kp. 105–110°, Kp. 218–226°, $D.^{15} 0,9476$, $\alpha_D = -4^\circ 30'$, $n_D^{20} = 1,48248$, der sich mit Phthalsäureanhydrid verbindet, im Wacholderbeeröl enthalten, und ferner kommen darin noch besonders charakteristisch riechende Körper in der Fraktion vom Kp. 72–88° vor.

Als Neuheit wird ein aus dem Holze von *Cedrus Libani* Barr. in einer Ausbeute von 3,5% gewonnenes echtes *Libanon-Cedernöl* beschrieben; es war citronengelb, roch angenehm balsamisch, gleichzeitig etwa an Methylheptenon und Thujon erinnernd und hatte $D.^{15} 0,9427$, $\alpha_D = +80^\circ 20'$, $n_D^{20} = 1,51254$, SZ. 0,5, EZ. 3,0, nach der Acetylierung 19,8; l. in 5–6 Vol. 95%ig. A. Es ging zu etwa 90% zwischen 270 und 290° über. (Geschäftsbericht 1909. Oktober. Miltitz b. Leipzig.)

HELLE.

E. Böcker, *Über terpen- und sesquiterpenfreie ätherische Öle*. Die natürlichen ätherischen Öle sind fast ausnahmslos Gemische mehrerer chemischer Verbb., solcher die der Klasse der Kohlenwasserstoffe — Terpene u. Sesquiterpene, seltener Paraffine u. Olefine — angehören, sowie, abgesehen von einigen wenigen anders zusammengesetzten, solcher, die sauerstoffhaltig sind; zu diesen gehören zahlreiche Alkohole, Aldehyde, Ketone, Ester, Phenole, ferner Lactone, Oxyde, Säuren und Anhydride. Von praktischer Bedeutung für den Geruch und Geschmack eines Öles sind fast ausnahmslos die letzteren Verbb., zudem sind sie leichter l. in verd. A. und meist auch besser haltbar als die Kohlenwasserstoffe. Man ist daher zunächst an die Isolierung einiger technisch wichtiger Stoffe in chemisch reiner Form — wie Anethol, Carvon, Cineol, Eugenol etc. — gegangen, und als sich herausstellte, daß mit der Isolierung dieses einen Körpers das Gesamtaroma des Öles vielfach nicht er-

schöpft war, schritt man zur Konzentrierung der ätherischen Öle. Solche Konzentrate kamen zunächst unter der Bezeichnung „terpenfrei“ namentlich durch die Firma HAENSEL in Pirna in den Handel; Vf., bezw. die von ihm vertretene Firma SACHSSE & Co. in Leipzig ist nun noch einen Schritt weitergegangen und befreit die natürlichen ätherischen Öle von allen Kohlenwasserstoffen, also nicht nur von Terpenen, sondern auch von Sesquiterpenen und glaubt damit zu typischen, fabrikatorischer Willkür nicht unterliegenden Prodd. zu gelangen, die sich mit demselben Recht der wissenschaftlichen Kontrolle auf Reinheit u. Echtheit überweisen lassen sollen, wie die naturellen ätherischen Öle. Demgemäß finden sich die Eigenschaften einer großen Anzahl der gebräuchlichsten ätherischen Öle sowohl im unbearbeiteten wie bearbeiteten Zustande angegeben; da Vf. aber die Methoden zur Gewinnung der terpen- u. sesquiterpenfreien Öle — die nach seinen Worten gemäß der Eigenart eines jeden Öles verschieden sind — nicht angibt, so kann auf das von ihm mitgeteilte ziemlich umfangreiche Zahlenmaterial hier nur verwiesen werden. (WALLACH-Festschrift 201—81. Oktober. Leipzig.) HELLE.

E. Gildemeister und H. Köhler, *Über das Vorkommen von β -Pinen und l-Pinocamphon im Ysopöl und einige Beobachtungen über Isomerien in der Pinenreihe.* Das Ysopöl enthält, wie früher schon mitgeteilt wurde (vgl. das Ref. nach dem Bericht von SCHIMMEL & Co., April 1908; C. 1908. I. 1840), neben (etwa 14%) β -Pinen (Nopinen) ein optisch aktives Keton, $C_{10}H_{16}O$, das l-Pinocamphon, das bis dahin in ätherischen Ölen noch nicht aufgefunden worden war. Dieses Keton wurde durch sein in A. wl. Semicarbazon, F. 228—229°, sein Oxim, Kp. 105 bis 110°, F. 37—38°, und ein aus ihm dargestelltes Dibromid, $C_{10}H_{14}OBr_2$, vom F. 93—94°, charakterisiert; aus letzterem ist es außerordentlich leicht durch Reduktion wieder zu gewinnen. Bei der Reduktion mit Na und A. geht das Keton in das l-Pinocampheol über, einen farblosen, dickflüssigen, campher- und terpineolartig riechenden A. vom Kp. 217—218°, F. 67—68°, D.¹⁵ (überschmolzen) 0,9678, $n_D^{15} = 1,48420$, $\alpha_D = -44,38^\circ$, dessen Phenylurethan, seideglänzende Nadelchen (aus PAe.), bei 76—77° schm. War das Ysopketon tatsächlich l-Pinocamphon, so mußte es bei der Oxydation l-Pinonsäure liefern, und tatsächlich entstand diese Säure auch bei der Oxydation des Ketons mit $KMnO_4$; sie zeigte aber ganz andere Eigenschaften als die von TIEMANN aus der α -Dioxydihydrocampholensäure durch trockne Destillation dargestellte l-Pinonsäure, kristallisierte bald, schmolz nach dem Umkristallisieren aus PAe. bei 69,5—70°, hatte $[\alpha]_D = -90,44^\circ$ (in Chlf.; $p = 5,37\%$, $t = 19^\circ$), lieferte ein Semicarbazon vom F. 204°, ein Oxim vom F. 129 bis 129,5° und ging beim Erwärmen mit konz. H_2SO_4 in ein optisch aktives Methoxyheptanonolid vom F. 46—47° über. Um nun nachzuweisen, daß die aus dem Ysopketon (neben geringen Mengen einer bei 189—190° [unter Gasentw.] schm. Säure) entstehende Ketonsäure, $C_{10}H_{16}O_3$, tatsächlich l-Pinonsäure ist, wurde versucht, aus stark rechtsdrehendem Pinen d-Pinonsäure zu erhalten, um durch Vereinigung dieser mit der linksdrehenden zur bekannten racemischen Pinonsäure zu gelangen. Benutzt wurde zur Oxydation ein d-Pinen aus griechischem Terpentinöl mit $[\alpha]_D = +46,47^\circ$, der höchsten bisher beobachteten Drehung; durch Oxydation mit $KMnO_4$ wurde daraus d-Pinonsäure als zunächst gelb gefärbtes dickes Öl, Kp.₁₂ 168°, erhalten, das aber bald kristallisierte. Die aus PAe. umkristallisierte S. schmolz bei 68—69°, hatte $[\alpha]_D = +88,27^\circ$ (in Chlf.; $p = 5,647\%$, $t = 24^\circ$) und die Eigenschaften ihrer Derivate entsprachen vollkommen denen der linksdrehenden Säure: das Semicarbazon schmolz bei 204°, das Oxim bei 129° und das durch Umlagerung gebildete d-Methoxyheptanonolid bei 47—48°. Die Vereinigung gleicher Mengen der beiden optischaktiven Säuren führte zur bekannten racem. Pinonsäure (α -Pinonsäure) vom F. 103—104°, und ebenso wurden das racem. Oxim

vom F. 150° und das racem. Ketolacton vom F. 63—63,5° erhalten. Damit ist endgültig bewiesen, daß die Säure aus dem Keton des Ysopöles l-Pinonsäure ist, und daß dieses selbst l-Pinocampphon sein muß.

Vf. weisen noch darauf hin, wie sehr der Umstand, daß man früher auf die Drehung des verwendeten Ausgangsmaterials viel zu wenig Wert legte, eine klare Erkenntnis gewisser in der Pinenreihe bestehender Fragen sehr verzögert hat. Deswegen wird man bei künftigen Unterss. stets gut tun, entweder von vollkommen inaktivem Pinen auszugehen oder möglichst hochdrehende Verbb. als Ausgangsmaterial zu benutzen; so läßt sich z. B. aktives Pinolhydrat sehr leicht aus optisch stark aktivem Pinen erhalten, während in der Literatur angegeben ist, daß aus aktiven Terpentinölen racem. Pinolhydrat entstände. Dagegen hat sich die Angabe, daß die Ausbeute an Nitrosochlorid umso besser sei, je weniger das Pinen drehe, bei der Nachprüfung bestätigen lassen; es dürfte sich deswegen empfehlen, unter Umständen die Ggw. von Pinen durch Oxydation zur Pinonsäure nachzuweisen, da der Nachweis durch das Nitrosochlorid versagt, wenn es sich um ein Pinen mit hohem Drehungsvermögen handelt.

Da auch das in der Abhandlung erwähnte d-Pinen mit $[\alpha]_D + 46,73^\circ$ noch nicht optisch reines Pinen war, sondern, wie die Oxydation ergab, noch racem. Pinen enthielt, so versuchten Vf. nach dem Verf. von Tschugajew durch Zers. des aus l-Pinocampheol dargestellten Xanthogensäureesters zu möglichst reinem optisch aktivem Pinen zu gelangen; sie erhielten dabei einen pinenartig riechenden, optisch nur wenig aktiven KW-stoff, von dem sich zeigen ließ, daß er wohl etwas aktives Pinen enthielt, daß er aber im wesentlichen aus einem anderen, durch Umlagerung entstandenen bicyclischen Terpen bestand, über dessen Natur noch nichts Bestimmtes feststeht. (WALLACH-Festschrift 414—438. Bericht von SCHIMMEL & Co. 1909. 125—127. Oktober. Miltitz b. Leipzig. Lab. v. SCHIMMEL & Co.) HELLE.

E. Gildemeister und W. Müller, *Zur Kenntnis der Bestandteile des Citronenöles*. Die niedrigst sd. Fraktionen des durch Behandeln mit verd. A. von den sauerstoffhaltigen Bestandteilen befreiten Citronenöles enthalten Pinen u. Camphen in nur geringen Mengen. Das V. von l-Camphen konnte bestätigt werden; Pinen kommt sowohl in optisch aktiver wie inaktiver Form im Öle vor, es überwiegt bei weitem das l- α -Pinen, das durch Oxydation zur optisch aktiven Pinonsäure ($[\alpha]_D =$ etwa -65° in 5%ig. Chlf.-Lsg.) nachgewiesen wurde. Die Ggw. von β -Phellandren wurde ebenfalls durch das Ergebnis der Oxydation mit verd. $KMnO_4$ -Lsg. bewiesen, es entstand dabei ein fl. Glykol, der beim Kochen mit verd. S. einen hydrierten Cuminaldehyd (Semicarbazon F. 203—204°) lieferte. β -Pinen konnte durch Überführung in Nopinsäure und Nopinon in allen, selbst den höchst sd., für diesen Kohlenwasserstoff in Betracht kommenden Fraktionen identifiziert werden. Aus allen Fraktionen vom Kp. 173° ab entstand bei der Oxydation mit $KMnO_4$ unter Zusatz von Alkali der für das γ -Terpinen charakteristische Erythrit vom F. 237°, der beim Kochen mit verd. H_2SO_4 ein Gemisch von Carvacrol und Thymol lieferte; die Trennung dieser beiden Phenole gelang durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Phenylurethane in PAe. Bei der Oxydation des Erythrits mit Chromsäure wurde ein Gemisch öliger, mit Semicarbazid nicht reagierender Verbb. erhalten; die Oxydation mit $KMnO_4$ bei Ggw. von Alkali ergab in der Hauptsache zwei feste, nicht flüchtige SS., von denen sich die eine als Oxalsäure erwies, während die andere, F. 147—149°, in nur geringer Menge entstandene, vielleicht mit Isopropyltartronsäure identisch ist. Beim Schütteln mit alkal. Bromlsg. entstand aus dem Erythrit ein sehr flüchtiger gebromter Körper, Blättchen (aus A.), F. 93—94°. Nach allen diesen Abwandlungen scheint der Erythrit ein 1,2,4,5-Tetraoxyhexahydrocymol zu sein.

Die Sesquiterpenfraktionen des Citronenöles enthielten das von TUCHOLKA

im äth. Öl der Bisabolmyrrhe aufgefundene *Bisabolen*, das aus dem Trichlorhydrat, F. 79—80°, regeneriert, K_p_{751} 261—262°, $\alpha_D \pm 0^\circ$, D_{15}^{15} 0,8759, $n_D^{20} = 1,4901$ hatte. Aus einer höher sd. Fraktion wurde noch in sehr geringer Menge ein anderes Chlorhydrat erhalten, das nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus A. bei 110—113° schmolz; neben Bisabolen kommt also wahrscheinlich auch *Cadinen* im Citronenöl vor. (WALLACH-Festschrift 439—51. Bericht von SCHIMMEL & Co. 1909. 48—51. Oktober. Miltitz b. Leipzig. Lab. von SCHIMMEL & Co.) HELLE.

Heinrich Walbaum und Wilhelm Müller, *Über das Corianderöl*. Nach der vorläufig abgeschlossenen Unters. des von SCHIMMEL & Co. aus reifem Coriandersamen selbst destillierten Öles (D_{15}^{15} 0,8735, $\alpha_D = +10^\circ 24'$, $n_D^{20} = 1,46387$, EZ. 20,22) besteht dieses zu etwa 20% aus KW-stoffen, von denen *d- α -Pinen* (nebst etwas *i- α -Pinen*), *p-Cymol* und *Terpinen* (nach den Ergebnissen der Oxydation der betreffenden Fraktion mit $KMnO_4$ ein Gemisch von α - u. γ -Terpinen) fast zu gleichen Teilen vorhanden sind; in ganz geringen Mengen finden sich *β -Pinen* (Nopinen), *Dipenten* und vielleicht auch *Phellandren* und *Terpinolen* vor. *d-Linalool* ist, wie bereits bekannt, der Hauptbestandteil des Corianderöles und macht ungefähr 70% des Öles aus, wenn auch nach dem gewöhnlichen Verf. der Acetylierung, sowie nach dem von BOULEZ modifizierten wesentlich niedrigere Werte gefunden werden; ferner kommen in ihm höhere Fettaldehyde, neben anderen leicht veränderlichen Aldehyden besonders *n-Decylaldehyd*, sowie etwa 5% eines Gemenges von *Geraniol* und *l-Borneol* und Estern dieser Alkohole vor. Von den letzteren Bestandteilen ist Geraniol in weitaus überwiegender Menge vorhanden. Von SS., die z. T. gebunden sind, konnten *Essig-* und *Decylsäure* nachgewiesen werden. Außer allen diesen Verb. enthält das Corianderöl aber noch kleine Mengen unbekannter Körper, die für den Geruch des Öles keineswegs unwichtig sind. (WALLACH-Festschrift 654—67; Bericht von SCHIMMEL & Co. 1909. 32—34. Oktober. Miltitz b. Leipzig. Lab. von SCHIMMEL & Co.) HELLE.

Th. Whittelsey, *Ein neues Vorkommen von l-Campher*. Aus frischen Zweigen und Blättern einer im westlichen Nordamerika vorkommenden, zu den sogenannten „sage-brushes“ zählenden Artemisiaart, wahrscheinlich A. nana Pursh, erhielt Vf. bei der Dest. mit Wasserdampf in einer Ausbeute von 1,2% ein blaßgelbes äther. Öl, D_{15}^{15} 0,9405, $\alpha_D = -19,09^\circ$, $n_D^{20,5} = 1,4702$, SZ. 4,2, EZ. 18,5, VZ. nach der Acetylierung 111,8, das beim Abkühlen in Eis-NaCl-Mischung Krystalle vom F. 170 bis 173° abschied. Beim Fraktionieren ging bis 203° ungefähr die Hälfte des Öles über, der Rückstand erstarrte und erwies sich nach dem Umkrystallisieren aus A. als der bisher nur selten in der Natur aufgefundene *l-Campher*. Eine mittels Semicarbazid ausgeführte quantitative Best. ergab einen Gehalt des Öles an Campher von 44 5%.

Das äther. Öl der gleichfalls als „sage-brush“ bekannten Artemisia tridentata enthält wahrscheinlich keinen Campher. (WALLACH-Festschrift. 668—70. Oktober.)

HELLE.

Paul Pikos, *Eigentümliche physiologische Reaktion des russischen Kienöles*. Vf. konnte beobachten, daß die ammoniakalischen Ausdünstungen von Pferden mit den aus rohem oder primitiv gereinigtem russischen Kienöle entweichenden Substanzen weiße Nebel, vermutlich infolge Kondensation zu festen Körperchen, bilden. (Ztschr. f. angew. Ch. 22. 2235. 12/11. [2/8.])

RÜBLE.

H. W. Woudstra, *Über die Viscosität und die Koagulation von Kautschuklösungen*. Vorläufige Mitteilung über die Best. der inneren Reibung von Lösungen des Rohkautschuks in Xylol, Tetrachlorkohlenstoff und Toluol (1 g in 200 ccm)

mittels des OSTWALDSchen Viscosimeters im durchsichtigen Thermostaten. Aus den Bestat., die zunächst nur mit der Toluollsg. ausgeführt wurden, geht hervor, daß die innere Reibung der Kautschuklsgg. allmählich abnimmt. Dies ergab sich aus den in bestimmten Intervallen gemessenen Ausflußzeiten. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 5. 31—32. Juli. Köln. Marine-Inst. HELDER.) ALEXANDER.

W. R. Orndorff und T. G. Delbridge, *Tetrachlorgallein und einige Derivate desselben*. Vff. geben zunächst einen ausführlichen Überblick über die neueren die *Konstitution der Phthaleine* betreffenden Veröffentlichungen. Dabei kommen besonders in Betracht die Veröffentlichungen von RICH. MEYER und dessen Mitarbeitern (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 2949; 38. 1318; 40. 1437. 3603; 42. 2825; C. 1903. II. 1005; 1905. I. 1495; 1907. I. 1414; II. 1336; 1909. II. 620), v. BAEYER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 569; C. 1905. I. 821; LIEBIGS Ann. 354. 152; C. 1907. II. 984), GREEN und KÖNIG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2365; 40. 3724; C. 1906. II. 520; 1907. II. 1695) und K. H. MEYER und HANTZSCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3479; C. 1907. II. 1794). Sodann wird über experimentelle Unterss. des *Tetrachlorgalleins* berichtet, die in der Absicht ausgeführt wurden, 1. die Richtigkeit der von ORNDORFF und BREWER (Amer. Chem. Journ. 26. 137; C. 1901. II. 775) aufgestellten Formel des *Galleins* zu erweisen, 2. den Einfluß zu prüfen, den die Einführung negativer Gruppen in das Phthalsäureradikal auf die Phthaleine ausübt, 3. die Kenntnis der Phthaleine im allgemeinen zu erweitern, und 4. an diesen Verb. die Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution zu prüfen und die Ursachen der Färbung zu ermitteln.

Experimentelles. *Tetrachlorgallein* ist zuerst von GRAEBE (LIEBIGS Ann. 238. 337) dargestellt, aber nur unrein und in schlechter Ausbeute erhalten worden. Zur Darst. eignet sich besonders die folgende Methode: 286 g reines Tetrachlorphthalsäureanhydrid (1 Mol.) (vgl. DELBRIDGE, S. 202) und 265 g Pyrogallol (2,1 Mol.) mischt man innig durch Zerreiben und Sieben, bringt das Gemisch in einen 2 Literundkolben, setzt 137 g fein gepulvertes $ZnCl_2$ hinzu, mischt innig und erhitzt in einem auf 200—210° erhitzten H_2SO_4 -Bade 1 Stde. lang. Man füllt dann den Kolben mit CO_2 und läßt erkalten. Zur Entfernung des $ZnCl_2$ schüttelt man das nach dem Zertrümmern des Kolbens fein gemahlene Reaktionsprod. einige Minuten lang mit der gleichen Gewichtsmenge kalten Methylalkohols und wäscht den unl. Rückstand mit k. Methylalkohol, bis er kein Zn mehr enthält. Der hell lachsfarbige Rückstand ist praktisch reines Tetrachlorgallein. Aus dem methylalkoh. Filtrate erhält man noch eine geringe Menge weniger reinen Produkts bei starkem Ansäuern mit HCl und Verdünnen mit der 10fachen Menge W. Ausbeute ca. 83% der Theorie. Das reine Tetrachlorgallein (aus Methylalkohol) bildet rötlichbraune Krystallkörner, die wechselnde Mengen W. und Methylalkohol enthalten. Nach dem Trocknen bei 157° hat es die Zus. $C_{20}H_3O_7Cl_4$. Ist praktisch unl. in W., Bzl., Chlf., Ä., Lg., CS_2 , l. in A., Aceton, Essigester mit schwach rötlicher, bei Zusatz von etwas W. tief rot werdender Farbe, leichter l. in Methylalkohol als in Äthylalkohol. NaOH und KOH lösen mit intensiv blauer, NH_3 mit bläulich-purpurner, Lsgg. von Alkalicarbonaten oder -dicarbonaten in der Kälte unter Entw. von CO_2 mit weinroter Farbe. Die verschiedene Färbung dieser Lsgg. deutet darauf hin, daß es wenigstens 2 Reihen von Alkalisalzen gibt, von denen die eine rot, die andere purpurn gefärbt ist. Aus den frisch bereiteten alkal. Lsgg. wird durch SS. *Tetrachlorgalleinhydrat* in Form roter, mkr. Krystalle gefällt. Beim Stehen werden die alkal. Lsgg. aber schnell oxydiert. Sie werden dann gelb und geben mit SS. keinen Nd. mehr. Vom Gallein unterscheidet sich Tetrachlorgallein dadurch, daß es sowohl in wss. Pyrogallollsg., als auch in HCl (D. 1,1) praktisch unl. ist. Gallein ist demnach stärker basisch. Bei der Einw. von NH_3 -Gas wird

Tetrachlorgallein sofort rot und dann fast schwarz gefärbt. Das dabei entstehende NH_4 -Salz löst sich in W. mit bläulichpurpurner Farbe. Das Al-Salz ist violett, das Cu- und Fe-Salz purpurn, das Pb- und Ba-Salz dunkelblau gefärbt. Alle diese Salze sind in W. wl. Bei allen Verss. zur Darst. des Ag-Salzes wurde, infolge der leichten Oxydierbarkeit des Phthaleins, metallisches Ag gebildet. Tetrachlorgallein schm. beim Erhitzen auf 320° nicht, gibt aber schon bei niedrigerer Temp. HCl ab. Bei höherer Temp. entsteht ein rötlich gefärbtes, nicht näher untersuchtes Sublimat. Die von schwach Rosa bis tief Rot schwankende Farbe des krystallisierten Tetrachlorgalleins ist kein Zeichen der Reinheit. Die Reinheit kann man daran erkennen, daß reines Tetrachlorgallein bei ca. 5 Minuten langem Kochen mit etwas Essigsäureanhydrid eine hell citronengelb gefärbte Lsg. gibt, während bei Ggw. von Verunreinigungen die Farbe rot bis braun ist. Tetrachlorgalleinhydrochlorid, $\text{C}_{30}\text{H}_5\text{O}_7\text{Cl}_4 \cdot \text{HCl}$, entsteht (etwas acetonhaltig) beim Einleiten von trockener HCl in eine Lsg. von Tetrachlorgallein in trockenem Aceton. Im durchfallenden Lichte rote, im reflektierten Lichte grüne, prismatische Kryställchen, die beim Zerreiben oder an feuchter Luft ihren grünen Schimmer verlieren. Zur Darst. des *Mononatriumsalzes*, $\text{C}_{30}\text{H}_7\text{O}_7\text{Cl}_4\text{Na} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, suspendiert man 20 g Tetrachlorgallein in 3 l sd. W. und versetzt die lebhaft sd. Fl. allmählich mit einer Lsg. von 1,5 g reinem, entwässertem Na_2CO_3 in 100 ccm W. Nach 30 Minuten langem, starkem Kochen filtriert man das überschüssige Tetrachlorgallein ab, filtriert die Lsg. nochmals und konz. durch Dest. aus einem Kolben auf ca. 900 ccm. Das im lufttrockenen Zustande fast schwarz gefärbte, bronzeglänzende Salz hält beim Trocknen im Vakuum über P_2O_5 $\frac{1}{2}$ Mol. H_2O zurück. Beim Auflösen von Tetrachlorgallein in überschüssiger NaOH entsteht wahrscheinlich ein Tetranatriumsalz, das jedoch wegen seiner leichten Oxydierbarkeit nicht isoliert werden konnte.

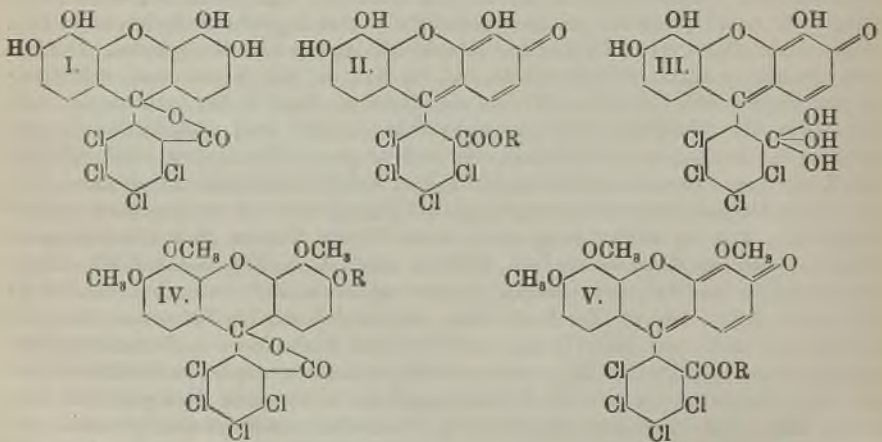
Entsprechend wie das Mononatriumsalz wurde das *Monokaliumsalz*, $\text{C}_{30}\text{H}_7\text{O}_7\text{Cl}_4\text{K} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, dargestellt. Aussehen und Eigenschaften sind denen des Na-Salzes sehr ähnlich. Löst man etwas reines Mononatriumsalz in sd. dest. W. und versetzt die lebhaft sd. Lsg. tropfenweise mit sehr verd. HCl, so fällt *Tetrachlorgalleinhydrat*, $\text{C}_{30}\text{H}_9\text{O}_7\text{Cl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, als rötlich violettes, aus mikroskopischen rhomboidischen Platten bestehendes Krystallmehl. Es enthält nur 1 Mol. H_2O (nicht 2 Mol. vgl. GRAEBE l. c.). Ein Pb-Salz von der Zus. $\text{C}_{30}\text{H}_4\text{O}_6\text{Cl}_4\text{Pb}_3(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2$ entsteht, wenn man eine h. filtrierte Lsg. von 10 g reinem Tetrachlorgallein in 700 ccm 94% ig. A. langsam mit einer sd. Lsg. von 30 g reinem Bleiacetat in 1000 ccm A. versetzt und den nach $\frac{1}{2}$ stdg. Kochen abfiltrierten dunkelblauen Nd. mit ca. 500 ccm A. auskocht. Bei lang andauerndem Kochen mit viel A. wird etwas Essigsäure abgespalten, aber kein Pb entfernt. Die Verb. enthält demnach kein Bleiacetat. Das Ba-Salz, $\text{C}_{30}\text{H}_6\text{O}_7\text{Cl}_4\text{Ba} \cdot \text{H}_2\text{O}$, wurde dargestellt durch Ausfällen einer mit der zur B. des Tetrammoniumsalzes erforderlichen Menge NH_3 versetzten Lsg. von reinem Tetrachlorgallein mit BaCl_2 . Der Krystallwassergehalt läßt sich nicht genau ermitteln, weil sich das Salz bei der zum Trocknen erforderlichen Temp. zers. *Tetrachlorgalleintetraacetat*, $\text{C}_{30}\text{H}_4\text{O}_7\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$, entsteht aus 10 g wasserfreiem Tetrachlorgallein, 10 g geschm. Natriumacetat u. 40 g Essigsäureanhydrid bei 1-stdg. Kochen. Vollkommen farblose Krystalle (aus Bzl. + Tierkohle), F. 255° (unkorr.), 261° (korr.), sl. in Aceton, Eg., weniger l. in A., Ä., Chlf., k. Bzl., unl. in Lg. Wird durch NaOH in der Kälte langsam, schnell beim Erwärmen verseift. Konz. H_2SO_4 löst auch in der Kälte unter B. einer tief roten Lsg., aus der sich beim Verdünnen mit W. ein dunkellavendelblauer Nd. ausscheidet. Dieser Nd. krystallisiert aus Ä. oder Aceton in farblosen Krystallen. *Tetrachlorgallintetraacetat*, $\text{C}_{30}\text{H}_6\text{O}_7\text{Cl}_7(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4 \cdot 1\frac{1}{2} \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, erhält man, wenn man eine Lsg. von 10 g Tetrachlorgalleintetraacetat in 200 g Eg. mit 3 g Zinkstaub und einigen Tropfen Kupfersulfatlsg. auf dem Sandbade bis zur vollkommenen Reduktion (ca. 3 Stdn. lang) kocht, die abfiltrierte Lsg. auf das halbe

Volumen eindampft u. in Eiswasser gießt. Rein weiße Krystalle (aus 94%ig. A.), F. 221—222°, l. in konz. H_2SO_4 mit roter Farbe. Beim Verd. mit W. wird die Lsg. zuerst farblos und dann grün. In verd. Sodalsg. löst sich Tetrachlorgallintetracetat unter CO_2 -Entw. Die Lsg. ist bei Luftabschluß farblos, nimmt aber bei Luftzutritt schnell eine rosa Färbung mit deutlich grüner Fluorescenz an. Das Ag-Salz des Tetrachlorgallintetracetats, $C_{30}H_5O_7Cl_4(C_3H_5O)_4Ag \cdot C_6H_5$, entsteht, wenn man eine Lsg. von 25 g $AgNO_3$ in einem Gemisch aus 25 ccm W. u. 125 ccm gereinigtem (mit $AgNO_3$ behandeltem) Aceton mit einer Lsg. von 5 g trockenem Tetrachlorgallintetracetat in 100 ccm gereinigtem Aceton versetzt u. die nach mehrstdg. Stehen im Dunkeln sich ausscheidenden weißen Krystalle aus Bzl. krystallisiert. Ist vollkommen farblos und gegen Licht sehr beständig, zers. sich bei 230—240°, l. in A., Eg. Bzl.; unl. in W. u. h. verd. HNO_3 . Durch NaOH oder Sodalsg. wird es unter B. von metallischem Ag zers.

Tetrachlorgalleintetraphenylcarbonat, $C_{30}H_5O_7Cl_4(C_6H_5NHC O)_4$: B. Ein Gemisch aus 10 g wasserfreiem Tetrachlorgallein, 15 g Phenylisocyanat und 300 ccm wasserfreiem Cumol erhält man 3 Stunden lang auf dem Sandbade in lebhaftem Sieden. Farblose Krystalle (aus wasserfreiem Ä.), F. 182° (unkorr.) unter Zersetzung, wird beim Reiben stark elektrisch. Gleicht in seinem Verhalten gegen konz. H_2SO_4 und gegen Sodalösung dem Tetracetat. *Tetrachlorgalleinmonomethylester*, $C_{30}H_7O_7Cl_4(CH_3)$, erhält man in fast quantitativer Ausbeute, wenn man 20 g wasserfreies Tetrachlorgallein mit 200 g einer 3%ig. Lsg. von HCl-Gas in wasserfreiem Methylalkohol 4 Stdn. lang kocht und die erhaltene und filtrierte Lsg. in ca. 6 l Eiswasser gießt. Sehr dunkelrote, schwach grünlich schimmernde, mikroskopische Krystalle (aus Bzl.), F. 285—290° (unkorr.), unter Zers., sl. in Aceton, A., Essigester, Eg., Chlf.; l. in Bzl., Ä.; unl. in Lg. Bildet leicht, wie die meisten Derivate des Tetrachlorgalleins, übersättigte Lsgg. Gegen Alkalilsgg. verhält sich der Ester im allgemeinen wie Tetrachlorgallein selbst. Durch verd. NaOH wird er nicht verseift, obgleich die Blaufärbung der Lsg. genau die gleiche ist, wie beim Tetrachlorgallein. Vom Tetrachlorgallein unterscheidet sich der Monomethylester besonders durch sein Verhalten gegen HCl (D. 1,1), in der sich der Ester leicht löst, während das Tetrachlorgallein unl. ist. Aus der h. gesättigten rot gefärbten Lsg. krystallisiert beim Erkalten das Hydrochlorid aus. Das Hydrochlorid, $C_{30}H_7O_7Cl_4(CH_3) \cdot HCl$, wurde dargestellt durch Einleiten von trockener HCl in eine Lsg. des Methylesters in Bzl., sowie durch Einw. von HCl-Gas auf reinen, fein zerriebenen Methylester. Dunkelrote, grünlich schimmernde Krystalle, wl. in Bzl, Ä., A., Aceton mit rötlichpurpurner Farbe. Wird durch k. W. nur oberflächlich, durch h. W. vollkommen zers. Bei Verss., den Monomethylester zu acetylieren, wurde kein einheitliches Acetat, sondern ein Acetatgemisch erhalten, das sich in A. mit Fluorescenz löst. (Weder die Lsgg. von Tetrachlorgallein, noch die des Methylesters in A. fluorescieren.)

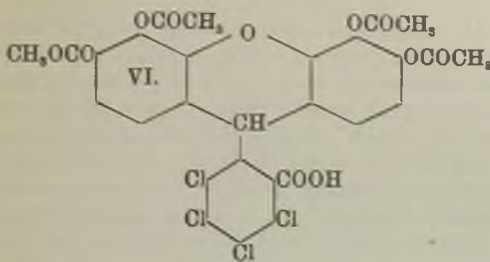
Tetrachlorgalleinmonomethylester, $C_{30}H_7O_7Cl_4(C_3H_5)$, wurde in entsprechender Weise dargestellt, wie der Methylester, sowie durch 3-stdg. Kochen eines Gemisches aus 10 g wasserfreiem Tetrachlorgallein, 100 ccm absol. A. u. 20 g konz. H_2SO_4 . Farblose Krystalle (aus Bzl., benzolhaltig), erweichen bei ca. 230° und schm. bei 275 bis 280° unter Zers. Ist, wie der Methylester, stärker basisch, als Tetrachlorgallein, so daß er sich in h., wss. HCl (D. 1,1), mit tief roter Farbe löst. — *Tetrachlorgalleintrimethyläther*, $C_{30}H_5O_7Cl_4(CH_3)_3$, wird gebildet, wenn man einer am Rückflußkühler sd. Lsg. von 25 g wasserfreiem Tetrachlorgallein in 1 l absol. Methylalkohol 75 g reines CH_3J und dann eine Lsg. von 9 g Na in 250 ccm absol. Methylalkohol zufügt. Nach 20-stdg. Kochen setzt man noch 20 g CH_3J hinzu und kocht, bis das Gemisch nicht mehr alkal. reagiert. Dann dampft man auf 100 ccm ein und gießt in 2 l Ä. Der äth. Lsg. entzieht man die nur teilweise methylierten Prodd. durch Extraktion mit 1%ig. NaOH. Die vereinigten roten, alkal. Extrakte werden zum

Sd. erhitzt, filtriert, mit verd. HCl angesäuert, der Nd. mit W. ausgewaschen und erst aus Ä., dann aus 94%ig. A. umkristallisiert. Vollkommen farblose Krystalle, F. 253—254° (unkorr.), l. in Ä., Bzl., Chlf. ohne Färbung, in A. oder Aceton mit schwacher Rosafärbung. Besitzt ziemlich stark saure Eigenschaften und löst sich sowohl in Sodalg., als auch in NaOH unter B. eines in W. mit roter Farbe l. Na-Salzes. Das Na-Salz, $C_{30}H_4O_7Cl_4(CH_3)_3Na$, wurde dargestellt durch Zusatz von alkoh. NaOH zu einer sd., alkoh. Lsg. von überschüssigem Trimethyläther u. Ausfällen der tiefrot gefärbten Lsg. mit Ä. Ziegelrotes Pulver, l. in W., A., Aceton; unl. in Ä., Chlf., Bzl. Beim Überleiten von trockenem NH_3 -Gas über den farblosen Trimethyläther entsteht das rote NH_4 -Salz, $C_{30}H_4O_7Cl_4(CH_3)_3 \cdot NH_3$, das in einem Strome von trockener Luft langsam aber vollkommen wieder in den farblosen Trimethyläther übergeht. Die rote, alkal. Lsg. des Tetrachlorgalleintrimethyläthers wird durch konz. Alkalien oder A. nicht entfärbt (Unterschied vom Phenolphthalein). Der Trimethyläther löst sich in wss. HCl (D. 1,1) nicht, gibt aber mit trockenem HCl ein rotes, stark grünlich schimmerndes Hydrochlorid, $C_{30}H_5O_7Cl_4(CH_3)_3 \cdot HCl$, das an trockener Luft bei Zimmertemp. vollkommen beständig ist, aber bei 157° quantitativ in HCl und den farblosen Trimethyläther gespalten wird. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid u. Natriumacetat geht der Trimethyläther in *Tetrachlorgalleintrimethyläthermonoacetat*, $C_{30}H_4O_7Cl_4(CH_3)_3(C_2H_5O)$, über. Farblose Krystalle (aus 80%ig. A.), F. 221° (unkorr.), unl. in k., wss. Alkalien. Sd. NaOH verseift allmählich unter B. des roten Na-Salzes des Trimethyläthers. — Dampft man die tief rot gefärbte äth. Lsg., aus welcher der Trimethyläther durch 1%ig. NaOH extrahiert worden was, auf ein kleines Volumen ein, so scheidet sich der *Tetrachlorgalleintetramethyläther*, $C_{30}H_4O_7Cl_4(CH_3)_4$, aus. Dunkelrote, gedrungene, trikline oder wahrscheinlicher monokline (C. A. GILL) Säulen (aus Ä.), F. 215° (unkorr.), ll. mit roter Farbe in A., Ä., Aceton, Bzl., Chlf.; unl. in W. und k. NaOH. Sd., wss. Alkali verseift u. löst langsam unter Rotfärbung. Kocht man den Tetramethyläther mit 2% methylalkoh. NaOH u. säuert die rotgefärbte Lsg. an, so fällt der farblose Trimethyläther aus. In h., wss. HCl (D. 1,1) löst sich der Tetramethyläther mit roter Farbe. Bei Einw. von trockenem HCl geht er in das rote Hydrochlorid, $C_{30}H_5O_7Cl_4(CH_3)_4 \cdot HCl$, über, das an der Luft ziemlich beständig ist, durch h. W. aber in HCl und Tetramethyl-



äther gespalten wird. Scheint, wie der rote Galleintetramethyläther (vgl. ORN-DORFF, BREWER, l. c.), bei längerem Kochen mit 70%ig. A. in einen ungefärbten Tetramethyläther überzugehen. — Bei einem der ersten Verss. zur Darst. des Tetra-

methyläthers durch Alkylieren mit CH_3J war ein weißes, bei $253\text{--}258^\circ$ (unkorr.), unter Zers. schm. Prod. erhalten worden, das durch Krystallisation nicht gereinigt werden konnte. Dieses Prod. ist der Dimethyläther, da es beim Kochen mit Essig-



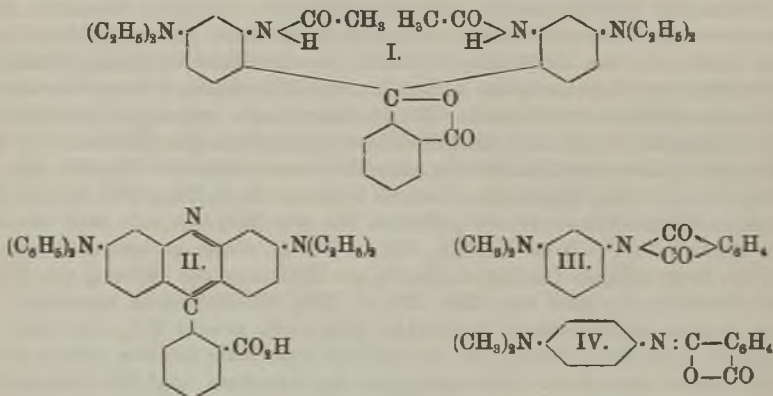
säureanhydrid u. Natriumacetat in *Tetrachlorgalleindimethylätherdiacetat*, $\text{C}_{30}\text{H}_{40}\text{O}_7\text{Cl}_4(\text{CH}_3)_4$ ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$)₂, übergeht. Farblose Krystalle (aus A.), F. 225° (unkorr.), unl. in k. kaust. Alkalien, l. in h. Alkali unter Verseifung.

Theoretisches. Aus den Unters. der Vff. geht hervor, daß Tetrachlorgallein dem Gallein vollkommen entspricht. Da

es Salze u. Ester bildet, muß es eine Carboxylgruppe enthalten. Alle diese Verbb. sind gefärbt u. besitzen deshalb die chinoide Struktur (II.) Tetrachlorgalleinhydrat ist gleichfalls gefärbt u. ist auch als chinoide Verb. (III.) anzusehen. Das wasserfreie Tetrachlorgallein dagegen ist so wenig gefärbt, daß es wahrscheinlich die lactoide Struktur (I.) besitzt oder ein Gemisch der lactoiden Form mit einer kleinen Menge der chinoiden Modifikation darstellt. Die B. eines gefärbten Tetramethyläthers, der beim Verseifen in einen farblosen Trimethyläther übergeht, deutet auf die Ggw. von 3 Phenolhydroxylen und einer Carboxylgruppe im Mol. des Tetrachlorgalleins hin. Wie Gallein ist Tetrachlorgallein eine tautomere Substanz. Außer den erwähnten gefärbten Derivaten von chinoider Struktur gibt es farblose Verbb., wie das Tetracetat, das Tetraphenylcarbammat, den farblosen Tetramethyläther, den Trimethyläther und dessen Acetat u. das Dimethylätherdiacetat, denen die lactoide Formel zugeschrieben werden muß. Die B. dieser Verbb. spricht für die Ggw. von 4 Phenolhydroxylen in der lactoiden Modifikation des Tetrachlorgalleins. Der farblose Tetrachlorgalleintrimethyläther ist gleichfalls eine tautomere Substanz. Er gibt einerseits ein farbloses Monoacetat u. einen farblosen Methyläther (IV. R = $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$, CH_3) und andererseits sowohl ein gefärbtes Na- und NH_4 -Salz, als auch einen gefärbten Methylester (V. R = Na, NH_4 , CH_3). Die B. dieser gefärbten Substanzen ist mit der BAEYERSchen Oszillationstheorie zur Erklärung der Färbung von Anilin- u. Aurinfabstoffen (LIEBIGS Ann. 354. 152; C. 1907. II. 984) nicht vereinbar. Der farblose Trimethyläther nimmt im festen Zustande sowohl NH_3 , als auch HCl auf unter B. gefärbter Verbb., die an der Luft oder beim Erhitzen wieder in den farblosen Äther übergehen. Dies zwingt zu der Annahme, daß die Umwandlung aus der lactoiden Form in die chinoide und umgekehrt, sowohl in festen Körpern, als auch in Lsg. vor sich gehen kann. Tetrachlorgallein hat sowohl basische, als auch saure Eigenschaften, wenn es auch nicht so basisch ist, wie Gallein selbst. Es vereinigt sich mit HCl unter B. eines roten Hydrochlorids, was seine Ester (einschließlich des gefärbten Tetramethyläthers), sowie der farblose Trimethyläther noch leichter tun. Tetrachlorgalleintetracetat geht bei der Reduktion mit naszierendem H in das farblose Tetrachlorgalleintetracetat (VI.) über, das saure Eigenschaften besitzt und ein Ag-Salz bildet. Tetrachlorgallein muß demnach 4 Phenolhydroxyle u. eine Carboxylgruppe enthalten. Dies bestätigt die von ORNEORFF u. BREWER (l. c.) aufgestellte Gallinformel. Tetrachlorgallein u. dessen Trimethyläther können nach den gewöhnlichen katalytischen Methoden esterifiziert werden u. stellen deshalb Ausnahmen von der VICTOR MEYERSchen Regel dar, daß SS., welche 2 Substituenten in o-Stellung zur Carboxylgruppe enthalten, nach der üblichen katalytischen Methode keine oder nur schwierig Ester bilden. Tetrachlorgallein unterscheidet sich in dieser Beziehung von dem isomeren Oxyhydrochinontetrachlorphthalein, das nach OSOROVITZ

(Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**. 1076; C. **1903**. I. 1182) nach der katalytischen Methode keinen Ester bildet. (Amer. Chem. Journ. **42**. 183—271. Sept. [Juni.] CORNELL Univ. Chem. Lab.) ALEXANDER.

Eug. Grandmougin und Arnold Lang, *Beitrag zur Kenntnis der Flaveosine*. Die Unters. ergab, daß das *Flaveosin* (DRP. 49 850) eine *Tetraäthyl-diaminoacridylbenzoesäure* ist. — *Monoacetyldiäthyl m-phenylendiamin*, $C_{12}H_{18}ON_2$, entsteht durch 7-stdg. Erhitzen von 10 g Base mit 12 g Eg. und einigen Tropfen Essigsäureanhydrid; weiße Krystalle (aus wss. A.), F. 73°. — Durch 5-stdg. Erhitzen von 9,1 Tln. der Acetylverb. mit 3,3 Tln. Phthalsäureanhydrid und 2,25 Tln. Essigsäureanhydrid auf 150° und Zerstören des letzteren durch Kochen mit A. erhält man *Diacetyldiaminodiäthylanilinphthalein*, $C_{22}H_{28}O_4N_4$ = I. (weiße, sehr beständige Krystalle, F. 246°), das man zur Überführung in den Farbstoff so lange mit 20 Tln. 20%ig. HCl kocht, bis die Farbe der tiefroten Lsg. nicht mehr intensiver wird. *Tetraäthylflaveosin* (*2,7-Tetraäthyl-diamino-9-phenylacridin-11-carbonsäure*), $C_{38}H_{51}O_2N_4$ = II., orangegelbe Nadeln (aus A.), F. ca. 333°; frisch gefällt hellgelb l. in verd. NaOH, durch Essigsäure wieder fällbar; ll. in CH_3OH , A., Eg. und Aceton mit tief oranger Farbe und grüner Fluorescenz; weniger l. in Bzl., Essigester, Chlf., CCl_4 , unl. in Ä. und Lg. Die hellgelbe, blaugrün fluorescierende Lsg. in konz. H_2SO_4 wird beim Verdünnen tiefrot mit schwach brauner Fluorescenz, schließlich gelborange mit grüner Fluorescenz. In anderen mäßig verd. Mineralsäuren l. sich Flaveosin ebenfalls mit tieferer Fluorescenz.



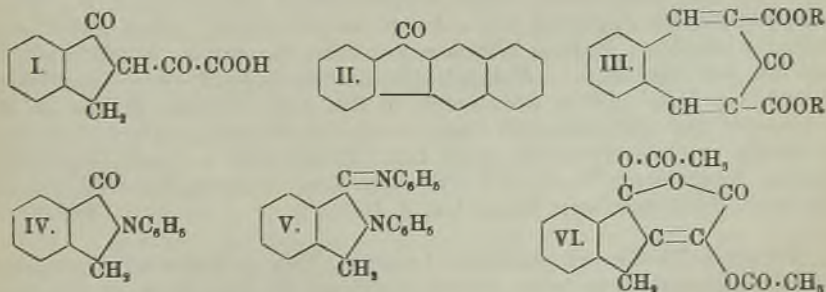
Die Salze bilden meist rote Krystalle mit grünem Metallreflex. Dargestellt u. analysiert wurden: Pikrat, $C_{28}H_{41}O_2N_4 \cdot C_6H_5O_2N_3$, F. 268°; $C_{28}H_{41}O_2N_4 \cdot 2HCl$; $(C_{28}H_{41}O_2N_4 \cdot 2HCl) \cdot ZnCl_2$; $(C_{28}H_{41}O_2N_4 \cdot 2HCl) \cdot 2HgCl_2$; $(C_{28}H_{41}O_2N_4 \cdot 2HCl) \cdot 2PtCl_4$. — Durch 3-stdg. Erhitzen von 1,9 Tln. Flaveosin mit 20 Tln. alkoh. HCl entsteht *Tetraäthylflaveosinäthylester*, dessen HCl-Salz beim Verdünnen mit 75 Tln. H_2O und Abkühlen auf -10° in roten Nadeln mit grünem Reflex ausfällt. Der freie Ester, $C_{30}H_{35}O_2N_4$, bildet orangegelbe Nadeln (aus A. + Bzl.), F. 248°; ll. in CH_3OH , A., Eg., Aceton, weniger l. in Bzl. Die Salze kristallisieren gut. Dargestellt wurden HCl- u. HJ-Salz, Chloroplatinat, Chlorzinkdoppelsalz und Chloromercurat. Pikrat, F. 227°. — Durch Bromieren in A. erhält man einen *Tetrabromflaveosinäthylester*, rote Nadeln (aus A.), F. 167°; enthält vermutlich die 4 Br-Atome in der Eosinstellung.

Zur Darst. von *Tetramethylflaveosin* (*2,7-Tetramethyl-diamino-9-phenylacridin-11-carbonsäure*, Konstitution analog I.) erhitzt man 12,5 Tle. *Monoacetyldimethyl-m-*

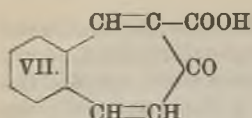
phenylendiamin (F. 87°; nebenbei wurde durch Kochen der Base mit Essigsäureanhydrid *Diacetyldimethyl-m-phenylendiamin*, $C_{13}H_{16}O_2N_2$, dargestellt; weiße Krystalle aus A., F. 69°, nicht mehr mit Phthalsäureanhydrid kondensierbar) mit 4,5 Tln. Phthalsäureanhydrid und 3,1 Tln. Essigsäureanhydrid ca. 5 Stdn. auf 150°, verdampft nach Zerstörung des überschüss. Essigsäureanhydrids zur Trockne und kocht das zurückbleibende Phthalein so lange mit 350 ccm 20%ig. HCl, bis die Rotfärbung nicht mehr zunimmt. Orange Krystalle (aus Eg.), schm. nicht unter 360°. Gut l. in w. Eg., fällt mit W. in gelben Blättchen aus. Die essigsäure Lsg. färbt auf Seide ein Gelb mit grüner Fluorescenz. — Pikrat, rotbraune Krystalle mit grünem Reflex, F. 285°. — Bromieren in Eg. führt zu *Tetrabromtetramethylflaveosin*, $C_{24}H_{19}O_2N_2Br_4$, rotbraune Krystalle (aus A.), F. über 360°; l. in Carbonaten. — *Äthylester des Tetramethylflaveosins*, $C_{26}H_{27}O_2N_2$, entsteht durch 3-stdg. Erhitzen mit alkoh. HCl; durch Verdünnen und Abkühlen auf -10° erhält man violette Krystalle des Chlorhydrats. Der freie Ester bildet rotbraune Nadeln (aus A.), F. bei raschem Erhitzen gegen 350°. — Mit Dimethylsulfat in Nitrobenzol erhält man das *Acridiniummethylsulfatderivat des Esters*, $C_{26}H_{25}O_6N_2S$; braunviolette Nadeln mit grünem Reflex (aus Bzl. + A.), F. 268°. — Die meisten Flaveosine und ihre Derivate geben scharfe Absorptionsspektren.

Als Nebenprod. bei der Flaveosindarst. werden leicht *Phthalanilderivate* erhalten, denen meist die symm. Formel III. zugeschrieben wird; die intensiv gelbe Färbung der p-Derivate dürfte jedoch nur durch die unsymm. Formel IV. zu erklären sein. — *Dimethyl-m-aminophthalamid*, $C_{13}H_{14}O_2N_2$, = III., aus Dimethyl-m-phenylendiamin und Phthalsäureanhydrid bei Ggw. von Kondensationsmitteln, am besten in h. A. mit Na-Acetat, Weiße Nadeln (aus A.), F. 144°, farblos l. in SS. — *Diäthyl-m-aminophthalanil*, $C_{18}H_{18}O_2N_2$, wie III. dargestellt; hellgelbe Nadeln (aus A.), F. 120°. — *Dimethyl-p-aminophthalanil*, $C_{16}H_{14}O_2N_2$, = IV.; gelbe Nadeln, F. 255°. — *Diäthyl-p-aminophthalanil*, $C_{18}H_{18}O_2N_2$, aus Diäthyl-p-phenylendiamin und Phthalsäureanhydrid mit Na-Acetat in A.; tiefgelbe Nadeln, F. 217°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 4014—19. 6/11. [11/10.]) HÖHN.

Johannes Thiele und Josef Schneider, *Über Kondensationsprodukte des o-Phthalaldehyds*. (Zweite Mitteilung.) Wie früher (LIEBIGS Ann. 347. 112; C. 1906. II. 774) mitgeteilt wurde, kondensiert sich *o-Phthalaldehyd* wie Aceton und Acetophenon zu Acetyl- und Benzoylhydrindon. Die Vff. fanden die gleiche Kondensierbarkeit mit der *Brenztraubensäure*, aus der analog *Hydrindonoxalsäure* (I.) entsteht. Bei allen Kondensationen von Methylketonen mit Phthalaldehyd zu



Hydrindonen wurde die B. eines gelben, alkalisch. Körpers beobachtet, der sich jetzt als das *o-Phenylen-β,β-naphthylenketon* (*Isochrysoketon*) (II.) erwiesen hat, das



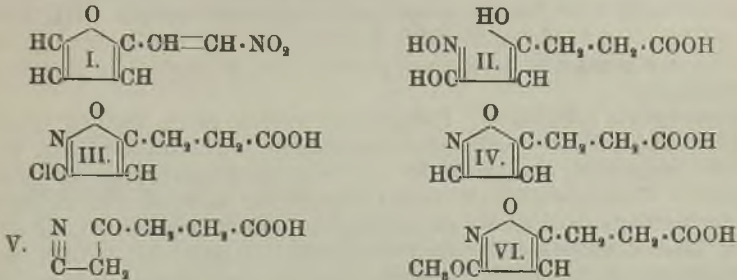
durch erneute Kondensation des als Spaltprod. entstehenden Hydrindons mit Phthalaldehyd gebildet wird. Auch *Acetondicarbonsäureester* kondensiert sich leicht mit Phthalaldehyd, liefert aber natürlich kein Hydrindonderivat, sondern einen Siebenring, den Ester der *Benzocycloheptadienondicarbonsäure* (III).

Anilin liefert mit Phthalaldehyd wieder fünfgliedrige Ringe, nämlich *Phenylphthalimidin* (IV.) oder *Phenylphthalimidinanil* (V.). Experimenteller Teil. *Hydrindonoxalsäure*, $C_{11}H_8O_4$ (I.). Aus 12 g Phthalaldehyd in $\frac{3}{4}$ l W. mit 8 g Brenztraubensäure und 85 ccm 10%ig. Natronlauge bei 5° durch Schütteln (6 Stdn.). (Als Nebenprod. scheidet sich das unten beschriebene Phenyl- β,β -naphthylenketon ab.) Gelbliche Nadeln aus Aceton. F. 211—212°; unl. in W., wl. in Ä. und Bzl., ll. in A. $FeCl_3$ gibt rote Färbung. — *Methylester*, $C_{12}H_{10}O_4$. Weiße Nadeln aus Holzgeist. F. 99,5°; l. in verd. Natronlauge, NH_3 u. Sodalsg.; ll. in Ä. und A. $FeCl_3$ gibt blutrote Färbung. Die S. liefert mit überschüssiger Natronlauge und Brom leicht Dibromhydrindon, und durch Kochen mit Natronlauge allein Hydrindon und Oxalsäure. α -Hydrindon liefert mit Oxalsäuremethylester und methylalkoh. KOH wieder Hydrindonoxalsäure. Beim Stehen mit Essigsäureanhydrid und H_2SO_4 liefert die Hydrindonoxalsäure ein *Acetylacton* $C_{15}H_{12}O_6$ (VI.?). Farblose Krystalle aus absol. A. F. 149—150° unter Zers.; l. in Bzl. und A., wl. in PAe., unl. in W. u. Alkali. — *o-Phenyl- β,β -naphthylenketon*, $C_{17}H_{10}O$ (II.). Aus gleichen Teilen α -Hydrindon und α -Phthalaldehyd in A. mit etwas methylalkoh. KOH. Entsteht stets als Nebenprod. bei der Kondensation von Phthalaldehyd mit Methylketonen (siehe oben). Hellgelbe Nadeln aus absol. A. F. 152°; ll. in Bzl., A., Ä. — *Phenylhydrason*, $C_{23}H_{16}N_2$. Gelbe Krystalle aus Bzl. F. 174°.

Benzocycloheptadienondicarbonsäurediäthylester, $C_{17}H_{16}O_6$ (III.). Aus 6 g *o*-Phthalaldehyd und 9 g Acetondicarbonsäureester mit drei Tropfen Diäthylamin durch Erhitzen auf dem Wasserbad. Farblose Blättchen aus 50%ig. A. F. 95,5°; unl. in W. Liefert mit Phenylhydrazin kein Hydrazon, sondern ein Additionsprod. — *Monoäthylester*, $C_{16}H_{14}O_6$. Aus 2 g Diäthylester beim Stehen mit A. und 2 ccm 30%ig., methylalkoh. KOH. Weiße Nadelchen aus A. F. 185°; wl. in Ä. — *Benzocycloheptadienondicarbonsäure*, $C_{15}H_8O_5$ (III.). Aus dem Diäthylester beim Kochen mit 20%ig. Schwefelsäure. Krystalle aus verd. A. F. 210° unter B. der Monocarbonensäure, die dann bei 170° schm.; ll. in A. — *Dimethylester*. Farblose Nadeln. F. 181°. — *Phenylhydrazinadditionsprod. des Diäthylesters*, $C_{23}H_{24}O_5N_2$. Aus den Komponenten durch Kochen in alkoh. Lsg. Farblose Nadeln aus absol. A. F. 138°. — *Benzocycloheptadienoncarbonensäure*, $C_{13}H_8O_3$ (VII.). Aus dem Dicarbonsäureester durch 5-stdg. Kochen mit Natronlauge. Nadeln aus A. F. 172°. — *Phenylphthalimidin*, $C_{14}H_{11}ON$ (IV.). Aus Phthalaldehyd und 1 Mol. Anilin beim Stehen in äth. Lsg. Farblose Blättchen aus absol. A. oder Ä. F. 161°; unl. in verd. SS. und Alkalien. — *Phenylphthalimidinanil*, $C_{20}H_{16}N_2$ (V.). Aus Phthalaldehyd und 2 Mol. Anilin beim Stehen in äth. Lsg. Farblose Nadeln aus A. F. 142—143° (bei 135° Braunrotfärbung); ll. in verd. SS., unl. in Alkali, ll. in Bzl., A. und Eg. — *Chlorhydrat*. Nd. in Bzl.-Lsg. F. 237—238°. — $(C_{20}H_{16}N_2)_2PtCl_6H_2$. Rotgelbe Krystalle aus W. F. 212—213° unter Zers. (LIEBIGS Ann. 369. 287 bis 299. 20/10. [16/8.] Straßburg. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

Johannes Thiele und Hermann Landers, *Über γ -Keto- ω -nitrocapronsäure und ihre Umwandlungsprodukte*. Furfurnitroäthylen (I.) wird durch sd. Salzsäure unter B. von γ -Keto- ω -nitrocapronsäure, $NO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$. Da primäre Nitroverbb. mit starken SS. in Carbonsäuren übergehen, hätte man bei weiterer Einw. von HCl Lävulinsäure erwarten sollen, die aber nur auf Umwegen

erhalten wurde. In Wirklichkeit entsteht beim Erhitzen mit HCl zuerst wahrscheinlich die Hydroxamsäure II. und aus dieser *Chlorisoxazolpropionsäure* (III). Bromwasserstoff liefert die analoge *Bromisoxazolpropionsäure*. Beide liefern bei der Reduktion mit Natriumamalgam offenbar zunächst *Isoxazolpropionsäure* (IV.), die aber sofort durch das Alkali zu *ω-Cyanlävulinsäure* (V.) aufgespalten wird. Die *Isoxazolpropionsäure* (IV.) selbst ließ sich durch Reduktion der Ketonitrocapronsäure mit Zinnchlorür und Salzsäure darstellen. Die hier beschriebenen Rkk. sind wahrscheinlich allen β -Nitroketonen gemeinsam.



Experimenteller Teil. *Furfurnitroäthylen*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$ (I.). 14 g Nitromethan werden in der berechneten Menge nicht zu verdünnter Kalilauge unter Eiskühlung gelöst und mit Eis und 20 g frisch destilliertem Furfurol kräftig geschüttelt und in verd. HCl eingegossen. Gelbe Nadeln aus Lg., F. 74–75°. — γ -*Keto-ω-nitrocapronsäure*, $\text{NO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$. Aus Furfurnitroäthylen durch 10-minutenlanges Kochen mit 20 Tln. rauchender Salzsäure. Weiße Nadeln aus Chlf., F. 91–92°, wl. in Lg., zll. in A. und Bzl. Farblos l. in Alkalien u. Soda; die Lsg. wird rasch gelb. Reduziert FEHLINGsche Lsg. und ammoniakalische Kupferlsg. *Methylester*. Undestillierbares Öl. Die S. liefert bei der Oxidation Bernsteinsäure u. Oxalsäure. — *Semicarbazon*, $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}_4$. Weiße Nadeln, F. 167° unter Zers. — *Chlorisoxazolpropionsäure*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{NCl}$ (III.). Aus Ketonitrocapronsäure beim Erhitzen mit 6 Tln. rauchender Salzsäure im Rohr auf 150° (3–4 Stdn.). Weiße Blätter aus W., F. 84–85°. — *Methylester*, $\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_2\text{NCl}$. Weiße Nadeln aus PAe., F. 40°, ll. in organischen Lösungsmitteln. — *Bromisoxazolpropionsäure*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{NBr}$ (analog III.). Aus Ketonitrocapronsäure und Eg.-Bromwasserstoff auf dem Wasserbade (8 Stdn.). Farblose Blätter aus W., F. 103°, zll. in organischen Lösungsmitteln. — *Methylester*, $\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_2\text{NBr}$. Nadeln, F. 70–72°. — *Methoxyisoxazolpropionsäure*, $\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_4\text{N}$ (VI.). Aus Chlor- oder Bromisoxazolpropionsäure beim Kochen mit konzentrierter methylalkoh. Kalilauge (24 Stdn.). Nadeln aus Lg., F. 100°, ll. in W. und den meisten organischen Lösungsmitteln außer Lg. und PAe. — *Methylester*, $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}$, F. 56–57°. — *Nitromethoxyisoxazolpropionsäure*, $\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_5\text{N}_2$. Aus Methoxyisoxazolpropionsäure beim Eindampfen mit konz. HNO_3 . Weiße Krystalle aus Ä. + PAe., F. 136–138°, ll. in Ä., A., wl. in Chlf., Bzl. Die wss. Lsg. gibt mit etwas Diazobenzolsulfosäure und NaOH dunkelviolette, dann hellrote bis rotgelbe Färbung. — *Isoxazolpropionsäure*, $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_3\text{N}$ (IV.). Aus Ketonitrocapronsäure durch Reduktion mit Zinn u. rauchender Salzsäure. Weiße Nadeln aus Bzl., F. 95–96°, ll. in W. — ω -*Cyanlävulinsäure*, $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_3\text{N} = \text{CN} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$. Aus Brom- oder Chlorisoxazolpropionsäure durch Reduktion mit Natriumamalgam. Aus Isoxazolpropionsäure durch Lösen in 30%ig. methylalkoh. Kalilauge. Farblose Kryställchen aus Chlf., F. 86–88°, ll. in den meisten Lösungsmitteln. Liefert beim Erhitzen mit KOH Bernsteinsäure und Essigsäure, mit konz. Salzsäure Lävulinsäure. (LIEBIGS Ann. 369, 300–10. 20/10. [16/8.] Straßburg. Chem. Inst. d. Univ.)

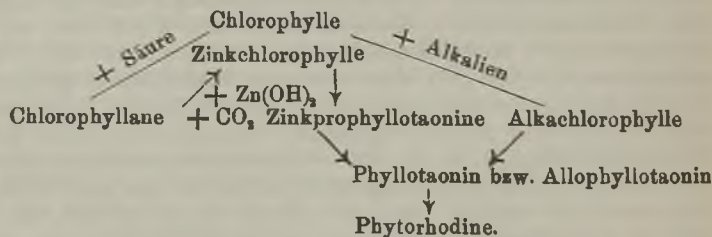
POSNER.

Irma Goldberg und Hermann Friedmann, *Die Sulfosäuren des Anthrachinons und seiner Derivate*. Zusammenstellung der Anthrachinonsulfosäuren und der aus ihnen entstehenden alkylierten und alphylierten Aminoanthrachinonsulfosäuren nebst kurzer Darlegung der Darstellungsmethoden u. Eigenschaften der einzelnen Gruppen. (Chem. Ind. 32. 477—84. Aug. 549—56. Sept. 605—12. 1/10. 669—76. 15/10. 707—16. 1/11. Techn.-chem. Inst. d. Techn. Hochschule Berlin.) BLOCH.

L. Marchlewski, *Studien in der Chlorophyllgruppe*. IV. Henry Malarski u. L. Marchlewski, *Über Zinkchlorophylle und Zinkprophyllotaonine*. (III. Mitteilung vgl. Biochem. Ztschr. 16. 3; C. 1909. I. 923.) Die Vff. beschreiben die in der 3. Mitteilung angegebenen Substanzen genauer, und sie stellen die Hauptresultate also zusammen:

Chlorophyllane (*Phyllogene*, *Phäophytine*) werden durch $Zn(OH)_2 + CO_2$ in grüne, stark fluoreszierende Substanzen umgewandelt, in „Zinkchlorophylle“. Letztere zeigen die regelrechte KRAUSSsche Rk. und ein den Chlorophyllen sehr ähnliches Spektrum. — Chlorophyllane sind nicht einheitlich, auch dann nicht, wenn die Chlorophyllextrakte, aus denen sie entstammen, die KRAUSSsche Rk. normal aufweisen. Einer der Bestandteile der Chlorophyllane reagiert mit $Zn(OH)_2$ und CO_2 weit langsamer als der andere. Ersterer wird *Allochlorophyllan* genannt und als Säureumwandlungsprod. des Allochlorophylls (SOBBYS gelben Chlorophylls) angesehen. Allochlorophyllan gibt mit konz. HCl unter anderem *Phylloxanthin* als Hauptprod. — Obwohl CO_2 bei der Zinkchlorophyllbildung nötig ist, enthalten die entstehenden Prodd. keine durch SS. abspaltbare Kohlensäure. — Mit Alkalien liefert die Zinkchlorophylle wie die natürlichen Chlorophylle zwei *Zinkprophyllotaonine*, welche sich wie Allochlorophylle verhalten. α -Zinkprophyllotaonin liefert mit HCl *Allophyllotaonin*, β -Zinkprophyllotaonin liefert neben anderen Prodd. *Phyllotaonin*. Mit sd. alkoh. HCl-Lsg. geben die Zinkprophyllotaonine *Phytorhodine*. Bei der Umwandlung der Zinkchlorophylle mit k. Alkalien wird kein NH_3 abgespalten.

Die Säureumwandlungsprodd. der Chlorophylle und des *Alkachlorophylls* sind also total verschiedene Körper, im ersteren Falle entstehen zunächst Chlorophyllan und Allochlorophyllan, dann Phyllocyanin und Phylloxanthin, im zweiten Falle als Hauptprodd. Phyllotaonin und Allophyllotaonin, bzw. deren Äther. Für die Zusammenhänge ergibt sich folgendes Schema:



Zinkchlorophyll aus Brennesselblättern; C 70,45%, H 8,21%, N 5,45%, Zn 5,82%, O 10,07%; wl. in A. und Methylalkohol; den Lsgg. entzieht PAe. den größten Teil des Farbstoffes; sl. in Ä., ll. in Bzl., Amylalkohol, Chlf. und CS_2 ; die Lsgg. sind blaugrün und zeigen blutrote Fluorescenz; l. in konz. HNO_3 mit brauner Farbe; die äth. Lsg. färbt 20%ig. HCl nur wenig an, wird dabei allmählich olivbraun u. zeigt dann das fünfbandige Chlorophyllspektrum. — *Zinkchlorophyll* aus Ahornblättern; C 70,79%, H 8,10%, N 5,75%, Zn 6,29%, O 9,07%; verhält sich ähnlich dem Zinkchlorophyll aus Brennesselblättern, unterscheidet sich aber davon durch das mit alkoh. KOH entstehende Zinkprophyllotaonin. — *Allochlorophyllan*

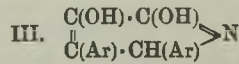
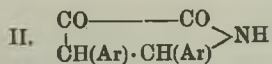
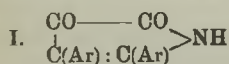
aus Ahornblättern; erinnert im spektroskopischen Verhalten an TSWETTS β -Chlorophyllan (Biochem. Ztschr. 5. 14; Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1352; C. 1908. I. 2179); kurze, zu Sternen vereinigte Nadeln (aus Ä.), wl. in A. — *Zink- β -prophyllotoanin*, l. in Na_2HPO_4 ; aus Brennesselzinkchlorophyll; verändert beim Stehen der äth. Lsg. das Spektrum; spröde, dunkelblaue M.; wl. in Ä. u. Bzl., langsam l. in 5% ig. wss. NaOH zu grüner, rot fluoreszierender Lsg., C 64,53%, H 6,19%, N 7,89%, Zn 8,80%, O 13,29%. *Zinkprophyllotoanin* aus Ahornblätterzinkchlorophyll C 61,31%, H 5,18%, N 8,82%, Zn 8,74%, O 15,95%; sonst analog der Verb. aus Brennesselzinkchlorophyll. — *α -Zinkprophyllotoanin*; schwächer sauer als β -, in Na_2HPO_4 nicht l.; blaue, brüchige M., zll. in Ä. und Alkoholen, wl. in Bzl. und Pae.; verändert auch beim Stehen der äth. Lsg. das Spektrum. (Biochem. Ztschr. 21. 523 bis 547. 20/10. [17/8.] Krakau.)

BLOCH.

L. Marchlewski, *Studien in der Chlorophyllgruppe*. V. L. Barabass und L. Marchlewski, *Der endgültige Beweis der Identität des Chlorophyllpyrrols und Hämopyrrols*. (IV. vgl. vorstehendes Ref.) Bisher fehlte noch der endgültige Beweis dafür, daß Chlorophyllpyrrol und Hämopyrrol identisch sind. Die Vf. erbringen ihn nun auf folgende Weise. Hämopyrrol liefert mit Benzoldiazoniumchlorid hauptsächlich zwei Azoverbb., von denen das HCl-Salz des einen von der Zus. $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_8\text{H}_{11}\text{N} \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5)\text{HCl}$ bei 233° schm. Das zweite HCl-Salz hat die Zus. $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_8\text{H}_{11}\text{N} \cdot \text{C}_8\text{H}_{11}\text{N} \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5)\text{HCl}$ und den F. 268°. (Vgl. auch S. 1250.) Es ist dies eine neue Klasse von *Azofarbstoffen*, welche durch Vereinigung zweier Moleküle der *Monoazofarbstoffe* entsteht. α_1, β_2 -*Dimethylpyrrol* liefert gleichfalls eine derartige Azoverb. der Formel $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_8\text{H}_7\text{N} \cdot \text{C}_8\text{H}_7\text{N} \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{HCl}$. Es hat sich nun gezeigt, daß Chlorophyllpyrrol genau die gleichen Azofarbstoffchloride gibt wie das Hämopyrrol, auch in bezug auf die Spektren herrscht Gleichheit. (Biochem. Ztschr. 21. 548—50. 20/10. [17/8.] Krakau.)

BLOCH.

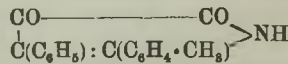
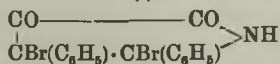
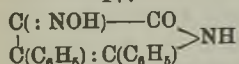
Siegfried Ruhemann, *Diketodiphenylpyrrolin und seine Analogen*. Ähnlich dem Benzamid (S. 434) kondensieren sich auch die *Na-Verbb. des o- u. m-Toluamids, Cuminamids, Anisamids* und *Piperonylamids* mit *Phenylpropionsäureäthylester* zu Diketodiarylpyrrolinen (I.). Bei sonst sehr großer Verwandtschaft dieser Diketopyrroline mit dem Isatin unterscheiden sich jene von diesem durch ihr Verhalten gegen Zinkstaub u. Essigsäure, indem sie keine dem Isatid entsprechende Reduktionsprod., sondern Diketopyrrolidine (II.) liefern, die nun ihrerseits ähnliche Eigenschaften wie das Brenzcatechin besitzen, was aus ihrer tautomeren Form (III.) verständlich wird. Natriumphenylharnstoff und Phenylpropionsäureester kondensieren sich zu Phenylpropiolylphenylcarbamid, dessen Konstitution, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} : \text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, durch das früher (RUHEMANN, STAPLETON, Journ. Chem. Soc. London 77. 239; C. 1900. I. 816) studierte Verhalten des Harnstoffs unter gleichen Bedingungen wahrscheinlich gemacht wird. Denn dieser lieferte Benzalhydrantoin, während aus Phenylharnstoff nur die offene Acylverb. entsteht, so daß letztere wohl keine freie Amidgruppe mehr hat.



IV.

V.

VI.



Experimentelles. *Diketodiphenylpyrrolinoxim*, $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_2$ (IV), aus 1 g Diketodiphenylpyrrolin, in h. Eg. gel., bei kurzem Kochen mit 0,5 g Hydroxylamin-

chlorhydrat und überschüssigem Natriumacetat, gelbe Nadeln aus A., F. 200—201° (Zers.), unl. in W., wl. in Ä., zl. in sd. A.; die alkal. Lsg. ist braun. — *Diäbromdiphenyldiketopyrrolidin*, $C_{16}H_{11}O_2NBr_2$ (V.), aus 1 g Diketodiphenylpyrrolin in Eg. und 0,6 g Brom; man gießt das Prod. in W.; braune Nadeln aus Bzl., durch PAe. abgetrennt, F. 175° (Zers.), wl. in PAe., zl. in h. A., Bzl. — *2,3-Diketo-4-phenyl-5-m-tolylpyrrolin*, $C_{17}H_{13}O_2N$ (VI.), aus 9 g Phenylpropionsäureäthylester bei 1-stdg. Kochen mit Natrium-m-toluamid (dargestellt durch 1—2-tägiges Digerieren der Suspension von 7 g m-Toluamid in Ä. mit 1,2 g Na-Draht) in Bzl.; nach dem Abdestillieren des Bzl. löst man das blaue Prod. (unter Entfärbung) in W., schüttelt die Lsg. mit Ä. aus, sättigt die wss. Lsg. mit CO_2 und macht das Filtrat salzsauer; dunkelbraune Prismen aus A., F. 150° (nach vorherigem Erweichen), ll. in Ä., b. A. — *Phenylhydrazon*, $C_{23}H_{19}ON_3$, aus dem Diketopyrrolin beim Erhitzen mit überschüssigem Phenylhydrazin in A., rote Nadeln aus A., F. 217—218° (Zers.), kaum l. in k., zl. in h. A. — *2,3-Diketo-4-phenyl-5-p-tolylpyrrolin*, $C_{17}H_{13}O_2N$, aus 17,4 g Phenylpropionsäureäthylester u. Natrium-p-toluamid (aus 2,3 g Na u. 13,5 g p-Toluamid) bei 2—3-stdg. Digerieren in sd. Bzl., rötlichbraune Prismen, F. 200°, ll. in h. A., l. in Ä., Bzl. — *Phenylhydrazon*, $C_{23}H_{19}ON_3$, rote Nadeln aus A., F. 233—234° (Zers.).

2,3-Diketo-4-phenyl-5-cumylpyrrolin, $C_{19}H_{17}O_2N$, aus 8,5 g Phenylpropionsäureäthylester und Natriumcuminamid (8,2 g Amid, 1,1 g Na) beim Erhitzen auf dem Wasserbade für sich oder in Ggw. von Bzl., dunkelbraune Prismen aus A., F. 185°, ll. in sd. A., zl. in Ä. — *Phenylhydrazon*, $C_{25}H_{21}ON_3$, rote Nadeln aus A., F. 217 bis 218°, wl. in k. A., l. in h. A. — *2,3-Diketo-4-phenyl-5-anisylpyrrolin*, $C_{17}H_{13}O_2N$, aus 8,7 g Phenylpropionsäureester und Natriumanisamid (7,6 g Amid, 1,2 g Na) bei 2-stdg. Erhitzen in Bzl., dunkelbraune, in größeren Exemplaren schwarze, metallisch glänzende Prismen aus A., F. 254—255° (Zers.), wl. in Ä., k. A., zl. in sd. A. — *Phenylhydrazon*, rote Nadeln aus A., F. 230° (Zers.). — *2,3-Diketo-4-phenyl-5-piperonylpyrrolin*, $C_{17}H_{11}O_4N$, erhält man durch Zusatz von 10,5 g Phenylpropionsäureäthylester zu der durch zweitägiges Erhitzen von 10,2 g Piperonylamid, in Bzl. suspendiert, u. 1,4 g Na-Draht erhaltenen Na-Verb. und einstündiges Erhitzen des Gemisches nach dem Abdestillieren des Bzl. auf dem Wasserbade; schwarze Tafeln aus der roten alkoh. Lsg., F. 237—238° (nach vorherigem Erweichen), wl. in Ä., k. A., zl. in sd. A. — *Phenylhydrazon*, $C_{23}H_{17}O_3N_3$, tiefrote Nadeln aus A., F. 250 bis 251° (Zers.).

Phenylpropionylphenylharnstoff, $C_{16}H_{13}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot C \mid C \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, entsteht bei 1—2-stdg. Erhitzen von Natriumphenylharnstoff (durch Eindampfen der vereinigten alkoh. Lsgg. von 1,2 g Na und 6,8 g Phenylharnstoff erhalten) mit 9 g Phenylpropionsäureäthylester in Ggw. von trockenem Bzl.; nach dem Abdestillieren des Bzl. wäscht man mit Ä. u. macht die wss. Lsg. des Rückstandes salzsauer; farblose Prismen aus A., F. 205°, wl. in k. A., Ä., ll. in sd. A. — *Phenylpropionyl-p-tolylharnstoff*, $C_{17}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot C \mid C \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, analog aus p-Tolylamid erhalten, farblose Prismen aus A., F. 192°, wl. in Ä., ll. in sd. A. (Journ. Chem. Soc. London 95. 1603—9. Oktober. Cambridge. Univ. Chem. Lab.)

FRANZ.

Eug. Grandmougin, Nachtrag zur Einwirkung primärer Amine auf Indigo. (I. Mitteilung über Indigo.) (Vgl S. 1876.) 7,7-Dimethylindigo (o-Toluolindigo) ist violettblau l. in Xylol; die verd. Lsg. zeigt einen scharfen Streifen mit nach rechts verzogenem Schatten, der bei stärkerer Verd. verschwindet. In verd. Lsg. liegt der Absorptionsstreifen bei λ 603,8. — Indigo ist in Xylol schwerer l. als Dimethylindigo; Absorptionsstreifen bei λ 591,4. Weniger scharf und näher zusammenliegend sind die Absorptionsstreifen in Eg. (Indigo: λ 615,9; 7,7-Dimethylindigo: λ 617,7). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 4218. 6/11. [23/10.])

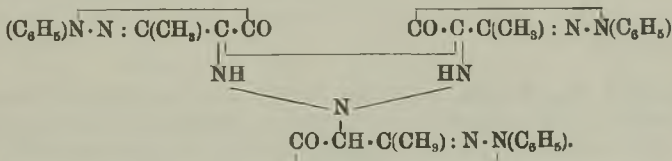
HÖHN.

A. Wahl und P. Bagard, *Die Isoindogenide*. (Kurzes Referat nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. 1909. I. 1575; II. 832.) Nachzutragen ist folgendes. *Benzaloxindol*, l. in konz. H_2SO_4 mit grünlichgelber Farbe, unl. in Alkalien. — Erfolgt die Kondensation von Piperonal mit Oxindol in etwas konzentrierterer Lsg., so bildet sich neben dem *Piperonaloxindol* vom F. 228—229° eine geringere Menge einer orangegelben, schwerer l. Verb., welche aus Eg. in kurzen Nadeln vom F. 254° krystallisiert, und deren Zus. von derjenigen des normalen Prod. nicht sehr abweicht. — *Vanillaloxindol* oder *p-Oxy-m-methoxybenzaloxindol*, $C_{16}H_{19}O_5N$, gelbe Nadeln, F. 224°, l. in Natronlauge mit gelber Farbe. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 5. 1033—39. 20/10.—5/11.) DÜSTERBEHN.

A. Wahl und P. Bagard, *Über ein neues Isomeres des Indigotins*. (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. 1909. I. 1575.) Nachzutragen ist folgendes. Das *3,3-Bisindolindigo* oder *Isoindigotin* krystallisiert aus Eg. in kleinen, rotbraunen Krystallen, aus absol. Holzgeist in schönen, flachen, granatroten, gelblich reflektierenden Nadeln. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 5. 1039—43. 20/10.—5/11.) DÜSTERBEHN.

A. Wahl und P. Bagard, *Eine neue Synthese des Indirubins*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 5. 1043—45. 20/10.—5/11. — C. 1909. I. 1575.) DÜSTERBEHN.

A. Heiduschka und O. Rothacker, *Über die Kondensation von Diazobenzolimidin mit Pyrazolonen*. Der Verlauf der Rk. zwischen Diazobenzolimid u. Phenylmethylpyrazolon (vgl. v. WALTHER und ROTHACKER, Journ. f. prakt. Ch. [2] 74. 207; C. 1906. II. 1434) und das Verhalten des dabei entstehenden roten Stoffes läßt mit Wahrscheinlichkeit die Annahme zu, daß eine Wanderung der Triazogruppe vom Bzl. an einen Pyrazolonkern stattfindet und daß 2 weitere Moleküle Pyrazolon unter B. eines Triazolringes hinzutreten. Vielleicht kommt dem Stoff folgende Formel zu:



Diese Annahme findet durch folgende Punkte eine Bestätigung: Sowohl durch die Analyseergebnisse als auch durch das Mol.-Gew., berechnet aus den Salzen. Im Molekül dieses Stoffes befinden sich 2 durch Metall u. Alkyl ersetzbare H-Atome, die als Imidwasserstoffe angenommen werden können, denn bei geeigneter Oxydation entsteht ein um 2 H-Atome ärmeres Prod., das keine Salze mehr liefert. Das Oxydationsprod. liefert beim Kochen mit Alkalien Pyrazolblau u. Bisphenylmethylpyrazolon unter N-Entw. im Verhältnis 2:1. Bei der Reduktion entsteht ausschließlich das 1-Phenyl-3-methyl-4-amino 5-pyrazolon u. zwar entstehen aus 1 Mol. der Verb. 3 Mol. Amin. Cl führt die Verb. unter N-Entw. in 1-Phenyl-3-methyl-4-dichlor-5 pyrazolon und N über; es entstehen dabei Mengen, die genau 1 N auf 1 Dichlopyrazolon entsprechen.

Experimentelles. *Kondensationsprod. aus Diazobenzolimid und 1-Phenyl-3-methyl-5 pyrazolon*, $C_{20}H_{27}N_5O_3$. Mit einer Lsg. von 5 g Na in 100 cem absol. A. vermischt man 25 g Diazobenzolimid und gibt auf einmal 35 g 1 Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon zu. Auf dem Dampfbad wird das Gemenge am Rückflußkühler so lange erwärmt, bis aus der Fl. größere Gasblasen aufsteigen u. die Färbung blutrot geworden ist. Die Lsg. wird in W. gegossen, so viel NaOH zugegeben, bis sie

sich orangegelb färbt u. dann mit verd. H_2SO_4 übersättigt. Die sich abscheidenden, intensiv roten Flocken werden abgesaugt, mit W., A. und Ä. gewaschen und getrocknet. Rote, glänzende Krystalle, fast unl. in A. und Ä., wl. in Chlf. u. Bzl., etwas löslicher in h. Eg. — Dinatriumsalz, orangefarbene Krystalle, ll. in W. und A. — Mononatriumsalz, tiefdunkelrote Nadelchen, wl. in k. W. und A., leichter in der Wärme. — Dikaliumsalz, es verhält sich wie das Dinatriumsalz. — Monokaliumsalz, dunkelrote Nadeln, wl. in k. W. u. k. A. — Diammoniumsalz, orangefarbene wenig beständige Krystalle, ll. in W. und A. — Monoammoniumsalz, dunkelrote Nadelehen, l. in h. Wasser und Alkohol. — Calciumsalz, hellgelbe Krystalle, ll. in Wasser und Alkohol. — Bariumsalz, derbe, orangerote Krystalle. Durch Einleiten von CO_2 in die wss. Lsg. scheidet sich $BaCO_3$ u. ein dem Monokaliumsalz analoges dunkelrotes Salz ab. — *Monomethylverb.*, rote, glänzende Schuppen, F. 207° , ll. in h. Eg. u. Alkalien, wl. in A., unl. in Ä. Wird erhalten durch Erhitzen von 10 Tln. Mononatriumsalz mit 30 Tln. Methylalkohol u. 5 Tln. Jodmethyl $\frac{1}{2}$ Stdn. lang am Rückflußkühler auf dem Wasserbade. Das Rk.-Prod. wird zur Trockne verdampft, mit A. aufgenommen u. in W. gegossen. — *Dimethylverb.*, gelbe Krystalle, F. 273° unter Zers., ll. in h. A., Eg., Bzl., unl. in Alkalien, hergestellt wird es wie die Monoverb. mit dem Unterschiede, daß die Mischung im geschlossenen Rohr 1 Stde. lang auf 100° erhitzt wird. — *Diäcetylverb.*, F. 157° , orangefarbene Blättchen, ll. in Eg., fast unl. in A., unl. in W. und k. Alkalien. — *Monobenzoylverb.*, rote, glänzende Krystalle, F. 162° , ll. in h., wl. in k. A. und Eg. — *Dibenzoylverb.*, orangegelbe Nadelchen, F. $201-202^\circ$, ll. in h. Eg. Herst. durch Kochen des Dinatriumsalzes mit überschüssigem Benzoylchlorid. — *Oxydationsprodukt*, $C_{20}H_{25}N_5O_8$, braune Krystalle, F. 181° , ll. in A., Ä., Eg. und h. Chlf. Gebildet wird es durch $\frac{1}{2}$ -stdg. Digerieren von 5 Tln. der ursprünglichen Substanz mit 100 Tln. 20%ig. HNO_3 bei 50° . — *Dibromverb.* entsteht durch Einw. von Br auf eine Lsg. der ursprünglichen Substanz in Chlf. Die sich ausscheidende, leicht zersetzliche Substanz hat nach 24-stdg. Stehen an der Luft einen F. 85° , es ist ein bräunlichrotes Pulver, das sich nicht ohne Zers. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln löst. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 80. 289—302. 22/9. München. Lab. f. angew. Chemie d. Univ.)

HEIDUSCHKA.

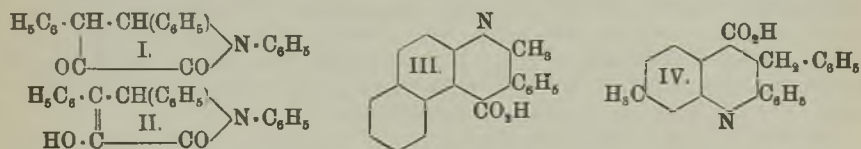
Kenneth G. Mac Kensie, *Käufliches Pyridin und sein Wert als Lösungsmittel*. Vf. untersucht die Brauchbarkeit des käuflichen Pyridins als Lösungsmittel für Asphalte und Kautschuk. Da das käufliche Pyridin ein sehr schlechtes Lösungsvermögen zeigte, wurde es näher untersucht. Vf. findet, daß das käufliche Pyridin aus Pyridin, Picolinen und W. besteht. Das W. bildet mit Pyridin ein wohldefiniertes Hydrat, das genau bei $94,4^\circ$ siedet. Dies Hydrat hat ein sehr geringes Lösungsvermögen für Bitumen, u. vermindert das Lösungsvermögen des käuflichen Pyridins. Die Picoline sind noch bessere Lösungsmittel als das reine Pyridin und übertreffen zuweilen sogar Schwefelkohlenstoff. Das reine Pyridin löst von Asphalt ca. 95—97%, Picolin 96—99,5%. Die Löslichkeit von Kautschuk beträgt ca. 72% in Pyridin und 88% in Picolin. (Journ. of Ind. and Engin. Chim. 1. 360—62. Juni. [31/3.] New-York. Testing Lab.)

POSNER.

W. Borsche, *Neue Cinchoninsäuresynthesen*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3884; C. 1909. I. 297.) Vorliegende Veröffentlichung beschäftigt sich mit der Frage, ob auch Brenztraubensäuren, in denen ein H-Atom der CH_3 -Gruppe substituiert ist, zusammen mit einem Aldehyd und einem primären arom. Amin zur Synthese von Cinchoninsäuren dienen können. Vf. hat, zum großen Teil in Gemeinschaft mit **K. Boschke**, *Phenylbrenztraubensäure*, *o-Nitrophenylbrenztraubensäure*, *Benzoylbrenztraubensäure* u. *Benzylbrenztraubensäure* in diesem Sinne unter-

sucht. Dabei ergab sich, daß von diesen nur die Benzylbrenztraubensäure sich mit Anilin und seinen Homologen zu Cinchoninsäuren vereinigt, u. zwar nur in untergeordnetem Maße. Die übrigen drei gingen ausschließlich in die entsprechenden Oxolactame über, gaben aber mit β -Naphthylamin wieder Cinchoninsäuren als einzig isolierbare Prodd. — Weiter gelang es, aus β -Naphthylamin und Phenyl-, bezw. o-Nitrophenyl- und Benzoylbrenztraubensäure auch durch Formaldehyd Cinchoninsäuren zu erhalten, was bei der gewöhnlichen Brenztraubensäure nicht möglich war; auch Benzylbrenztraubensäure scheint damit keine Cinchoninsäure zu liefern. — Man kann also jetzt mit Hilfe der DÖBNERschen Rk. folgende Gruppen darstellen: α -substituierte Chinolin- γ -carbonsäuren, aus Brenztraubensäuren, den Homologen des Formaldehyds u. primären, aromat. Aminen; β -substituierte (Naphtho-) Chinolin- γ -carbonsäuren, aus monosubstituierten Brenztraubensäuren, Formaldehyd und β -Naphthylamin; α, β -disubstituierte Chinolin- γ -carbonsäuren, aus monosubstituierten Brenztraubensäuren, den Homologen des Formaldehyds und primären aromatischen Aminen.

Experimentelles. A. Verss. mit Phenylbrenztraubensäure, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H$. α, β, N -Triphenyl- α', β' -diketopyrrolidin, $C_{23}H_{17}O_2N$ (I), B. aus der S., Benzaldehyd u. Anilin oder Eg. auf dem Wasserbade oder durch Erwärmen der S. mit Benzalanilin in A.; Ausbeute über 80% der Theorie; farblose Nadeln, aus sd. Toluol oder Essigsäure, F. 250°; unl. in W., k. A., Ä., Chlf., l. in sd. Toluol, Essigsäure; verhält sich wie eine schwache S., wl. in w. verd. NaOH; die Ggw. eines Ketoncarbonyls ließ sich nicht nachweisen; das erhaltene Acetat u. Benzoat leitet sich jedenfalls von der Enolform, dem Triphenyl- α' -keto- β' -oxy- $\Delta\beta$ -pyrrolin (II).



ab. Acetat, $C_{23}H_{16}O_3N \cdot CO \cdot CH_3$, B. durch Kochen mit Natriumacetat u. der zehnfachen Menge Acetanhydrid; weißes Krystallpulver, aus A., F. 185°. Benzoat, $C_{23}H_{16}O_3N \cdot CO \cdot C_6H_5$, B. in Pyridin; aus Toluol, F. 174°. — Beim Kochen mit Essigsäure und Zn-Staub gibt das Diketopyrrolidin das α, β, N -Triphenyl- α' -keto- β' -oxy-pyrrolidin, $C_{23}H_{15}O_2N$, farblose Kryställchen, aus verd. A., F. 238°. — Bei der trocknen Dest. zerfällt das Diketopyrrolidin unter B. von Stilben, fl. u. gasförmigen Zersetzungsprodd. und einer Verb. $C_{11}H_{11}ON$, farblose Nadeln, aus Eg., F. ca. 338°, die anscheinend durch einfache CO-Herausspaltung aus dem Ausgangsmaterial entstanden ist.

Durch Erhitzen von anderen Aminen u. Aldehyden in A. mit der äquivalenten Menge Phenylbrenztraubensäure wurden noch folgende Verbb. erhalten: α, β -Diphenyl- N -o-tolyl- α', β' -diketopyrrolidin, $C_{20}H_{16}O_2N$, aus Benzaldehyd und o-Toluidin; weißes Krystallpulver, F. 232–234°. — Aus Benzaldehyd u. m-Toluidin ein sprödes, gelbliches Harz, unl. in w. Sodalg. — α, β -Diphenyl- N -p-tolyl- α', β' -diketopyrrolidin, $C_{20}H_{16}O_2N$, aus Benzaldehyd und p-Toluidin; weiße Krystalle, F. 224°. — α, β -Diphenyl- N -m-nitrophenyl- α', β' -diketopyrrolidin, $C_{20}H_{14}O_4N_2$, aus Benzaldehyd und m-Nitroanilin; gelblichweiße Nadeln, F. 226°. — β, N -Diphenyl- α', β' -diketopyrrolidin, $C_{16}H_{12}O_2N$, aus Anilin und Formaldehyd; weißes Krystallpulver, F. ca. 208°. — β, N -Diphenyl- α -p-nitrophenyl- α', β' -diketopyrrolidin, $C_{20}H_{14}O_4N_2$, aus Anilin und p-Nitrobenzaldehyd; fast farblose Krystalle, F. 192°. — β, N -Diphenyl- α -o-oxyphenyl- α', β' -diketopyrrolidin, $C_{21}H_{17}O_3N$, aus Anilin und Salicylaldehyd; farblose Nadeln, F. 252°. — β, N -Diphenyl- β -p-methoxyphenyl- α', β' -diketopyrrolidin, $C_{23}H_{19}O_3N$, aus

Anilin und Anisaldehyd; farblose Krystalle, F. 195°; gibt bei der trockenen Dest. u. a. *p*-Methoxystilben, $C_9H_8 \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$, F. 135°.

α, β -Diphenyl- β -naphthochinolin- γ -carbonsäure (α, β -Diphenyl- β -naphthocinchoninsäure), $C_{28}H_{17}O_3N$ (analog Formel III.), B. aus Phenylbrenztraubensäure, Benzaldehyd u. β -Naphthylamin in A. auf dem Wasserbade; Ausbeute: 40% der Theorie; in den gewöhnlichen organ. Lösungsmitteln auch in der Wärme nur spurenweise l.; zll. in sd. Anilin und Nitrobenzol; daraus + absol. A. gelblichweißes Krystallpulver, F. ca. 275° (Zers.); l. in w., verd. Sodalsg.; daraus krystallisieren haarfeine Nadeln des Na-Salzes aus. Beim Schm. gibt sie α, β -Diphenyl- β -naphthochinolin, $C_{26}H_{17}N$; farblose Nadeln, aus Aceton oder Essigsäure + W., farblose Täfelchen von rhombischem Umriß, aus Äthylacetat + A., F. 179—180°; swl. in A., leichter in sd. Chlf., Aceton, Äthylacetat, Eg., in letzterem mit starker blauer Fluorescenz. — α -Methyl- β -phenyl- β -naphthocinchoninsäure (III), B. ebenso mit Acetaldehyd; die Rk. tritt hier beim Zusammengeben der Komponenten unter erheblicher Wärmeerw. ein und wird auf dem Wasserbade beendet; farblose Nadelchen, aus h. verd. HCl; unl. in den üblichen organ. Solvenzien. Für sich erhitzt, schmilzt es unter lebhafter CO_2 Entw. und B. von β -Phenyl- β -naphthochinaldin, $C_{20}H_{15}N$ + H_2O ; gelbliche, charakteristisch zugespitzte, schiefwinklige Prismen, aus mit A. versetztem Äthylacetat, F. 101° unter Aufschäumen und Abgabe von Wasserdampf, erstarrt glasig, gibt mit Bzl. ein weißes Krystallpulver, das unverändert bei 101° schmilzt; Hydrochlorid u. Sulfat der Base bilden aus h. W., darin zll., farblose Nadeln, das sehr viel schwerer l. Nitrat glänzende Blättchen; namentlich die verd. Lsgg. des Sulfats zeigen eine äußerst intensive, tiefblaue Fluorescenz. — β -Phenyl- β -naphthocinchoninsäure, $C_{26}H_{15}O_3N$, B. in analoger Weise mittels 40% ig. Formaldehydsg. durch Erwärmen auf dem Wasserbade (einen halben Tag lang); weiße Krystallflocken, aus sd. Na_2CO_3 -Lsg. + HCl. Die zugehörige Chinolinbase, das β -Phenyl- β -naphthochinolin, $C_{19}H_{13}N$ + $2H_2O$, bildet Nadeln, aus verd. Aceton oder Äthylacetat + A., F. 111° unter lebhaftem Aufschäumen.

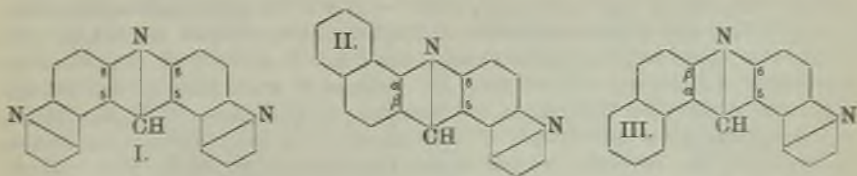
B. Verss. mit *o*-Nitrophenylbrenztraubensäure, $O_3N^{(2)} \cdot H_4C_6^{(1)} \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H$. α, N -Diphenyl- β -*o*-nitrophenyl- α', β' -diketopyrrolidin, $C_{28}H_{16}O_4N_3$, B. aus der S. mit Benzalanilin in A. auf dem Wasserbade; Ausbeute: ca. 3 g aus 2 g S.; gelbliche Krystallblättchen, F. 207—208° (Zers.); kaum l. in w. verd. $NaOH$, A., Ä., zll. in sd. Aceton. — α -Phenyl- β -*o*-nitrophenyl- β -naphthocinchoninsäure, B. aus der S. in 10 Tln. A. und der äquimolekularen Menge Benzal- β -naphthylamin auf dem Wasserbade; Ausbeute: 33% der Theorie; gelbliche Nadelchen, aus w. Nitrochl. + A., unl. in den üblichen organ. Lösungsmitteln, zll. in w. Nitrobenzol. Beim Schm. gibt sie unter Abspaltung von CO_2 , die in diesem Fall von Nebenrkk. begleitet ist, das α -Phenyl- β -*o*-nitrophenyl- β -naphthochinolin, $C_{26}H_{16}O_3N_3$; gelbliche Täfelchen von rhombischem Umriß, aus verd. Aceton, F. 193—194°; hält $\frac{1}{2}$ Mol. W. ziemlich fest gebunden. — Auch mit Formaldehyd u. β -Naphthylamin läßt sich die S. zu einer Naphthocinchoninsäure kombinieren, in 22% Ausbeute.

C. Versuche mit Benzoylbrenztraubensäure, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H$. α, N -Diphenyl- β -benzoyl- α', β' -diketopyrrolidin, $C_{28}H_{17}O_3N$. B. aus der Säure, Benzaldehyd und Anilin; farblose Nadeln, aus A. oder Essigsäure, F. 242—244° unter Dunkelfärbung und Zers.; zll. in A., namentlich in der Wärme; besitzt ausgesprochenen Säurecharakter, ll. in w. Sodalaug. — *N*-Phenyl- α -*p*-methoxyphenyl- β -benzoyl- α', β' -diketopyrrolidin, $C_{34}H_{19}O_4N$. B. ebenso aus Anisaldehyd; farblose Krystalle, aus Eg., F. 228°. — α -Phenyl- β -benzoyl- β -naphthocinchoninsäure, B. aus der S. in A. + Benzal- β -naphthylamin durch halbtägiges Erhitzen auf dem Wasserbade und Fällen mit W.; farblose Krystallnadeln, aus A. oder Nitrobenzol; Ausbeute ca. 25% der Theorie. Vorsichtig zum Schmelzen erhitzt, entwickelt sie CO_2 unter B. des α -Phenyl- β -benzoyl- β -naphthochinolins, $C_{26}H_{17}ON$; feine, weiße, dicht

verfilzte Nadeln, aus Essigester + A., F. 185°; wl. in A., l. in Aceton, Essigsäure oder Essigester. — β -Benzoyl- β -naphthocinchoninsäure, B. analog der entsprechenden β -Phenylsäure; Ausbeute ca. 34% der Theorie; gelblichweißes Krystallpulver, nach dem Auswaschen mit A. und Ä. Gibt beim Schmelzen das β -Benzoyl- β -naphthochinolin, $C_{20}H_{12}ON$; farblose Nadeln, aus Aceton + etwas W., F. 108–109°.

D. Versuche mit Benzylbrenztraubensäure, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H$. Sie gibt mit Benzaldehyd und Anilin in A. auf dem Wasserbade (5 Stdn.) ein Gemisch zweier Körper: *N*- α -Diphenyl- β -benzyl α' - β' -diketopyrrolidin, $C_{28}H_{19}O_2N$, farblose Nadeln, aus verd. Essigsäure, F. 196°; unl. in Na_2CO_3 ; Ausbeute ca. 3,5 g aus 3,6 g roher S.; und α -Phenyl- β -benzylcinchoninsäure, $C_{28}H_{17}O_2N$, farblose Nadelchen, aus viel h. A., F. 290°; l. in Na_2CO_3 ; Ausbeute ca. 0,9 g = 13% der Theorie. Beim Schmelzen gibt die Säure CO_2 , ab unter B. von α -Phenyl- β -benzylcincholin, $C_{28}H_{17}N$; farblose Nadeln, aus A. oder Aceton, F. 96–97°. — 2-Methyl- α -phenyl- β -benzylcinchoninsäure (IV.), B. aus der S., Benzaldehyd und *m*-Toluidin in A. auf dem Wasserbade (2 Stdn.); farblose Nadelchen, aus Essigsäure; l. in w. verd. Soda-lsg.; Ausbeute 1,3 g aus 3,6 g der S. Gibt beim Schmelzen unter lebhafter Entw. von CO_2 das 2-Methyl- α -phenyl- β -benzylchinolin, $C_{28}H_{19}N$; Nadelchen, aus Aceton, F. 99°. — α -Phenyl- β -benzyl β -naphthocinchoninsäure, B. aus Benzylbrenztraubensäure, Benzaldehyd und β -Naphthylamin in A. auf dem Wasserbade (4 Stdn.) in 57% Ausbeute; gelblichweißes Krystallpulver, ll. in Alkalilauge. Die entsprechende carboxylfreie Base, das α -Phenyl- β -benzyl- β -naphthochinolin, $C_{28}H_{19}N$, bildet weiße Nadeln, aus verd. Aceton, F. 152°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 4072–88. 6/11. [20/10.] Göttingen. Allgem. Chem. Inst. d. Univ.) BUSCH.

Alfred Senier und Arthur Compton, *Die Synthese von Acridinen: Tetramethylacridine, Dimethylnaphthacridine, Naphthachinacridine, Dichinacridine*. Nach früher (Journ. Chem. Soc. London 91. 1927; C. 1908. I. 384) beschriebenen Verf. wurden, ausgehend von *o*-4-Xylidin, 2,3,7,8-Tetramethylacridin und 9,10-Dimethylphenonaphthacridine dargestellt. Bei Veras, heterocyclische Komponenten zu Acridinen zu kondensieren, konnten bisher nur Derivate des 6-Aminochinolins erhalten werden, das mit Methylendihalogeniden (6,6-N-CH-5,5)-Dichinacridin (I.) liefert, während in Ggw. von α - und β -Naphthol (α ,6-N-CH- β ,5) (II.), bzw. (β ,6-N-CH- α ,5)-Naphthachinacridin (III.) entstehen. Bei dem Namen Chinacridin ist zu bemerken, daß derselbe in Analogie mit den im Laufe dieser Unterss. angewandten Namen gebildet worden ist, ohne Rücksicht darauf, daß ULLMANN und BROIDO (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 357; C. 1906. I. 843) u. von NIEMENTOWSKI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 385; C. 1906. I. 857) diesen Namen für eine andere Körperklasse gebraucht haben.



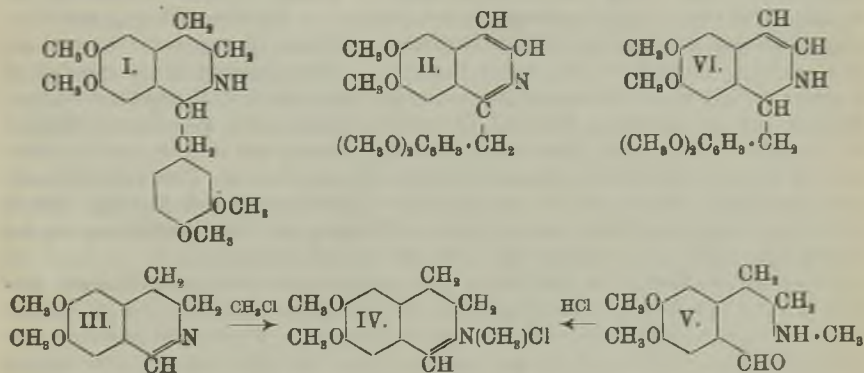
Experimentelles. 2,3,7,8-Tetramethylacridin, $C_{17}H_{17}N$, aus je 1 Mol. *o*-4-Xylidin, *o*-4-Xylenol u. Methylendichlorid bei schnellem Erhitzen im Rohr auf 250°, langsamem Steigern der Temp. auf 350°, 1½-stdg. Erhitzen auf 350° u. Zers. des mit Aceton gewaschenen Chlorhydrats durch konz., wss. NH_3 oder aus 2 Mol. *o*-4 Xylidin bei kurzem Erhitzen mit 1 Mol. Methylenjodid im offenen Gefäß und Fällen der alkoh. Lsg. des Prod. mit konz., wss. NH_3 , gelbliche, fast farblose

Nadeln aus Toluol, F. 273,5° (korr.), ll. in Bzl., Essigester (mit grüner Fluorescenz), Toluol, wl. in Aceton, A., PAe. — Chloraurat, $C_{17}H_{17}N \cdot HAuCl_4$, gelber Nd. — Chloroplatinat, $(C_{17}H_{17}N)_2 \cdot H_2PtCl_6 + 2H_2O$, gelber Nd. — 9,10-Dimethylpheno-(α -N-CH- β) naphthacridin, $C_{19}H_{15}N$, aus je 1 Mol. o-4-Xylidin, α -Naphthol und Methylenchlorid bei 2-stdg. Erhitzen im Rohr auf 220–230° und Kochen des mit Aceton gewaschenen Prod. mit alkoh. KOH, gelbliche Platten aus PAe., F. 171 bis 172° (korr.), sll. in organischen Fl. außer A., PAe.; fluoresciert in Bzl., Toluol, A., Aceton, Essigester, Chlf., PAe. blau, in Eg., H_2SO_4 grün. — Chloroplatinat, $(C_{19}H_{15}N)_2 \cdot H_2PtCl_6 + 2H_2O$, tiefgelber, krystallinischer Nd. — Salicylat, orangegelbes Krystallpulver aus Bzl., F. 99,5° (korr.), l. in Bzl., A., PAe., Toluol, Chlf. — 9,10-Dimethylpheno-(β -N-CH- α) naphthacridin, $C_{19}H_{15}N$, aus je 1 Mol. o-4-Xylidin, β -Naphthol und Methylenchlorid bei 2-stdg. Erhitzen im Rohr auf 260–270° und kurzem Kochen des mit Aceton gewaschenen Prod. mit alkoh. KOH, gelbliche, fast farblose Nadeln aus verd. A., F. 187° (korr.), ll. in Bzl., Aceton, Essigester, Chlf., Eg., konz. H_2SO_4 , l. in Toluol, Ä., A., PAe.; fluoresciert in farblosen Lsgg. blau; die gelbliche Lsg. in Eg. zeigt blaugrüne, die tiefgelbe Lsg. in H_2SO_4 gelbgrüne Fluorescenz. — Chloroplatinat, $(C_{19}H_{15}N)_2 \cdot H_2PtCl_6 + 2H_2O$, gelber Nd. — Chloraurat, $C_{19}H_{15}N \cdot HAuCl_4$, orangegelber Nd. — Salicylat, $C_{20}H_{21}O_3N = C_{19}H_{15}N \cdot C_7H_5O_2$, gelbe Prismen aus Toluol, F. 164° (korr.).

(6,6 N-CH-5,5)-Dichinacridin, $C_{19}H_{11}N_3$ (I), aus 2 Mol. 6-Aminochinolin bei $1\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen mit 1 Mol. Methylenchlorid im Rohr auf 220–230° oder beim Schmelzen mit 1 Mol. Methylenjodid, Nadeln aus Toluol, welche bei 110° Krystallflüssigkeit zu verlieren scheinen, F. 303° (korr.) nach vorhergehender Braunfärbung, ll. in Bzl., Toluol, A., Chlf., Nitrobenzol, Anilin, Eg., konz. H_2SO_4 (mit blauer Fluorescenz), l. in Essigester (mit gelber Farbe), Aceton, wl. in PAe., unl. in Ä. — Nitrat, $C_9H_{11}N_3 \cdot 2HNO_3$, gelbliche Nadeln aus der Lsg. der Base in h., verd. HNO_3 , die bei 196° (unkorr.) sich dunkel färben. — Pikrat, $C_{21}H_{17}O_{14}N_9 = C_{19}H_{11}N_3 \cdot 2(C_6H_5O_7N_3)$, gelber Nd., schm. nicht unter 295°, wird bei 278° dunkel, unl. in PAe., Toluol, swl. in A. — Benzoat, gelbliche Nadeln aus Toluol, F. 180,5° (korr.), ll. in Bzl., Toluol, A., Chlf., wl. in Aceton, Essigester, unl. in Ä., PAe. — Salicylat, $C_{26}H_{20}O_6N_6 = C_{19}H_{11}N_3 \cdot 2C_7H_5O_2$, gelbe Nadeln aus Toluol, F. 216° (korr.), l. in Chlf., A., Essigester, Bzl., Toluol, PAe. — (α ,6-N-CH- β ,5)-Naphthachinacridin, $C_{20}H_{12}N_3$ (II), aus 1 Mol. 6-Aminochinolin und 1 Mol. α -Naphthol bei 2-stdg. Erhitzen mit Methylenchlorid im Rohr auf 240° oder beim Zusammenschmelzen mit Methylenjodid bei 130° und $\frac{1}{4}$ -stdg. Erhitzen auf 170° nach eingetretener Rk.; die Prodd. werden mit alkoh. KOH gekocht; gelbliche Nadeln aus Essigester, F. 268 bis 268,5° (korr.), ll. in Bzl., Toluol, Nitrobenzol, Anilin, Chlf., Eg., konz. H_2SO_4 , l. in Aceton, PAe., Essigester, A., unl. in Ä.; die meisten Lsgg. fluorescieren schwach blau, die in Eg. oder H_2SO_4 grün. — (β ,6-N-CH- α ,5)-Naphthachinacridin, $C_{20}H_{12}N_3$ (III), aus 6-Aminochinolin u. β -Naphthol beim Erhitzen mit CH_2Cl_2 oder CH_2J_2 oder Trioxymethylen, gelbe Prismen aus PAe., F. ca. 220°, sll. in den meisten organischen Solvenzien, wl. in PAe., Ä., fluoresciert stark blau in den meisten Lsgg. nur in Eg. oder H_2SO_4 grün. — Salicylat, $C_{27}H_{18}O_3N_3 = C_{20}H_{12}N_3 \cdot C_7H_5O_2$, gelbes Krystallpulver aus Toluol, F. 198° (korr.), l. in Bzl., Toluol, A., Aceton, Essigester, in den letzteren vier mit blauer Fluorescenz, unl. in Ä., PAe. (Journ. Chem. Soc. London 95. 1623–33. Oktober. Galway. Univ. College.) FRANZ.

Frank Lee Pyman, Isochinolinderivate. Teil II. Die Konstitution der Reduktionsprodukte des Papaverins. Zwecks Übertragung der in Teil I. (S. 990) auf das Laudanosin angewandten Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure auf andere Tetrahydroisochinolinderivate wurde N-Benzoyltetrahydropapaverin dargestellt. Das zu seiner Gewinnung erforderliche Tetrahydropapaverin (I.) sollte nach GOLD-

SCHMIEDT (Monatshefte f. Chemie 19. 324; C. 98. II. 784) durch Reduktion von Papaverin (II.) dargestellt werden, wobei GOLDSCHMIEDT zwei Prodd. erhielt: eine krystallisierte Base, F. 200—201°, die er Tetrahydropapaverin nannte und eine amorphe Base, von der auch keine krystallisierten Derivate erhalten werden konnten. Es hat sich nun herausgestellt, daß die amorphe Base Tetrahydropapaverin ist, und daß dieses ferner mit dem Isotetrahydropapaverin von FREUND und BECK (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 3321; C. 1904. II. 1155) identisch ist. Das krystallisierte N-Benzoylderivat der amorphen Base liefert nämlich bei der Oxydation mit MnO_2 u. H_2SO_4 Benzoesäure, Veratrumaldehyd u. 6,7-Dimethoxy-3,4-dihydroisochinolin (III.), dessen Chlormethylat (IV) mit dem aus 4,5-Dimethoxy-2- β -methylaminoäthylbenzaldehyd (V.), dem Abbauprod. des Laudanosins (vgl. S. 991), und HCl entstehendem 6,7-Dimethoxy-2-methyl-3,4-dihydroisochinoliniumchlorid identisch ist. In Übereinstimmung hiermit liefert die amorphe Base bei der Methylierung Laudanosin. GOLDSCHMIEDTs krystallisierte Base ist ebenfalls sekundär; wie aber die Analysen ihrer Derivate zweifellos erkennen lassen, ist die Base nur eine Dihydroverb.; sie muß also 1,2-Dihydropapaverin (VI.) sein. Im Gegensatz zum 1-Benzyl-2-methyl-1,2-dihydroisochinolin (FREUND, BODE, S. 34) konnte das 1,2-Dihydropapaverin bisher nicht reduziert werden, was wohl auf die unsubstituierte NH-Gruppe zurückzuführen ist, da auch bei der Reduktion von Papaverinchlormethylat (PICTET, ATHANASESCU, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 2346; C. 1900. II. 913) nur Laudanosin und kein Dihydropapaverin erhalten wurde.



Experimentelles. Zur Reduktion des *Papaverins* löst man 100 g in 400 ccm A. und 400 ccm konz. HCl, kocht die Lsg. 5 Stdn. mit 200 g granuliertem Zinn und dann noch einmal 7 Stdn. mit weiteren 200 ccm konz. HCl und 50 g Zinn; aus der vom A. befreiten, abgekühlten Lsg. fällt W. amorphe Zinndoppelsalze, die, in h. W. gel., durch H_2S zers. werden; das sodaalkal. Filtrat zieht man erst mit Ä., dann mit Chlf. (s. u.) aus. Die äth. Lsg. enthält das *Tetrahydropapaverin*, amorph, zll. in W., unl. in PAe., ll. in anderen organischen Solvenzien, dessen salzsaure Lsg. bei Zusatz von $NaNO_2$ *Tetrahydropapaverinnitrosamin*, Nadeln aus A., F. 135—136° (korr.), liefert. $C_{20}H_{25}O_4N \cdot HJ$. Prismen aus W., F. 259—260°, swl. in W., A. — $C_{20}H_{25}O_4N \cdot HCl$, aus dem Jodid durch Umsetzung mit $AgCl$, Prismen mit $4\frac{1}{2}H_2O$, F. 83—85° (korr.), sintert bei 81°, verliert bei 100° $3\frac{1}{2}H_2O$; bildet beim Umkrystallisieren aus A. ein wasserfreies Krystallpulver, F. 217—219° (korr.), wl. in W., swl. in A. — Chloroaurat, $C_{20}H_{25}O_4N \cdot HAuCl_4$, tiefgelbe Nadeln aus absol. A., zers. sich bei 176° (korr.) unter Schwarzfärbung, swl. in W., wl. in A. — Pikrat, $C_{20}H_{25}O_4N \cdot C_6H_5O_7N_3$, gelbe Prismen aus absol. A., zers. sich bei 161 bis 162° (korr.) nach dem Sintern bei 155°, swl. in W., A. — Bei der Methylierung

von Tetrahydropapaverin durch Zusatz von Methyljodid zu seiner feucht äth. Lsg. entstehen Tetrahydropapaverinhydrojodid, *Laudanosin* *jodmethylat*, $C_{21}H_{27}O_4N \cdot CH_3J$, F. 213—215° (korr.), u. *Laudanosin* *hydrojodid*, $C_{21}H_{27}O_4N \cdot HJ$, F. 201—203° (korr.), wl. in W., k. A., die durch fraktionierte Extraktion des amorphen Prod. mit absol. A. isoliert werden können. — *N-Benzoyltetrahydropapaverin*, $C_{27}H_{29}O_5N$, durch Einw. von Benzoylchlorid und wss. NaOH auf die Lsg. der Base in Chlf. dargestellt, prismatische Nadeln aus A., F. 159—160° (korr.), swl. in W., Ä., unl. in A., Aceton, ll. in Chlf., unl. in verd. SS. oder Alkalien. — *Brom-N-Benzoyltetrahydropapaverin*, $C_{27}H_{28}O_5NBr$, aus 2 g *N-Benzoyltetrahydropapaverin* in 20 ccm Chlf. u. 1 g Brom in 30 ccm Chlf. bei 40 stünd. Stehen; der amorphe Rückstand der eingedunsteten Lsg. wird in wenig A. gelöst und mit wss. NH_3 versetzt; farblose quadratische Blättchen aus A., F. 185—186° (korr.), unl. in W., wl. in k. A.

35 g *N-Benzoyltetrahydropapaverin* verreibt man mit 200 ccm W., einer Lsg. von 70 g H_2SO_4 in 1 l W. und 17,5 g 80%ig. Braunstein und erhitzt unter allmählicher Steigerung der Temp. und gutem Umrühren ca. 1 Stde. auf dem Dampfbade; der gelblichen Fl. entzieht Ä. *Veratrumaldehyd* und Benzoesäure, die durch wss. Na_2CO_3 voneinander getrennt werden. Die mit Na_2CO_3 alkal. gemachte wss. Lsg. gibt an Chlf. *6,7-Dimethoxy-3,4-dihydroisochinolin* ab, $C_{11}H_{13}O_2N$ (III), zähes, gelbes Öl mit blauer Fluorescenz, Kp_{24} 205—208°, ll. in W. und organischen Fl. außer PAe. — $C_{11}H_{13}O_2N \cdot HCl$, gelbliche Nadeln mit $3H_2O$ aus wss. Aceton, F. 72 bis 75° (korr.), schm. wasserfrei bei 208° (korr.) unter Zers., sl. in W., A., unl. in Aceton; die verd. Lsgg. fluorescieren blau. — Pikrat, goldene Nadeln aus A., F. 206—208° (korr.) nach vorhergehendem Sintern. — Chlormethylat, gelbes Kristallpulver aus wss. Aceton, F. 61—62° (korr.). — Brommethylat, gelbe Nadeln aus wss. Aceton, die bei 87—90° (korr.) sintern. — *Tetrahydropapaverin* *chlorhydrat*, $C_{16}H_{17}O_4N \cdot HCl$, aus 5 g Tetrahydropapaverinhydrochlorid (mit $\frac{1}{2}H_2O$) bei 3-stünd. Erhitzen mit 50 ccm konz. HCl auf 170—175°, farblose, mkr. Prismen aus Wasser, F. 291—293° (korr.) unter Zers. nach dem Gelbwerden und Sintern bei ca. 280°, swl. in W., A.; reduziert k. ammoniakalische Ag-Lsg. und sd. FEHLINGSche Lsg.; gibt mit $FeCl_3$ eine schnell in Amethystfarbe übergehende Grünfärbung; Alkali trübt konz. Lsgg. des Salzes, worauf sich die Trübung mit Amethystfärbung wieder auflöst; die alkal. Lsg. wird an der Luft sehr schnell schwarz.

Der bei der Reduktion des Papaverins erhaltene chloroformische Extrakt enthält das *1,2-Dihydropapaverin*, das durch Krystallisation des Chlorhydrats isoliert wird; $C_{20}H_{23}O_4N$ (VI.) bildet farblose Nadeln mit $3H_2O$, die bei 65° sintern u. bei 201—202° schm., wenn man die wss. Lsg. des Salzes mit NH_3 versetzt, oder wasserfreie Prismen aus A. oder Xylol, F. 201—202° (korr.). $C_{20}H_{23}O_4N \cdot HCl$ krystallisiert mit 5 oder $8H_2O$ aus W. und zers. sich bei ca. 325° (korr.). — Pikrat, gelbe Nadeln, die bei 270° dunkel werden u. sich bei 285° (korr.) zers. — *N-Benzoyl-1,2-dihydropapaverin*, $C_{27}H_{29}O_5N$, farblose Prismen aus A., F. 234—235° (korr.), swl. in W., Ä., wl. in A., Aceton, ll. in Chlf.; ist gegen Brom oder H_2SO_4 und MnO_2 sehr beständig. — *1,2-Dihydropapaverolin*, $C_{16}H_{15}O_4N$, ist mit dem Tetrahydropapaverolin von GOLDSCHMIEDT identisch; sein Chlorhydrat wurde durch 3-stünd. Erhitzen von 3 g *1,2-Dihydropapaverin* *chlorhydrat* (mit $8H_2O$) mit 30 ccm konz. HCl auf 170 bis 175° erhalten; $C_{16}H_{15}O_4N \cdot HCl$ fast farblose Nadeln mit $\frac{1}{2}H_2O$ aus W., zers. sich bei 296° (korr.), ll. in W., reduziert k. ammoniakalische Ag-Lsg., aber nicht sd. FEHLINGSche Lsg.; gibt mit $FeCl_3$ Grünfärbung; Alkalien rufen einen weißen Nd. hervor, der sich mit gelblichgrüner Farbe im Überschuß löst; die alkal. Lsg. wird an der Luft sehr schnell schwarz. (Journ. Chem. Soc. London 95. 1610—23. Oktober. Dartford. Kent. The Wellcome Chemical Works.)

FRANZ.

Physiologische Chemie.

Ludwig Pincussohn, *Physiologische Chemie*. Bericht über die Fortschritte in der Zeit von Ende 1908 bis März 1909. (Fortschr. der Chemie, Physik. u. phys. Chemie I. 192—99. 1/7.)
BLOCH.

Heinrich Walbaum, *Das Vorkommen von Anisalkohol und Anisaldehyd in den Früchten der Tahitivanille*. Um die in der Tahitivanille enthaltenen Aromastoffe kennen zu lernen, bereitete sich Vf. einen äth. Auszug aus dieser Vanille u. gewann aus diesem, nach Entfernung des Vanillins u. anderer Verbb. mittels NaOH, durch Dest. mit Wasserdampf ein hellbraunes, angenehm und charakteristisch riechendes Öl. In diesem Vanilleöl ließ sich neben *Anisalkohol* (Phenylurethan F. 93°) etwas *Anisaldehyd* durch das Semicarbazon, F. 204°, sowie durch Oxydation zu Anissäure nachweisen; Piperonal wurde dagegen nicht gefunden. In dem alkal. Auszuge des äth. Vanilleextraktes war Anissäure enthalten.

Ob Anisalkohol und Anisaldehyd auch Bestandteile der wertvolleren Bourbonvanille sind, hat sich bisher noch nicht feststellen lassen; die Unters. wird jedoch mit größeren Materialmengen fortgesetzt. (WALLACH-Festschrift 649—53; Bericht von SCHIMMEL & Co. 1909. 140—41. Oktober. Miltitz b. Leipzig. Lab. von SCHIMMEL & Co.)
HELLE.

Theodore Whittelsey, *Guayulekautschuk*. I. Beschreibung der Stammpflanze (*Parthenium argentatum*) und der Gewinnungsmethoden des Guayulekautschuks. II. Verteilung des Kautschuks in verschiedenen Teilen der Pflanze. Nach Extraktion der betreffenden Pflanzenteile mit W. u. A. konnte Vf. durch CS₂ an reinem Kautschuk isolieren: aus der Rinde des Stammes 21,4%, aus der Wurzelrinde 19,5%, aus den Zweigen und Blättern 9,7%, aus dem Holz des Stammes 0,0%, aus dem Wurzelholze 2,0%. Der Prozentgehalt an reinem Kautschuk im ganzen Stamm beträgt 9,9%, in der ganzen Wurzel 7,8%, in den Zweigen und Blättern 9,7%, in der ganzen Pflanze 9,5%, bezogen auf vollkommen trockenes Material. Der Anteil der Rinde am Gesamtgewicht betrug bei zwei 235, bezw. 152 g schweren Pflanzen 54,6, bezw. 57,8%. Wenn die mechanischen Schwierigkeiten überwunden werden könnten, die einer wirksamen Entrindung entgegenstehen, würde das bei der Gewinnung des Kautschuks zu bearbeitende Material auf die Hälfte herabgesetzt werden können, ohne daß die Ausbeute an Kautschuk verringert werden würde. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. I. 245—47. 247—49. April. Evanston, Ill., Northwestern Univ.)
ALEXANDER.

Chas. E. Swett, *Extraktivstoffe aus Guayule (Parthenium argentatum)*. In einer Probe von Guayuleholz fand Vf. 4,5% W., 3,56% Asche (davon 61% CaCO₃), 9,57% in Aceton l. Substanzen (3% Fett- u. Harzsäuren), 2,2% unverseifbare Substanz), 5,04% Kautschuk und 6,1% wasserlösliche Substanzen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. I. 315—16. Mai)
ALEXANDER.

J. Schindelmeiser, *Enzyme im Mutterkorn*. Verss. ergaben, daß im Mutterkorn Enzyme vorkommen, welche diastatische u. fettspaltende Wrkg. besitzen. Die Enzyme verlieren beim längeren Stehen des Mutterkorns u. beim Trocknen ihre Wrkg. Auf folgende Weise wurde ein Enzym gewonnen: Das frische, grobgemahlene Mutterkorn wurde mit W. zu einem dünnen Brei angerührt, mit Toluol Chlf. 6 Std. geschüttelt, darauf der was. Auszug abgesaugt und mit dem dreifachen Volumen 90%ig. A. versetzt und der Nd. gesammelt und stark gepreßt. Es hinterblieb eine

graue, feuchte, aschehaltige M., die mit 90%_{ig.} A. gründlich gewaschen wurde. Mit dieser Substanz wurden zwei Reihen von Verss. angestellt, einmal wurde sie in W. gel. und $\frac{1}{2}$ Stde. gekocht, sie verlor ihre Wrkg. auf Stärke ganz. Bei den anderen Verss. wurden 5 g der M. in W. suspendiert, mit 200 g einer 1%_{ig.} Stärke-lsg. gemischt, Toluol-Chlf. zugefügt u. 6 Tage bei 35° stehen gelassen, dann einige Minuten gekocht u. filtriert. Diese zuckerhaltige Lsg. wurde auf dem Wasserbade eingedampft, mit 70%_{ig.} A. ausgekocht und durch Methylalkohol aus der eingedampften alkoh. Lsg. ein Teil zur Krystallisation gebracht; er war optisch-rechtsaktiv $[\alpha]_D = 58,66^\circ$ in 25%_{ig.} wss. Lsg. Die Lsg. war vordem aufgeköcht worden und 24 Stdn. stehen gelassen. Bei einem anderen Vers. unter gleichen Bedingungen, aber nach 10-tägigem Stehen, war $[\alpha]_D = +52,38^\circ$, bei einem 3. nach 3-tägigem Stehen $[\alpha]_D = +72,53^\circ$. Durch Herst. von Derivaten wurde nun festgestellt, daß der in A. l. Zucker ein Gemisch von Glucose und Maltose ist. Der in A. l. Teil schwankt zwischen 60—70%, für den in A. unl. Anteil wurden 10—20% Dextrin gefunden. — Um die fettspaltende Wrkg. nachzuprüfen, wurde einmal mit durch leichtsiedendem PAe. entfettetem Mutterkornpulver Olivenöl, ein anderes Mal das Öl mit unentfettetem Pulver behandelt; es ergab sich, daß bei dem entfetteten Mutterkorn fast gar keine Fettsäureabspaltung eintrat, auch war sie bei dem unentfetteten nicht bedeutend. Das fettspaltende Enzym muß sich in gewisser Beziehung zum Fette des Mutterkorns befinden; es ist entweder in dem Öl gel. oder steht mit ihm in chemischer Bindung. (Apoth.-Ztg. 24. 837—38. 6/11. Dorpat.)

HEIDUSCHKA.

Trumpp, Viscosität, Hämoglobin- und Eiweißgehalt des kindlichen Blutes. Mittels des Viscosimeters von W. HESS, das die Durchflußvolumina von Blut im Vergleich zum destillierten W. feststellt, wurden bei gesunden Säuglingen Werte zwischen 3,2 und 3,6, bei gesunden älteren Kindern zwischen dem 7. u. 13. Jahre Werte zwischen 3,75 und 4,1 gefunden; der mittlere Wert bei Erwachsenen liegt nach HESS und anderen bei 4,5. Die Zahl 12 fand sich bei einem zyanotischen Neugeborenen, 2,1 bei einem Falle von Anaemia splenica. — Nach Vf. mißt man mittels der Viscosität des unveränderten Blutes nicht anderes als den Gehalt des Plasmas an viscösen Stoffen, und zwar an Kolloiden, denn die Krystalloide haben an sich nachweislich so gut wie keinen Einfluß auf die Viscosität. Das defibrierte Blut war unter 6 Fällen 4-mal nur um 5% weniger viscös als das Gesamtblut; Blutfett und ausgewaschene Stromata ergaben sehr geringe Werte, die Viscosität des Serums betrug 40—50%, diejenige der mit isotonischen NaCl-Lsg. ausgewaschenen Erythrocyten dagegen 60—70% der Viscosität des Gesamtblutes. Die Viscosimetrie ermöglicht eine annähernde Schätzung des Wassergehaltes des Blutes, und bei Verwendung von hämolysiertem Blut scheint auch eine Schätzung des Eiweißgehaltes des Blutes möglich zu sein. Das Gleiche gilt für den Gehalt an CO_2 . Der Viscositätswert des hämolysierten Blutes übersteigt nämlich denjenigen des nicht hämolysierten Blutes um so weniger, je mehr das Blut vorher carbonisiert war. Der CO_2 -Gehalt des Blutes würde so aus der Differenz der Viscosität vor u. nach der Hämolysierung zu erschließen sein. Der Übertritt von Eiweißkörpern aus den Blutzellen ins Plasma nimmt nach Verss. in vitro mit Länge u. Intensität der CO_2 -Wrkg. zu und steht sowohl in Beziehung zu der eintretenden, isochron fortschreitenden Hämolysen. (Münch. med. Wchschr. 58. 2145—47. 19/10. München. Univ. Kinderklinik.)

PROSKAUER.

G. Quagliariello, Änderungen der physikalisch-chemischen Eigenschaften des Blutserums durch Erwärmen auf 55—60°. Der Vf. beobachtet an Ochsen- und Hundeblutserum folgende Veränderungen beim Erwärmen: Unterwirft man das Serum nach dem Erwärmen der Dialyse, so scheiden sich die Globuline später aus

als bei nicht erwärmtem Serum, und zwar umso später, je länger die Erwärmung dauert. Die Eiweiße des erwärmten und dialysierten Serums verhalten sich den üblichen Rk. gegenüber wie stark alkal. Eiweißarten. Das elektrische Leitvermögen unterscheidet sich nach tagelangem Erwärmen nicht wesentlich von dem des gewöhnlichen Serums. Dagegen wird die Viscosität durch das Erwärmen erhöht, und zwar umso mehr, je länger erwärmt wird. Erwärmt man das Serum 12 Tage auf 55—60°, so erstarrt das Serum beim Abkühlen von selbst. Die thermische Koagulationsgeschwindigkeit des erwärmten Serums ist erheblich niedriger als die des gewöhnlichen.

Alle diese Tatsachen weisen darauf hin, daß sich durch die Wrkg. der Wärme die Proteine des Serums in Alkaliproteine verwandeln, weil CO₂ durch die Erwärmung verloren geht u. das von vornherein anwesende Alkali mehr zur Geltung kommt. Die Einw. des Alkalis genügt, um die Viscosität zu erhöhen und die Toxität aufzuheben. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 18. II. 217—22. [3/10.]* Neapel. Inst. f. exp. Physiol. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

Kurt Meyer, *Über die Natur des Serumantitrypsins*. Die gegen die Antikörpernatur des Serumantitrypsins geltend gemachten Gründe sind nicht stichhaltig. Die Schnelligkeit der Antitrypsinbildung findet in anderen Vorgängen der Immunitätslehre ihr Analogon und wird verständlich, wenn man sie als einen durch ständig im Stoffwechsel erfolgende antigene Reize aktiv gehaltenen Immunisierungsvorgang auffaßt.

Ein Unterschied zwischen dem Antitrypsin des Normalserums u. dem immunisatorisch erzeugten ist bisher nicht nachgewiesen. Die B. von Antikörpern gegen körpereigene Stoffe ist durch neuere Unterss. festgestellt; die Verminderung der antitryptischen Serumwrkg. durch Extraktion mit Ä. kann wegen der Labilität des Antitrypsins als eine Schädigung des letzteren gedeutet werden, ein Übergang des hemmenden Körpers in den Extrakt ist nicht festzustellen. — Die Hemmungswrkg. der Lipide auf die Trypsinverdauung zeigt wesentliche Unterschiede von der Hemmung durch Antitrypsin. Abgesehen von der quantitativ bedeutend schwächeren Wrkg. bildet die absolute Thermostabilität der Lipidhemmung einen entsprechenden Unterschied. Die Unabhängigkeit der antitryptischen Serumwrkg. von den Lipiden wird durch die geringe Hemmungswrkg. lipidreicher Sera (Tabes, Paralyse, Lues, Diabetes) bewiesen. Gegen die Auffassung der antitryptischen Hemmungskörper als Zellzerfallsprodd. spricht die Schnelligkeit ihres Auftretens im Beginn akuter Infektionskrankheiten. (Berl. klin. Wechschr. 46. 1890—92. 18/10. Stettin. Sero-bakter. Lab. d. Stadtkrankenhauses.) PROSKAUER.

L. Launoy, *Über die antitryptische Wirkung des Blutserums bei Hunden mit Lymphosarkomen*. Bei 4 Hunden mit verschieden stark entwickelten Lymphosarkomen zeigte sich gegenüber Gelatine u. geronnenem Ovalbumin keine Zunahme der antiproteolytischen Eigenschaften des Blutserums. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 30. 393—97. 1/11.) GUGGENHEIM.

J. Morgenroth und P. Schäfer, *Zur Kenntnis der hämolytischen Organextrakte*. Es ist möglich, künstlich Suspensionen herzustellen, welche weitgehende Analogien mit den hämolytischen Organextrakten zeigen, und in welchen das hämolytische Agens eine Seife ist, womit nicht etwa behauptet werden soll, daß für die Hämolyse durch Organextrakte nichts anderes als Seifen in Betracht kommen können. Seifen-hämolyse kann in derselben Form auftreten, wie man sie bisher nur bei der Hämolyse durch die Organextrakte kennen gelernt hat. In den hämolytischen Organextrakten kann auch ein Seifengemenge vorliegen, in dem wl. Seifen die l.

Seifen gebunden halten; die gesamten Seifen können wieder in andersartigen, unl. Bestandteilen der Suspensionen festgehalten werden. (Biochem. Ztschr. 21. 305 bis 320. 9/10. [19/7.] Berlin. Bakteriolog. Abt. des Patholog. Inst. der Univ.)

PROSKAUER.

L. M. Tolman, *Untersuchung der Fettsäuren aus Fischölen*. Die Analysen verschiedener Fischöle und der Öle fischfressender Warmblüter ergaben folgende Zahlen:

	D. 16,5	Refrak- tionsindex	Jodzahl	Hexa- bromid %	Ver- seifungs- zahl	Feste Säuren %	Freie Säuren %	Unver- seifbare Verb. %
Stockfisch	0,9265	1,4810	165,7	46,6	178,1	5,70	0,47	—
Stockfisch	0,9274	1,4805	168,0	34,0	188,6	15,55	0,28	0,91
Pollak	0,9245	1,4795	150,9	42,7	—	15,99	0,95	—
Rotauge	0,9254	1,4812	158,2	30,3	178,1	13,58	0,56	0,76
Leng	0,9224	1,4784	143,4	30,2	183,1	14,42	0,91	—
Seehund	0,9220	1,4786	153,3	37,2	180,3	18,52	0,65	3,20
Forelle	0,9275	1,4801	154,8	35,1	189,4	7,01	1,69	—
Robbe	0,9246	1,4776	143,8	19,5	191,1	9,96	0,64	0,13

Danach zeigen die Öle keine sehr großen Unterschiede. Für die Best. der Hexabromide, oder richtiger gesagt, der *Bromfällung*, gibt Vf. eine zufriedenstellende und leicht auszuführende Methode. Aus der Oxydation der Fettsäuren der Fischöle durch Permanganat, konnte kein Aufschluß über die Natur der SS. erhalten werden, da dieselben so leicht u. vollständig oxydiert werden, daß keine Oxyssäuren entstehen. Die *ungesättigten Säuren der Fischöle* gehören einer Reihe an, die von allen bisher aus Vegetabilien u. Landtieren gewonnenen Fettsäuren weit abweicht. Die untersuchten Fisch- und Specköle zeigten in der Zus. der ungesättigten Fettsäuren und der vorhandenen gemischten Glyceride eine bemerkenswerte Gleichheit. Das Öl fischfressender Tiere ähnelt dem der Fische in bezug auf die Zus. der ungesättigten Fettsäuren u. der gemischten Glyceride. Auch die Öle von Süßwasserfischen, die von ganz anderer Nahrung leben, wie das der Forelle, ähneln denen der Seefische. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 1. 340—45. Juni. [2/4.] Bureau of Chem. Department of Agriculture.)

POBNER.

Franz Czekkel, *Proteolytische Fermente in den Säuglingsfaeces*. Zum Nachweise der Fermente verfährt Vf. nach der Methode von MÜLLER und JOCHMANN (Münch. med. Wchschr. 53. 1393. 1507; C. 1906. II. 807. 808). Die Faeces werden mit einer wss. Glycerinlg. verrieben, neutralisiert und die Serumplatten mit dem event. filtrierten Extrakt beschickt. Die Verdauung erfolgt bei 55—60°. Bei der vom Vf. befolgten Versuchsanordnung spielte, wie direkte Kontrollen zeigten, die Bakterienwrkg. bei der Dellenbildung auf den Platten keine Rolle. In 5 Fällen mit stark schleimig-eitrigen Stühlen wurden die eiweißspaltenden Verdauungsenzyme mittels des antitryptisch wirkenden Kaltblüterserums ausgeschlossen. In 4 Fällen blieb hierauf die Proteolyse aus, in einem nicht, so daß in diesem letzteren auch die Leukocytenfermente, wohl neben den Verdauungsenzymen, zur Wrkg. gelangten. Im Einklang mit den bisherigen Unterss. bewiesen auch die Verss. des Vfs., daß die Faeces der Säuglinge immer proteolytisch wirken. Das Meconium war in allen untersuchten Fällen verdauungskräftig. (Berl. klin. Wchschr. 46. 1879—80. 18/10. Budapest.)

PROSKAUER.

A. Calmette, *Über den Mechanismus der Neutralisation des Cobragiftes durch sein Antitoxin*. Das Antitoxin des Cobragiftes wird nach 10 Min. langem Erhitzen

über 68° unwirksam, wogegen es in Mischung mit Gift erst bei 75° zerstört wird. Diese Mischung enthält eine Verb. von Gift und Antitoxin, aus der durch Zusatz von HCl das Gift wieder in Freiheit gesetzt, das Antitoxin aber gebunden wird. Gift und Antitoxin unterscheiden sich durch ihr Verhalten zu 50–80%ig. A., worin letzteres unl., ersteres l. ist. Durch Behandlung mit S. und darauf mit A. lassen sich in einem neutralen Gemisch von Toxin u. Antitoxin beide Stoffe voneinander trennen. In einem Gemisch von Gift und Antikörper wird durch Neutralisieren ein Nd. erzeugt, der durch Trypsinverdauung schwach toxische Eigenschaften annimmt. Wenn man nach der Verdauung S. zusetzt und 1 Stde. auf 72° erwärmt, so erhält man das freie Toxin; eine Trennung beider Körper gelang dem Vf. selbst aus einem über 2 Monate alten Gemische. (Journ. of Medic. Res. 21. 47–49. Lille. Sep. v. Vf.)

PROSKAUER.

G. Quagliariello, Physikalisch-chemische Untersuchungen über die Linse.

X. Einfluß von Salzsäure und Natronlauge auf die Koagulationsgeschwindigkeit der Linse. Vgl. BOTTAZZI, SCALINCI, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 18. I. 379; C. 1909. I. 2002. Der Einfluß von Elektrolyten auf die Koagulationsgeschwindigkeit organisierter Kolloide ist noch kaum untersucht. Der Vf. mißt die Zeit, die — mit oder ohne Zusätze — verstreicht, bis eine frische Schaflinse bei 65° vollständig opak wird. — Bei Verss. in 0,9%ig. NaCl-Lsg. zeigt sich, daß die Koagulationsgeschwindigkeit mit steigendem Gewicht der Linse abnimmt, u. zwar ist die zur völligen Koagulation nötige Zeit der Oberfläche der — als Kugel angesehenen — Linse proportional. Bei weiteren Verss. werden zu einer physiologischen NaCl-Lsg. verschiedene Mengen NaOH-Lsg. gegeben, so daß die Konzentration des NaOH zwischen 0,1 u. 0,001 n. liegt. Auch hier ist die Koagulationszeit der Linsenoberfläche stets streng proportional. Mit steigender NaOH-Konzentration nimmt die Koagulationsgeschwindigkeit regelmäßig ab; die Kurve, die den Zusammenhang beider Variablen darstellt, ist etwa eine logarithmische. In konzentrierteren NaOH-Lsgg. müßte praktisch keine Koagulation mehr eintreten; doch läßt sich mit ihnen nicht arbeiten, da die Linsenkapsel reißt. — Der Zusammenhang zwischen der Gesamtkonzentration der Lsgg. u. der Wasseraufnahme ist sehr kompliziert. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 18. II. 288–94. [17/10.*] Neapel. Lab. f. experim. Physiol. Univ.)

W. A. ROTH-Greifswald.

Fr Kutscher, Notiz zu der Arbeit der Herren U. Suzuki und K. Yoshimura: „Über die Extraktivstoffe des Fischfleisches“. Zusammenstellung der Eigenschaften von Betain, der Base $C_6H_{11}NO_2$ von SUZUKI u. YOSHIMURA u. von δ -Aminovaleriansäure, aus der hervorgeht, daß die bei diesen beiden Autoren für δ -Aminovaleriansäure angesprochene Base Betain ist. Des weiteren werden Prioritätsansprüche für die Auffindung von Arginin, Lysin, Leucin in Extrakten von See- und Landtieren erhoben. (Ztschr. f. physiol. Ch. 63. 104–5. 5/11. [8/10.]

BRAHM.

E. Choay, Über die Extrakte autolytischer Organe (vgl. Journ. Pharm. et Chim. [6] 28. 56–69; C. 1908. II. 810). Der Einfluß der Autolyse auf die Aktivität der Pankreasfermente wird festgestellt durch Messung der proteolytischen, amylytischen und lipolytischen Eigenschaften des unter verschiedenen Bedingungen erhaltenen Trockenrückstandes eines zerriebenen Pankreas. Der Pankreasbrei wurde entweder sofort eingedampft (I.), oder nach 18stdg. Aufbewahrung im Vakuum bei 25° (II.), oder nach 18stdg. Aufbewahrung bei 25° an der Luft (III.), oder bei 0° an der Luft (IV.), oder nach 42stdg. Aufbewahrung an der Luft bei 3°. Der Einfluß der Autolyse ist unter den gewählten Bedingungen unmerklich bei den amylytischen und lipolytischen Fermenten u. zeigt sich in einer Erhöhung der proteolytischen Fähigkeit

und einer daraus resultierenden Zunahme der l. Bestandteile, die gering ist beim Fibrin, deutlicher beim Casein und am sichtbarsten beim Gluten.

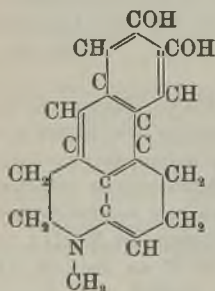
Experimentelles. Die lipolytische Fähigkeit der Extrakte wurde gemessen durch die an Monobutyryn bei 36° bewirkte Verseifung, die amylolytische durch die bei 45° sich vollziehende Verzuckerung von Stärkemehl und die peptolytische durch Feststellung des optischen Drehungsvermögens der Eiweiß- (Fibrin-, Casein-, Gluten-)Lsg. u. durch Best. des Gew. der gel. Bestandteile. Wo die Abweichungen der spezifischen Drehung zu gering sind, empfiehlt Vf. Zugabe von Formol zur Verdauungsfähigkeit. Hierdurch werden die Aminogruppen der abgespaltenen Aminosäuren nach Art der SCHIFFSchen Basen gebunden u. die Aminosäuren werden titrierbar. Der Säuregrad ist ein Maß für die erfolgte Spaltung. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 30. 398—404. 1/10.)

GUGGENHEIM.

Erich Harnack und H. Hildebrandt, Über verschiedene Wirksamkeit von Apomorphinpräparaten und über das pharmakologische Verhalten von Apomorphinderivaten (Euporphin etc.). Vf. haben mit verschiedenen Apomorphinpräparaten Verss. an Fröschen etc. angestellt. Das heutige Apomorphin wird, wenn seine Lsg. unmittelbar in den lebenden Muskel des Frosches oder in dessen nächste Nähe gebracht wird, augenscheinlich sehr rasch entgiftet, so daß außer einer örtlich ganz beschränkten Affektion des betreffenden Muskels im übrigen jede Wirkung ausbleibt, was nach früheren Beobachtungen von HARNACK (vgl. Arch. f. exp. Pathol. und Pharmak. 2. 254; 3. 64) bei dem damaligen Präparat keineswegs der Fall war; jetzt erhielten Vf. eine Wirkung nur dann, wenn sie entweder in den Kehlymphsack die Lsg. brachten oder den ganzen Frosch in eine Lsg. von 30—50 mg des Apomorphinsalzes setzten, so daß die Aufnahme von der gesamten Haut aus erfolgte (vgl. auch RIEDEE, S. 922). Aus den Verss., deren Einzelheiten aus dem Original zu ersehen sind, ergibt sich, daß es zweifellos mehrere Apomorphine gibt, die einander chemisch zwar sehr nahe verwandt, sich aber doch auf einem vorläufig nicht näher festzustellenden Punkt unterscheiden müssen, da beträchtliche Differenzen quantitativer Art in der Wirkung bei Fröschen vorhanden sind. Die neueren Präparate, die an Reinheit nichts zu wünschen übrig lassen, sind schwächer wirksam, als die bei den alten Verss. angewandten; augenscheinlich sind sie auch dem Froschmuskel gegenüber leichter zerstörbar, und bei *Rana temporaria* wirksamer, als bei *Rana esculenta*. Ein amorphes Prod. wirkte weniger stark, als ein kristallisiertes. Qualitativ sind die lähmenden Wrkkg. auf das zentrale Nervensystem wie auf den quergestreiften Muskel selbst die gleichen. Bei den amorphen Apomorphinpräparaten scheinen auch bedeutende qualitative Unterschiede in der Wrkkg. auf Warmblüter vorhanden zu sein. — Aus einer eingehenden Diskussion

über die Konstitution des Apomorphins sei mitgeteilt, daß Vf. nebenstehende Formel der von PSCHORR (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1987; C. 1907. II. 155) angenommen vorziehen. — Es wäre denkbar, daß neben dem Hauptprod., für das BERGELL u. PSCHORR die beiden Phenolhydroxyle in der o-Stellung annehmen, auch solche in der m- und p-Stellung entständen, was schon genügen könnte, um die Eigenschaften und die Wrkkg. auf irgend einem Punkt etwas zu modifizieren.

Das von BERGELL und PSCHORR dargestellte *Dibenzoylapomorphin*, das die beiden dem Apomorphin eigenen Hydroxyle nicht mehr intakt enthält, wirkt gar nicht emetisch und besitzt überhaupt keine ausgesprochenen Wrkkg.



Daß aber andererseits nicht jedes Apomorphinderivat emetisch wirken muß, wenn es die beiden Hydroxyle als solche noch enthält, zeigt das Verhalten des *Apomorphinmethylobromids* (*Euporphins*); als Ammonbase besitzt es die für letztere typische Curarewrkg., während es entweder gar nicht oder nur überaus schwach emetisch wirkt; auch die zentral erregenden Wrkgg. des Apomorphins beim Kaninchen kommen der Ammonbase nicht zu. Kombiniert man die Ammonbase mit dem Apomorphin, und zwar ein jedes in an sich fast unwirksamer Dosis, so resultiert eine beträchtliche Steigerung der allgemein lähmenden Wrkg. am Frosch. Das käufliche Euporphin ist mit Apomorphin etwa bis zu 8% verunreinigt und wirkt daher in entsprechenden Gaben emetisch. Daß es für die expektorierende Wrkg. am Krankenbett vor dem Apomorphin Vorzüge besitzt, ist vorläufig nicht mit Bestimmtheit zu behaupten. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 61. 343—62. 2/11. [Juli.] Halle a. S. Pharmakol. Inst.) BUSCH.

C. Fleig, *Wirkung der radioaktiven Mineralwässer und der künstlich radioaktivierten Seras auf überlebende Organe oder isolierte Zellelemente (glatte und gestreifte Muskeln, rote Blutkörperchen, Spermatozoiden)*. Drei Versuchsserien beweisen die *Unschädlichkeit radioaktiver Lsgg.* (1—500 γ RaBr, pro l) 1. für die Kontraktionsfähigkeit überlebender Organe (Dünndarm und Ösophag des Kaninchens, Froschherz), 2. für Blutkörperchensuspensionen, die nachher wieder injiziert wurden, und 3. für die Bewegungsfähigkeit von Spermatozoiden. Auch die durch eine Radiumröhre (Aktivität 1500000), induzierte Radioaktivität bewirkt erst nach 3—4tägigem Kontakt eine merkliche Schädigung. (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 691—93. [26/10.*].) GUGGENHEIM.

Gärungschemie und Bakteriologie.

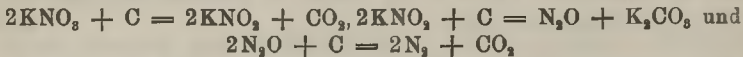
M. W. Beijerinck und D. C. J. Minkman, *Bildung und Verbrauch von Stickoxydul durch Bakterien*. Abgesehen von der Chemosynthese mit Schwefel und Nitraten als Grundlage, kommt *Denitrifikation* mit alleiniger N-Bildung, also ohne N_2O , als selbständiger, jedoch vorübergehender, bei der Überimpfung mißlingender Prozeß nur vor unter dem Einfluß anaerober Granulobakterarten in Gärungen mit Kohlenhydraten als C-Quelle. Dabei entwickelt sich zugleich H_2 und findet NH_3 -Bildung aus einem Teile des Nitrates statt. Im übrigen liefern die denitrifizierenden Mikroben bei allen anderen untersuchten Kulturbedingungen N_2O neben freiem N, wenn auch in stark wechselnden Verhältnissen. Bouillon mit 5—12% Nitraten gibt bei 20—27° und mit Erde als Infektionsmaterial einen Gasstrom mit mehr als 80% N_2O , so daß ein glühender Span sich darin entzündet; bei geringerem Nitratgehalt entsteht relativ weniger N_2O u. mehr freier N. Hauptsächlich ist dabei der polymorphe Sporenbildner *Bacillus nitroxus* mit seinen Unterarten tätig. Auch im Boden dürfte der *Bac. nitroxus* der Hauptdenitrifikator sein. Der *Bac. pyocyaneus* in Bouillon mit 1% Nitrat erzeugt bei 37° ein Gärungsgas mit 65—72% N_2O ; nach GAYON u. DUPETIT soll auch ihr Mikrobe a (wohl *Bac. pyocyaneus*) in Ammoniumcitrat-Asparagin-Nitratlsg. N_2O erzeugen. *Bac. Stutzeri* als Reinkultur liefert bei 37° in 1% NH_4NO_3 enthaltender Bouillon ein Gärungsgas mit 10% N_2O u. bei Verwendung von 2% NH_4NO_3 ein solches mit 20% N_2O . Der von den Vf. aus 1% Seignettesalz, 1% KNO_3 isolierte *Micrococcus denitrificans* erzeugte in Bouillon mit 1% NH_4NO_3 Gas mit 20% N_2O u. 42% N.

Denitrifikation durch Sporenbildner ist in Rohkulturen intensiver, wie in Reinkulturen. Die denitrifizierenden Bakterien insbesondere zerlegen bei günstigen Ernährungsbedingungen das N_2O sehr leicht, wobei N entwickelt u. O zu CO_2 wird.

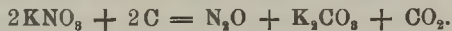
Bac. Stutzeri besitzt z. B. diese Fähigkeit in hohem Maße, was die Hauptursache der geringen N_2O -Bildung durch diese Bakterienart ist und zugleich das gute Anhängungsverf. dafür erklärt, wenn anstatt Nitrat N_2O verwendet wird. N_2O kann für einige Bakterien, darunter ein Spirillum, als O-Quelle dienen u. verhindert das Wachstum von Azotobakter. — Es gibt Bakterien, welche Nitrate nicht direkt reduzieren, wohl aber das durch andere Bakterien gebildete N_2O . Die bisherige Theorie des Denitrifikationsvorganges, wonach KNO_3 nach den Gleichungen:



reduziert wird, muß durch folgende, innerlich wahrscheinlichere ersetzt werden, nämlich:



und zu gleicher Zeit mit folgendem Vorgange ergänzt werden:



Zu den bekannten Chemosynthesen konnte als neue hinzugefügt werden die Zerlegung von Kohlensäure durch einen Mikroorganismus, welcher seine Energie erhält, indem aus H und N_2O bei Ggw. von NH_4Cl u. $NaHCO_3$ W. gebildet wird. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 25. 30—63. 9/11. [Sept.] Delft.)

PROSKAUER.

M. Munier, Frédéric Seiler und Louis Roux, Über die desinfizierende Wirkung des Weines und alkoholischer Getränke. Eine Reihe von Unterss. hat folgendes ergeben: 1. Das Hinzugeben von 50% Wein zu einem Trinkwasser vermindert immer stark die Zahl der keimfähigen Bacillen, welche in dem W. enthalten sind. 2. Die Verminderung wird durch alle Weine hervorgebracht, u. zwar durch weißen Wein stärker als durch roten. Die augenblickliche mittlere Verminderung der Anzahl der Keime ist bei Weißweinen 88,8%, bei Rotweinen 73,9%. 3. Die Verminderung der Zahl der Keime ist eine augenblickliche, sie nimmt indessen noch während 2 bis 3 Stdn. zu u. erreicht dann ihr Maximum, das durchschnittlich ca. 96,37% beträgt. (Schweiz. Wechschr. f. Chem. u. Pharm. 47. 649—53. 16/10.; 683—87. 30/10. Lab. canton. de Chimie et bactériologie.)

HEIDUSCHKA.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

C. J. Koning, Abweichungen in der Zusammensetzung der Milch. Es werden die Resultate der bakteriologischen, chemischen und physikalischen Unters. einer größeren Anzahl von Milchmustern mitgeteilt. Aus denselben geht hervor, daß, auch abgesehen von pathologischen Zuständen, je nach Individualität der Kühe u. der ihnen dargereichten Nahrung beträchtliche Schwankungen in den Eigenschaften der Milch auftreten können. (Chemisch Weekblad 6. 855—71. 30/10. Bussum.) HENLE.

A. Kling und Paul Roy, Die Analyse der verdorbenen Milch. (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. 1909. I. 2021.) Nachzutragen ist folgendes. Wenn die Milch in gut verschlossenen Flaschen aufbewahrt worden ist, so bleibt ihr Fettgehalt im allgemeinen konstant, und ihr Gehalt an Gesamt-N unverändert, welcher Art und wie tiefgehend auch die Gärung gewesen ist, welche die Milch durchgemacht hat. Durch die Best. dieser beiden Werte kann man demnach die Wässerung und Entrahmung oder beide Manipulationen gleichzeitig erkennen. Man stellt das Gewicht der Gesamtmilchprobe fest, säuert diese mit Essigsäure an,

erhitzt, filtriert durch eine Filtrierpapierpatrone, welche das Koagulum und Fett zurückhält, und dampft das Filtrat in einem langhalsigen Kolben aus Jenaer Glas im Vakuum ein. Die Patrone samt Inhalt trocknet man bei 110°, erschöpft sie im Soxhletapp. mit Ä., was übrigens viel Zeit in Anspruch nimmt, und bestimmt in üblicher Weise das Fett. Die Patrone bringt man samt Inhalt in den langhalsigen Kolben zu dem Verdampfungsrückstand, zerstört die M. nach dem KJELDAHL'schen Verf. durch H_2SO_4 und Hg, bestimmt in üblicher Weise den Gesamt-N und rechnet diesen unter Benutzung des Faktors 6,39 und der D. 1,033 auf Gesamt-N-Substanz pro 1 Milch um. In den Fällen, wo Vergleichsproben nicht vorhanden sind, hat man als Mittelwerte für den normalen Butter- und Gesamt-N-Gehalt einer guten Milch die Zahlen 40 und 33 anzuwenden. (Ann. des Falsifications 2. 257—63. Juni.) DÜSTERBEHN.

Weigmann, *Das sogenannte Friwiverfahren der Butterbereitung*. Das Verf. beruht auf einer starken Abkühlung und langen Kühllhaltung des Rahms und in einer doppelten Säuerung bei etwas höherer Temp. als üblich. Nähere Einzelheiten sind noch nicht bekannt. Vergleichende Verss. zwischen diesem und dem in der Kieler Versuchsstation üblichen Kühlreifungsverf. unter Benutzung hochpasteurisierten Rahms ergeben, daß das „Friwi“-Verf. entgegen den Angaben der Erfinder zu keinem Mehrertrag, sondern fast stets zu einem geringen Minderertrag geführt hat. Die obengenannten Grundlagen des Verf. sind im übrigen nicht neu, und es liegt kein Grund zu der Annahme vor, daß die nach dem „Friwi“-Verf. bereitete Butter einen höheren Lecithingehalt habe als nach dem üblichen Verf. hergestellte. (Milch-Ztg. 38. 517—19. 30/10. Kiel.) RÜHLE.

N. E. Goldthwaite, *Beitrag zur Chemie und Physik der Fabrikation von Fruchtgelees*. Die Resultate der ziemlich umfangreichen Arbeit können hier nur ganz kurz wiedergegeben werden. Damit ein Fruchtsaft geliert, muß er als wesentliche Bestandteile *Pektin* und Säure enthalten. Wünschenswert ist außerdem die Ggw. von *Rohrzucker*. Ein Übermaß von Zucker bewirkt leicht eine nachträgliche Verschlechterung des Gelees. Der wünschenswerte Betrag der Inversion dieses Rohrzuckers ist noch unbestimmt. Übermäßige Verdünnung des Saftes muß vermieden werden, da sie zur Anwendung eines Übermaßes von Zucker führt u. wahrscheinlich das durch die Verdünnung des Saftes bedingte längere Kochen die Beschaffenheit des Gelees verschlechtert. Für süße Säfte, die beim Erkalten gut gelieren sollen, ist der Kp. 103° und D. 1,28 wesentlich. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 1. 333—40. Juni. [18/2.] Illinois. Univ. Lab. of the Departement of Household-Science.) POSNER.

Medizinische Chemie.

P. Bohrisch, *Über Sauerstoff*. Vf. berichtet über die Darst., Aufbewahrung u. Verabreichung des O in Krankenhäusern, sowie über die Vorsichtsmaßregeln, welche bei der Handhabung der O-Zylinder zu beobachten sind. (Ztschr. f. Krankenanst. 55. Heft 15; Pharm. Zentralhalle 50. 905—10. 4/11.) HEIDUSCHKA.

H. Kühl, *Bacterium Coli als Durchfallerreger*. Aus der Unters. eines Trinkwassers ging hervor, daß das W. durch eine in der Nähe des Brunnens gelegene Dunggrube infiziert war. Hierfür sprachen das V. stark virulenter Colibakterien u. das Auftreten von fauligen Zerss. bedingende Bakterien. Die durch den Genuß des

W. herbeigeführte Darmerkrankung ist mit großer Wahrscheinlichkeit auf Coli und den Fäulnisreger zurückzuführen. (Pharm. Zentralhalle 50. 910—11. 4/11.)

HEIDUSCHKA.

Rudolf v. Hoesslin, *Über die Abhängigkeit der Albuminurie vom Säuregehalt des Urins*. Die Albuminurie und Zylindrurie steht in manchen Fällen in direkter Abhängigkeit von der Acidität des Urins u. verschwindet oder sinkt unter diesen Umständen mit der Aciditätsherabsetzung durch Natronbicarbonat. Bei allen Albuminurien müssen deshalb die Beziehungen der Harnacidität festgestellt u. die erforderlichen Dosen von NaHCO_3 durch quantitative Eiweiß- und Aciditätsbest. ermittelt werden. Als sehr bequeme *Best. des Eiweißgehaltes* empfiehlt Vf. die volumetrische mittels Zentrifuge. 10 ccm Urin werden gekocht, nach Zusatz einiger Tropfen Essigsäure in ein auf 10 ccm geeichtes Zentrifugenröhrchen gebracht, das in $\frac{1}{10}$ ccm eingeteilt ist, so daß jeder Teilstrich $\frac{1}{10}$ ccm entspricht; der unterste Teil des Röhrchens ist so ausgezogen, daß man noch 0,01 ccm abzulesen vermag. Die saure Fl. wird in diesem Rohre zentrifugiert. $\frac{1}{10}$ ccm des Nd. entspricht nach Kontrollvers. ungefähr 0,1% gewichtsanalytisch bestimmtem Eiweiß. Bei größeren Eiweißmengen ist der Harn zu verd. (Münch. med. Wchschr. 56. 1673—75. 17/8. Kuranst. Neuwittelsbach b. München.)

PROSKAUER.

O. Jach, *Über Antitrypsingehalt des Blutserums bei Geisteskranken*. Die Unterss. wurden nach der von FULD angegebenen Methode ausgeführt (Berl. klin. Wchschr. 45. 1673; C. 1908. II. 1624). Bei der Mehrzahl der Geisteskranken findet sich eine Erhöhung des Antitrypsingehaltes des Blutserums, welche bei Paralytikern besonders hoch ist. Die Behandlung mit Arsenophenylglycin scheint auf den Antitrypsingehalt des Blutserums bei Paralytikern in günstigem Sinne einzuwirken. (Münch. med. Wchschr. 56. 2254—56. 2/11. Uchtsprünge. Landesheil- und Pflegeanstalt.)

PROSKAUER.

Ludwig Burkhardt, *Über Chloroform- und Äthernarkose durch intravenöse Injektion*. Es gelingt, Tiere (Kaninchen, Katzen, Hunde) durch *intravenöse Chloroform-NaCl-Infusion* ohne Gefahr oder dauernden Nachteil für den Organismus zu narkotisieren. Das Verf. wurde in 4 Fällen am Menschen angewandt. Am besten eignen sich hierzu 0,98% Chlf. enthaltende NaCl-Lsgg. Die Vorzüge des Injektionsverf. bestehen in einer exakten Dosierbarkeit des Anästhetikums. Der Blutdruck wird bei vorsichtiger Chlf. NaCl-Infusion weniger stark herabgesetzt als bei der Inhalationsnarkose, weil gleichzeitig eine stärkere Füllung der Gefäße durch die injizierte NaCl-Lsg. stattfindet.

Die Ergebnisse der über die Verteilung des Chlf. im Blut angestellten Unterss. stimmen überein mit den von SCHMIEDEBERG (Arch. d. Heilkunde 1867. 273) und POHL (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 28. 239) für die Inhalationsnarkose gefundenen Resultaten. Die Hauptmenge des Chlf. verläßt das Blut sofort wieder durch die Lungen im gasförmigen Zustand und nur ein ganz kleines Quantum bleibt im Körper znrück. Auch bei intravenöser Narkose wird weitaus der größte Teil des Chlfs. an die Blutkörperchen gebunden und nur ein kleiner Teil bleibt im Serum gelöst. Die Konzentration des Chlfs. im arteriellen Blut und im Gehirn ist im Stadium der sogen. Toleranz bei der intravenösen Narkose dieselbe wie bei der Inhalationsmethode.

In analoger Weise gelang an Tieren und Menschen die *Narkose durch intravenöse Infusion vss. Lsgg. von Äther*, denen zur Verhütung von Thrombenbildung Hirudin beigefügt wurde. Am geeignetsten erwiesen sich Lsgg., welche auf 100 ccm physiologischer NaCl-Lsg. 5 ccm Ä. u. 0,04 g Hirudin enthalten. Außer schwacher Hämoglobinurie wurden keine Nachwrkgg. beobachtet. In einigen Fällen wurden *intravenöse Äther-Chloroform-Mischnarkosen* mit Erfolg durchgeführt. Die *intravenöse*

Narkose durch Lsgg. von Paraldehyd tritt langsamer ein als die Ä.- oder Chlf.-Narkose und bedingt Nachwrrggg, die erst nach längerer Zeit verschwinden. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 61. 323—42. 2/11. Würzburg. Pharmakol. Inst. d. Univ.)

GUGGENHEIM.

Pharmazeutische Chemie.

Nene Arzneimittel und pharmazeutische Spezialitäten. *Cucasa*, ein neues Desinfektorium und Schutzmittel für Pflanzen, soll aus molekularen Mengen von Kupfersulfat, gelöschtem Kalk und Rohrzucker bestehen. — *Broval* besteht aus den Bromiden des K, Na und NH_4 und den Fluidextrakten von Baldrian und *Serpentaria*. — *Brovalan* ist ein Mentholvalerianat und Brom enthaltendes Brause-salz. — *Jecovol* ist eine mit Eigelb angefertigte Lebertranemulsion mit 50% Leber-tran. — *Jodarsotropin* sind Tabletten, welche Jod, Arsen und Belladonna enthalten. — *Propyron* ist der Handelsname für Natrium thymicooxybenzoicum. — *Salossit* wird eine organische Verb. von Phosphor mit Ca und Mg genannt. — *Sydrosan* ist ein Gemisch aus Eucalyptusblättern und -blüten, Schwefel, Holzkohle, Melissen- und Eucalyptusöl. — *Tuberkulinpillen* enthalten Alt-Tuberkulin Koch, Chinin und Kreosotcarbonat. — *Dr. Adlers Energal* enthält rund 10% Lecithin, 40% Kohlen-hydrate und 26% N-Substanz (Eiweiß). — *Feolathan* ist Ferroammoniumlactat, eine dunkelbraune, grün fluoreszierende, in W. sl., hygroskopische M., die in Pillenform in den Handel kommt. — *Amenyl* ist das von FREUND und HEIM dar-gestellte Methylhydrastimidchlorhydrat, schwach gelbe Nadeln, F. 227°, l. in w. W., dient gegen Menstruationsstörungen. — *Comain* ist ein neues Jodpräparat gegen Tuberkulose, hergestellt aus Lsgg. von Jodoform und Campher in Sesamöl. — *Neo-pyrin* ist ein Valerylaminoantipyrin, weiße, fast geruchlose, sehr bitter schmeckende Krystalle, F. 203°, swl. in W. Das *Bromvalerylaminoantipyrin* bildet farb- und geruchlose, nur schwach bitter schmeckende Blättchen, F. 206° unter Zers., wl. in k. W., vereinigt sich mit SS. zu gut krystallisierenden Salzen. — *Tuberkulosan* ist ein von BUROW, Halle, hergestelltes Bakterienpräparat gegen Rindertuberkulose. (Pharmaz. Ztg. 54. 839. 23/10. 851. 27/10. 873. 3/11. 909. 17/11.) DÜSTERBEHN.

H. Dichgans, Acetylsalicylsäuretabletten. (Vgl. Pharmaz. Ztg. 54 47; C. 1909. I. 784.) Vf. untersuchte 11 Röhrchen Tabletten à 0,5 g verschiedener Herkunft. Die Dosierung war im allgemeinen gut, dagegen war der F. nur bei 2 Proben normal, während in 9 Fällen eine wesentliche Erniedrigung, sogar in 6 Fällen unter 133° festgestellt wurde. Bei einigen Proben trat mit FeCl_3 -Lsg. eine intensive Violettfärbung auf. Aus diesen Untersuchungsergebnissen muß geschlossen werden, daß entweder zur Herst. von Tabletten weniger reine Acetylsalicylsäure verwandt wird, oder aber daß diese durch ungeeignete Verarbeitung eine Zers. erleidet. — In W. von 20° trat bei 3 Proben der Zerfall ähnlich wie bei Aspirintabletten sehr bald ein. Bei 3 weiteren Proben dauerte der Zerfall 2—4 Min., während 5 Proben nach 24 Stdn. noch nicht zerfallen waren. (Pharmaz. Ztg. 54. 850—51. 27/10. Elberfeld. Städt. Krankenanstalten.)

HEIDUSCHKA.

E. M. Houghton und H. C. Hamilton, Pharmakologische Studie der auf das Herz wirkenden Mittel. Auf Grund ihrer Beobachtungen empfehlen Vf. die Auf-nahme einer pharmakologischen Prüfung der Herzmittel der *Digitalisreihe*. Als Einheit für die Herzmittel eignet sich die 10-fache kleinste, tödliche Gabe für 1 g Frosch bei genau festzuliegenden Bedingungen. In einer Tabelle werden für die wichtigsten Drogen der Digitalisreihe die Normaleinheiten zusammengestellt. (Amer. Journ. Pharm. 81. 461—74. Oktober. [19/8.] Detroit. Lab. von PARKE DAVIS & Co.)

HEIDUSCHKA.

F. Schaefer, *Über Mutterkornpräparate*. Auf folgende Weise erhält man die wirksamen Bestandteile des Mutterkorns nahezu rein: 3 kg Pulv. secal. corn. deoleat. werden mit 7 l. W., in welchem 200 g NaHCO_3 gel. wurden, gemischt, 24 Stdn. stehen gelassen u. mit so viel A. versetzt, bis das Gemisch 40% A. enthält, u. die Pulvermenge hoch überflutet ist. Nach dem Absetzen wird die Fl. abgehoben und zum Rückstand wiederum 40% ig. A. gegeben, u. zwar wird diese Extraktion so lange fortgesetzt, bis ca. 40 kg A. verbraucht worden sind. Das gesammelte Fluidum wird dann bis auf 2 kg abgedampft, mit 1 kg W. verd., mit Essigäther 1 Stde. lang geschüttelt u. 6 Stdn. der Ruhe überlassen. Dieses Ausschütteln wird so lange (einige Tage) wiederholt, bis der Essigäther nicht mehr merklich braun gefärbt ist. Darauf wird der Extrakt einmal mit Ä. ausgeschüttelt u. einige Minuten erwärmt. Dem erkalteten Fluidum wird so viel Glycerin zugesetzt, daß das Gewicht der verbrauchten Menge nicht entfettetes Secale corn. (also 5 kg) resultiert, u. dann wird filtriert. Dieses Präparat hält sich unbegrenzt, besonders wenn auf je 1 kg desselben 1 cem Ä. zugesetzt wird. *Cornutin. ergotic. Bombelon* scheint auf ähnliche Weise gewonnen zu sein, es gleicht dem Produkt des Vfs. in fast allen Stücken. (Pharmaz. Ztg. 54. 850. 27/10. New York.) HEIDUSCHKA.

Chemische Fabrik Helfenberg, A.-G., *Die Haltbarkeit des „Oxygar“*. Angestellte Unterss. ergaben, daß das Oxygar sowohl verschlossen wie angebrochen eine der Natur des Präparates entsprechende, nur beschränkte Haltbarkeit hat, die aber in solchen Grenzen liegt, daß man auch nach einem Zeitraume von mehreren Monaten das Oxygar noch als durchaus zweckentsprechend bezeichnen muß. (Pharmaz. Ztg. 54. 838—39. 23/10.; Pharm. Zentralhalle 50. 896—97.) HEIDUSCHKA.

Mineralogische und geologische Chemie.

Wilhelm Biltz und E. Marcus, *Über das Vorkommen von Kupfer in den Staßfurter Kaliumsalzlagern*. (Vgl. S. 470 u. 1689.) Von den Metallen der Schwefelwasserstoffgruppe konnte in den Proben aus dem BERLEPSCH-Schachte zu Staßfurt mit Sicherheit nur Cu nachgewiesen werden. Zur quantitativen Best. wurde in dem (zweimal gefällten) Sulfidniederschlag das Cu colorimetrisch als Kupferferrocyanid bestimmt (Prüfung und Ausführung der Methode s. im Original). Die Löslichkeit von *Kupfersulfid* in Salzlegg. (mit mehr als 5% NaCl) wächst merklich mit dem Salzgehalt. Mg hindert die Fällung des Cu mit H_2S nicht. — Das Cu ist in den verschiedenen Salzsichten nicht wesentlich differenziert; in 200 g Salz sind durchschnittlich ca. 0,1 mg Cu enthalten, woraus sich für das Meerwasser 17 mg Cu in 1000 l ergeben würde. Eine nähere Beziehung zwischen dem Cu-Gehalt u. der Natur des Salzes ließ sich nicht feststellen. Dagegen fand sich eine sehr starke (rund 10-mal mehr als im Salz) Anhäufung von Cu im Salzion (in geringem Maße auch in den tonig-anhydritischen Schnüren), und zwar in einer weniger angreifbaren Form (ließ sich erst mit Königswasser völlig ausziehen; daher wahrscheinlich sulfidisch). Auch Salzionproben anderer Herkunft enthielten Cu stark angereichert. Unterer Zechstein von Mittelberg bei Koburg enthielt in größerer Menge Al, Fe, Ca, Mg, Zn, ungeordnet Pb, Cu (35 mg in 200 g) Cd, Mn. Man hat überall dort, wo adsorbierendes Material sedimentiert wird, eine Cu-Anhäufung zu erwarten. — Vff. bestimmten weiter quantitativ die *Abhängigkeit der Adsorption von Kupfer durch reinen Salzion*, sowie durch *feuerfesten Ton von der Konzentration der Kupferlösung* (CuSO_4). 10 g Salzion nahmen von 0,0200 g Cu 0,0200, von 1 g 0,0770, von 3 g 0,0858 g auf; 10 g feuerfester Ton von 0,0200 g Cu 0,0120, von 1 g 0,0280, von 3 g 0,0360 g. Die Kurven entsprechen nicht völlig einer gewöhn-

lichen Adsorptionskurve. (Ztschr. f. anorg. Ch. 64. 236—44. 30/10. [30/7.] Claus-
thal i. H. Kgl. Betriebslab.) GROSCHUFF.

H. Arsandaux, Beitrag zur Kenntnis der Laterite. BAUER sprach sich bereits (N. Jahrb. f. Mineral. Festband 1907. 33; C. 1908. I. 932) für die Ggw. wasserhaltiger Tonerdesilicate im Laterit aus (vgl. auch ATTEBERG, S. 652), deren Natur Vf. jetzt zu bestimmen sucht, u. zwar an Lateriten sowohl von primärer, wie von sekundärer Lagerstätte aus dem Sudan und vom Kongo. Zur Unters. gelangten die durch Ausschlämmen erhaltenen außerordentlich feinen, sich seifig anführenden, mechanisch nicht weiter trennbaren, roten, gelbroten oder weißen Pulver. Das Mikroskop zeigt, daß diese Pulver zum größeren Teil aus sehr feinen, doppelt brechenden Lamellen bestehen, welche augenscheinlich auf glimmerartig struierte Mineralien zu beziehen sind, dagegen fehlt sowohl isotropes (gelatinöse Kieselsäure), wie sicher auf Feldspat zurückzuführendes Material. Da die optische Unters. nicht ausreichend war, wurden Analysen, entsprechend denen der Bauxite (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 936. 1115; C. 1909. I. 1941. 2011) durchgeführt, u. zwar wurde das in HCl Lösliche und das darin Unlösliche, aber durch H_2SO_4 vollständig Aufschließbare bestimmt, welch letzteres 68—99% vom Ganzen ausmachte. Die 18 Analysen beziehen sich auf aus Mikrograniten, metamorphen, primären u. graphitischen Schiefen, sowie aus Glimmer, Hornblende u. Graphit führenden Schiefen hervorgegangene Laterite. Da das Analysenmaterial sein W. erst zwischen dunkler und heller Rotglut abgibt, und in bezug auf seinen Gehalt an Titanoxyd, alkal. Erden u. Natron wenig schwankt, dürfte es in der Hauptsache aus Alkalitonerdesilicaten bestehen. Bei den Resultaten der Analysen verhält sich der Gehalt an Alkalien umgekehrt wie der an W., ferner der an Kieselsäure umgekehrt wie der an Tonerde, so daß die ganze Silicatreihe etwa einer solchen von Glimmermineralien entspricht, die von fast normalem Muscovit bis zum Kaolin führt u. die verschiedenen von der Tonerdesilicatsubstanz bei der Lateritisation durchlaufenen Stadien vor Augen führt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 682—85. [26/10.*]) ETZOLD.

P. J. Stroescu, Refraktion der Destillate des rumänischen Petroleums. Angaben über die Refraktionen und Dichten. (Bulet. Societ. de Ştiinţe din Bucureşti 18. 116—26. März-August.) BLOCH.

K. Charitschkow, Über paraffinhaltige Erdöle zu Grosny. Der Paraffingehalt der Naphtha von GROSNY ist verschieden groß. Der Vf. bestimmte sie nach der von SHUKOW u. PANTUCHOW abgeänderten Methode ZALOZIECKIS, befreite aber vor der Beat. die Probe von den Harzprodd. (Asphalt) durch H_2SO_4 und erhielt so ein reines, schwach gelbes Paraffin. Er empfiehlt, bei asphaltreichen Erdölen immer so zu verfahren und die Volumenveränderung zu berücksichtigen. Erdöl von D. 0,906—0,910 mit Fraktionen: bis 110° 12,12%, von 110—150° 0,75%, von 150 bis 273° 22% (D. 0,8048, Flammpunkt 40°) und Residuen 66,25% (D. 0,9246, Flammpunkt 120°). Mit überschüssigem H_2SO_4 verloren die Residuen 36,9%; Paraffingehalt 8,38%, auf Rohnaphtha berechnet 2,35%. Es ist ein Mischöl — Paraffin- oder Naphthenöl. Ein zweites Erdöl dieses Gebietes ist ein echtes Paraffinerdöl, zeigt ein charakteristisch niedriges spez. Gewicht in den Fraktionen; von 100—125° 2% (D. 0,710°), von 125—150° 4,5% (D. 0,740), von 125—270° 23,05% (D. 0,793; Flammpunkt 35°), Residuen 68,35% (D. 0,892; Flammpunkt 132°); sein Paraffingehalt beträgt 18% Weich- u. 10% Hart- und schwer schmelzbares Paraffin. Die hochsiedenden Fraktionen erscheinen als Vaseline und sind stark paraffinhaltig. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 16. 247—48. Oktober.) BLOCH.

C. Coleridge Farr und D. C. H. Florance, *Über den Radiumgehalt einiger vulkanischer Gesteine von den Subantarktischen Inseln Neuseelands*. Nach den Berechnungen RUTHFORDS genügt ein Gehalt von $4,6 \cdot 10^{-14}$ Tln. Radium, um die Wärmeabgabe der Erde zu decken. STRUTT und andere Forscher haben aber gefunden, daß der Ra-Gehalt der meisten Gesteine größer ist, nämlich größer als $1 \cdot 10^{-12}$. Um weiteres Material zur Entscheidung dieser Frage herbeizuschaffen, hat der Vf. einige vulkanische Gesteine von den südlich Neuseelands gelegenen Inseln untersucht. Je 20 g des Minerals wurden mit Natrium-Kaliumcarbonat geschmolzen, mit HCl gel., und nach mehrwöchentlichem Stehen die Emanation vollständig ausgekocht und in ein Elektroskop überführt. In Übereinstimmung mit den anderen Autoren wurde für alle untersuchten Gesteine ein Ra-Gehalt von der Größenordnung 10^{-12} gefunden. Im allgemeinen zeigte sich, daß der Ra-Gehalt ungefähr der Basicität und nicht dem Alter der Gesteine proportional war. (Philos. Magazine [6] 18. 812—16. Nov. [12/5.] CANTERBURY College. New Zealand.)

SACKUR.

Paul Besson, *Über den wahrscheinlichen Einfluß des Mondes auf die atmosphärische Radioaktivität. Meteorologische Folgen*. Aus den Messungen des Vfs., die sich auf die Radioaktivität der Quellen von Uriage-les-Bains beziehen, geht, ebenso wie aus Beobachtungen anderer Forscher, hervor, daß die Radioaktivität je nach dem herrschenden Luftdruck verschieden ist. Eine Zusammenstellung der Versuchsergebnisse zeigt, daß die Radioaktivität mit abnehmendem Luftdruck wächst, wenn das W. zu einer in bezug auf den Meridiandurchgang des Mondes konstanten Zeit entnommen wird. Für einen konstanten Luftdruck ist der Betrag der Radioaktivität ein Maximum, wenn der Mond durch den Meridian geht, ein Minimum dagegen beim Durchgang des Mondes durch den Gegenmeridian. Wenn die Beeinflussung der atmosphärischen Radioaktivität durch die Bewegung des Mondes als sicher erkannt würde, so wäre damit auch ein Einfluß des Mondes auf das Wetter wahrscheinlich gemacht, da durch den wechselnden Emanationsgehalt der Luft eine Änderung der Zahl der Kondensationszentren für den Wasserdampf herbeigeführt wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 595—97. [11/10.*]) BUGGE.

Armand Gautier, *Über die vulkanischen Gase*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 5. 977—86. 20/10.—5/11. — C. 1909. II. 557. 747.) DÜSTERBEHN.

Analytische Chemie.

E. G. Bailey, *Calorimetereichung*. Es hat sich gezeigt, daß die von einer und derselben Substanz in den verschiedenen Laboratorien erhaltenen Verbrennungswärmen außerordentlich stark voneinander abweichen. Da die Best. der Verbrennungswärmen nicht nur von wissenschaftlicher Bedeutung, sondern namentlich in bezug auf die Prüfung von Brennmaterialien auch von großer Wichtigkeit für Handel und Industrie ist, empfiehlt Vf. den Erlaß einheitlicher gesetzlicher Vorschriften über die zu verwendenden App. und Methoden. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 1. 328. Juni.) POSNER.

C. N. Forrest, *Bestimmung der Konsistenz voluminöser Bindemittel*. Vf. hat ein im Original abgebildetes eigenartiges Viscosimeter zur genaueren Bestimmung der Konsistenz von Asphalten bei beliebigen Temperaturen konstruiert. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 1. 378—80. Juni. [1/5.]) POSNER.

Wm. Herbert Keen, *Ersparnis im Gebrauch von Sauerstoff für Kohlenstoffverbrennungen*. Vf. hat einen im Original abgebildeten App. konstruiert, der durch

die Wirkung zweier auf einer Wippe montierter Aspiratorflaschen erlaubt, eine u. dieselbe Sauerstoffmenge immer wieder durch das Verbrennungsrohr und die Absorptionsapp. zu schicken. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 1. 375—77. Juni. Washington. Lab. of the Firth-Sterling Steel Co.)
POSNER.

M. Widemann, Eine neue Kolbenform für die Kohlenstoffbestimmung. Den Kolben zeigt Fig. 76. Der Kolbenhals *c* enthält den Einfülltrichter für die S. nebst Luftzuführungsrohr. Kühler *a* ist in den Hals der Blase *c* eingeschliffen. Die Manschetten *d* und *e* dienen zur Aufnahme von W. zwecks Kühlung und Dichtung, das in 2—2½ Stdn. etwa 4-mal zu ersetzen ist; das Kühlwasser tritt am besten bei *f* ein, bei *g* aus. Die Anschlußröhrchen *h* und *i* sind mit den üblichen Vorlagen verbunden. Diese Anordnung kann für eine Reihe von Verss. ununterbrochen bestehen bleiben, es ist nur für jede Best. die Kochblase auszuwechseln. — Zu beziehen von den „Vereinigten chemisch-metallurgischen Labb. Berlin.“ (Stahl u. Eisen 29. 1443—44. 15/9.)
BLOCH.

H. Stamm, Eine neue Kolbenform für die Kohlenstoffbestimmung. Der Vf. berichtet über ungünstige Erfahrungen mit dem im vorhergehenden Referat beschriebenen Kolben von WIDEMANN. Der verbesserte Corleis mit nur einem Schliff dürfte wohl der beste und billigste App. zur nassen C-Verbrennung sein. (Stahl u. Eisen 29. 1784—85. 10/11. Schaffhausen.)
BLOCH.

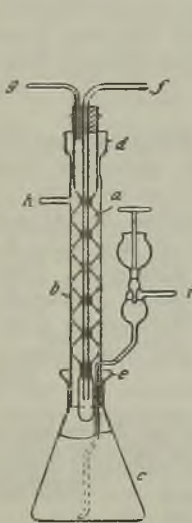


Fig. 76.

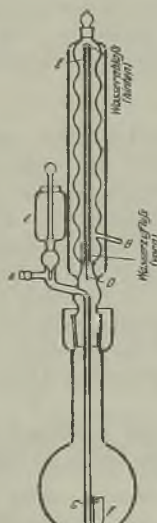


Fig. 77.

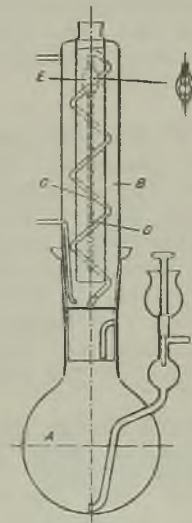


Fig. 78.

Ernst A. Schott, Neuer Kolben zur Bestimmung von Schwefel und Kohlenstoff. Den Kolben zeigt Fig. 77. Bei *A* treten CO_2 oder andere Gase ein; bei *E* kommen die Gase mit den Flächen des Kühlers in engere Berührung u. entweichen bei *B* nach den Absorptionsgefäßen. Heber *D* dient zur Rückleitung der kondensierten Fl.; *C* ist Säurezulaß; Eimer *F* hängt am Haken *G* sehr tief im Kolben. Beim Eingießen schwimmt das Eimerchen zunächst etwas seitlich, bis es ohne große Wendung und Bewegung des Kolbens sich vom Haken los macht. — Zu beziehen

von ALBERT DETLOFF, Berlin. (Stahl u. Eisen 29. 1444. 15/9. Lab. d. Alexanderwerks Remscheid.)
BLOCH.

Georg Preuß, *Apparate zur Schwefelbestimmung in Eisen und Stahl.* (Fig. 78.) *A* ist der Kolben. Im eingeschliffenen Kühler *B* ist das Absorptionsgefäß *C*. Das im Innern des Kühlers angeschmolzene Schlangenrohr *D* leitet die entwickelten Gase zum Absorptionsgefäß durch Ventilrohr *E*, welches ein eingeschliffenes Rückschlagventil enthält, welches ein Zurücksteigen der Fl. aus dem Absorptionsgefäß vollständig verhindert. Für die Anwendung von konz. HCl (D. 1,19) ist zur Kondensation aller HCl-Dämpfe unterhalb des Kühlers eine Wasservorlage angebracht, die als Waschflasche dient. Auf 10 g Stahl oder 5 g Roheisen werden 150, bzw. 75 ccm verd. HCl (D. 1,12) und 40 ccm Cadmiumlg. verwendet. Das aus dem Absorptionsgefäß in ein Becherglas übergeführte CdS wird in Schwefelkupfer umgesetzt, filtriert u. nach der gewichtsanalytischen Methode bestimmt. — Zur gleichzeitigen Bedienung von 8 solchen App. mit einem gleichmäßigen CO₂-Strom, benutzte der Vf. einen KIPPSchen *Gasentwicklungsapp.* von 5 l Inhalt, der an jeder Seite mit einem Tubus und je 4 Hähnen versehen ist. — Zu beziehen von F. STRÖHLEIN & Co., Düsseldorf. (Stahl u. Eisen 29. 1444—45. 15/9. Gelsenkirchenschalke.)
BLOCH.

C. Wolters, *Neuer Apparat zur Isolierung der Carbidgebindungen in Metallen und Legierungen.* Der im Original abgebildete App., ein zweckmäßig modifizierter Scheidetrichter, gestattet die Lsg. des Untersuchungsobjekts und die Filtration unter Ausschluß von Luft. Gesetzlich geschützt. Zu beziehen von den Vereinigten Chemisch-Metallurgischen und Metallographischen Laboratorien, Berlin C. (Chem.-Ztg. 33. 1081. 9/10.)
HÖHN.

F. W. Frerichs, *Reinheit des käuflichen flüssigen Ammoniaks und Apparate zu ihrer Bestimmung.* Nachdem Vf. die bisher für den genannten Zweck gebrauchten App. und ihre Fehler besprochen hat, beschreibt er zwei neue von ihm konstruierte App. Zu ihrem Verständnis sind die im Original befindlichen zahlreichen Abbildungen unentbehrlich. Die Genauigkeit der mit den neuen App. erreichten Bestimmungen beträgt für je 100 g Ammoniak 0,002 g W., 0,006 g A., 0,009 g Pyridin und 0,110 g Bzl., d. h. wenn 100 ccm des fl. Ammoniaks diese Mengen von Verunreinigungen enthalten, geben sie beim Verdampfen einen sichtbaren Rückstand von wenigstens 1 mg. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 1. 362 bis 369. Juni. St. Louis. HEFF & FRERICHS Chem. Co.)
POSNER.

Armand Gautier, *Methoden zum Auffangen der Gase der Fumarolen, Quellen und vulkanischen Böden.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] 5. 986—89. 20/10.—5/11. — C. 1909. II. 1374.)
DÜSTERBEHN.

Alvin J. Cox, *Calorimetrie und die Bestimmung des calorischen Wertes von Philippinen- und anderen Kohlen nach den Ergebnissen angenäherter Analysen.* (Vgl. The Philippine Journ. of Science 3. 301; C. 1909. I. 1121.) Die zahlreichen Tabellen und die Kurventafeln müssen im Original nachgelesen werden, wo man auch die sehr ausführlichen Literaturangaben über vorliegendes Thema finden wird. Hier soll nur als Hauptergebnis die Gleichung mitgeteilt werden, welche für Philippinenkohlen die bei der Näherungsanalyse erhaltenen Daten mit dem calorischen Effekt der Kohle in Verbindung bringt: $P = 81 C + 53,6 V$, worin *P* den calorischen Wert der Kohle in Cal., *C* den Prozentsatz an fixierter Kohle, *V* den Prozentsatz an flüchtiger Substanz ausdrückt. (The Philippine Journ.

of Science 4. 171—201. Mai. Manila, P. I. Lab. of Inorgan. and Physical Chem. Bureau of Science.)
LEIMBACH.

Hermann Emde und Richard Senst, *Nochmals zur Bestimmung des Chlormagnesiums im Wasser* (vgl. S. 1820). Das Verf. PFEIFFERS ist auch aus dem Grunde nicht richtig, als man aus dem V. von $MgCl_2$ im Abdampfrückstande eines Tagewassers nicht auf das V. von $MgCl_2$ im W. selbst schließen kann. Der abweichenden Versuchsanordnung vermögen Vf. keinen wesentlichen Einfluß auf die experimentellen Ergebnisse beizumessen, wie dies PFEIFFER tut. (Ztschr. f. angew. Ch. 22. 2236—38. 12/11. [2/11.] Braunschweig. Chem.-pharm. Inst. der Techn. Hochschule.)
RÜHLE.

R. H. Fash, *Die Bewertung der unlöslichen Phosphorsäure in künstlichen Düngemitteln*. Vf. beschreibt eine hauptsächlich auf mikroskopischer Prüfung beruhende Methode zur Best. der von Phosphatgestein herrührenden unl. Phosphorsäure. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 1. 371—72. Juni. Ft. Worth, Texas. Chem. Lab. SWIFT & Co.)
POSNER.

O. Lutz und R. Swinne, *Über den Nachweis von Arsensäure neben arseniger Säure mittels Magnesiummixture*. Vf. haben zur Entscheidung der Frage nach der Brauchbarkeit dieser Methode eine Reihe von Vers. vorgenommen. $\frac{1}{10}$ -n. Lsgg. von arsenigsaurem Na und Ammonium gaben mit einer Lsg. von $MgCl_2$, NH_4Cl , W. und konz. Ammoniakflüssigkeit in verschiedenem Verhältnis Trübungen, bezw. Ndd. Aus den Vers. ergibt sich, daß weder eine qualitative, noch eine quantitative Trennung der Arsensäure von der arsenigen S. mit üblichem Magnesiumreagens bei einigermaßen erheblichen Mengen der letzteren möglich ist, u. weiter, daß Lsgg. von arseniger S. in W. oder Ammoniak bei Zugabe von Magnesiumreagens eine geringere Empfindlichkeit zeigen als Alkaliarsenit. — Um die Einw. von Ammoniumsalzen auf die Fällbarkeit des Arsenitions durch Magnesiumreagens zu untersuchen, wurden auch Lsgg. mit größerem Ammoniumsalzgehalt, als gewöhnlich angewandt; dabei ergab sich, daß die Ggw. von viel Ammoniumsalz die Fällbarkeit des Arsenitions sehr stark vermindert; andererseits wird dadurch aber auch die Fällbarkeit des Arsenations empfindlich verzögert, besonders bei größeren Verdünnungen. Eine qualitative Trennung ließe sich unter Umständen erzielen, wenn man das Analysenobjekt in geeigneter Verdünnung verwendete, d. h. entsprechend einer Arsenitkonzentration von weniger als $\frac{1}{200}$ -mol. für gewöhnliche Magnesiummixture oder von weniger als $\frac{1}{60}$ -mol. bei Anwendung von viel Ammoniumsalz; dabei dürfte andererseits bei der Verdünnung nicht unter die Grenze der Nachweisbarkeit des Arsenations gegangen werden. Da man aber gewöhnlich das gegenseitige Verhältnis der beiden Anionen nicht kennt, so ist die Methode für den Nachweis von Arsenation neben Arsenition praktisch nicht verwendbar. (Ztschr. f. anorg. Ch. 64. 298—301. 30/10. [14/9.] Riga. Polytechnikum.)
BUSCH.

Berthold Löwinger, *Schnelle Bestimmung von Bicarbonat neben Soda*. Bei der Darst. von Na_2CO_3 durch Elektrolyse aus NaCl entstanden geringe Mengen NaOH, die plötzlich unter B. von $NaHCO_3$ verschwanden. Zur Best. des $NaHCO_3$ wurde die Lsg. mit gegen HCl eingestellte NaOH versetzt, das bereits vorhandene und neu entstandene Na_2CO_3 mit $BaCl_2$ gefällt und ohne Filtration der Überschuß an NaOH mit Phenolphthalein als Indicator zurücktitriert. Für den Fabrikbetrieb, wo es neben Genauigkeit auch auf Schnelligkeit ankommt, reicht das Verf. aus. (Chem.-Ztg. 33. 1174. 6/11.)
RÜHLE.

Heyer, *Zur Bestimmung von Ätzkalk etc. neben kohlen saurem Kalk etc.* Ergänzend wird zu früheren Mitteilungen (Chem.-Ztg. **33**. 102; C. 1909. I. 789) bemerkt, daß CaCO_3 auch in k., dünnen, neutralen Ammoniumsalslsg. noch so erheblich l. ist, daß die gel. Mengen auch bei Betriebsanalysen nicht vernachlässigt werden können. NH_3 kann je nach seiner Menge die Schwerlöslichkeit des CaCO_3 so weit steigern, daß nur noch Spuren davon gel. werden. Das Verf. des Vfs. gestattet dann eine für technische Zwecke genügend genaue Trennung von CaO von CaCO_3 , wenn von ersterem so viel vorhanden ist, daß in je 100 ccm der Ammoniumsalslsg. wenigstens 1 g NH_3 frei wird. Ist nur wenig CaO (SrO etc.) vorhanden, so empfiehlt es sich, NH -Fl. zuzufügen. (Chem.-Ztg. **33**. 1157—58. 2/11. Dessau.) RÜHLE.

Philip E. Browning und **Edwin I. Roberts**, *Der Ersatz des Chlors durch Brom und Jod bei der Trennung des Cers von den anderen Ceriterden.* Das Verfahren von MOSANDER (Journ. f. prakt. Ch. **30**. 267) zur Trennung des Ce von Lanthan und Didym durch Einleiten von Cl in eine Suspension der Erdhydroxyde in Ätzalkalihydroxydlsg. bietet zwei Nachteile: die Bereitung und Anwendung von Chlorgas und die Lösungswrkg. der bei der Rk. gebildeten HCl auf das Cerhydroxyd: $2\text{Ce}(\text{OH})_3 + \text{Cl}_2 = 2\text{CeO}_2 + 2\text{HCl} + 2\text{H}_2\text{O}$. — Vorliegende Unters. wurde unternommen, um den Einfluß des Ersatzes von Cl durch Br und J festzustellen. Dabei ergab sich, daß durch Ersatz des Cl durch Br 50% der anderen Ceriterden in einer Operation vom Cerhydroxyd getrennt werden können, und daß nach drei Wiederholungen praktisch alle anderen Erden entfernt sind, ohne daß das Cerhydroxyd angegriffen ist. Die Vorteile der Methode bestehen in der leichten Anwendbarkeit des Br — man verwendet fl. HBr oder Bromwasser im Überschuß — und in dem Fehlen der Neigung der HBr zum Auflösen von Cerhydroxyd. Lanthan wird hierbei durch das Brom leichter aufgelöst als das Didym. — Die Einw. von Jod ist im allgemeinen die gleiche wie die von Cl und Br, verläuft aber zu unvollständig, um praktisch anwendbar zu sein. (Ztschr. f. anorg. Ch. **64**. 302—4. 30/10. [11/8.] New Haven, U. S. A. The Kent Chem. Lab. of Yale Univ.) BUSCH.

P. Bruylants, *Die rasche elektrolytische Bestimmung des Kobalts.* Bei Vers., die zur raschen elektrolytischen Best. des Ni in Gebrauch befindlichen Methoden auch für die Best. des Co zu verwenden, zeigte sich, daß nur unter Einhaltung bestimmter Versuchsbedingungen befriedigende Resultate erzielt werden. Die Best. des Co in ammoniakalischer Lsg. gibt gute Resultate, wenn man mit einem kathodischen Potential von 1,35 Volt arbeitet. Da das elektrolytisch niedergeschlagene Co eine große Tendenz besitzt, sich zu oxydieren und wieder zu lösen, so muß das Auswaschen ohne Unterbrechung des Stromes geschehen. Die Best. des Co in oxalsaurem Lsg. gibt niemals genaue Resultate. Eine Trennung des Co von Zn in ammoniakalischer Lsg. bei Ggw. von Na_2SO_3 ist nicht ausführbar, da das Co stets beträchtliche Mengen S absorbiert; doch kann eine annähernde Trennung der beiden Metalle in ammoniakalischer Lsg. mit einem kathodischen Potential von 1,35 Volt bewirkt werden. (Bull. Soc. Chim. Belgique **23**. 383—400. Okt. Aachen. Elektrolyt. Lab. d. Techn. Hochschule.) HENLE.

Eduard Spaeth, *Über die Bestimmung des Gehaltes an Blei in Verzinnungen.* Vf. bespricht die bekannten Bestimmungsmethoden. Als bewährteste Methode auch für Fe-haltige Zinn-Blei-Legierungen empfiehlt er folgendes, auch schon von WILL, SCHMIDT u. TREADWELL angegebene Verf.: Ca. 0,5—1 g der abgeschmolzenen Verzinnung wird mit HNO_3 im Wasserbade erwärmt, bis alles Metall oxydiert ist,

oder das Metall mit Königswasser gel., dann wird NH_3 im Überschuß hinzugegeben und H_2S eingeleitet. Bei Anwendung von HNO_3 wird im Wasserbade erwärmt, bis alle Metazinnssäure gel. ist. Den Nd. behandelt man in der üblichen Weise mit Schwefelammonium u. filtriert. Der Rückstand wird in HNO_3 gel., das Filter verascht u. die Asche in die salpetersaure Lsg. gegeben und darin das Pb als Sulfat abgeschieden u. als solches gewogen. Im Filtrate vom abgeschiedenen PbSO_4 kann das vorhandene Fe bestimmt werden. Das Sn scheidet man in der Schwefelammoniumlsg. nach TREADWELL ab u. bringt es als SnO_2 zur Wägung. — In den durch Abschmelzen gewonnenen Verzinnungen hat Vf. nie Fe als Verunreinigung gefunden, aber stets war dieses vorhanden, wenn die Verzinnung durch Abfeilen erhalten war. Eine Entmischung oder Legierung durch das Abschmelzen konnte nicht nachgewiesen werden. (Pharm. Zentralhalle 50. 865—68. 21/10. Erlangen. K. Unters.-Anst. f. Nahrgs.- u. Genußmittel.) HEIDUSCHKA.

E. Pannain, Die volumetrische Bestimmung des Silbers mit der Methode von Gay-Lussac. In den italienischen Münzstätten ist die alte klassische GAY-LUSSACsche Methode zur Best. von Ag im Gebrauch. Vf. empfiehlt zu ihrer Ausführung behufs Klärung der Fl. den beistehend abgebildeten App. (Fig. 79), der aus einem Glasrohr *A* mit gut durchsichtigen Wänden (8—10 cm lang, etwa 3 cm Durchmesser) besteht, der in das dünnere Rohr *B* (Durchmesser 4—5 mm, 20—25 cm lang) ausläuft, das mittels eines zweifach durchbohrten Korkes in die zu filtrierende Fl. taucht. In der Erweiterung *C* (etwa 2 cm lang) befindet sich zwischen zwei Schichten Glaswolle eine Asbestschicht fest zusammengedrückt, so daß ein vollkommenes Filter gebildet ist, von dem die seitlichen Rohre *D* und *E*, durch einen Hahn *R* vereinigt, ausgehen. Taucht der App. unten in die zu filtrierende Fl., so schließt man den Hahn und verbindet das Rohr *A* mit einer Saugpumpe, so daß die Fl., durch *C* filtriert, vollkommen klar in *A* aufsteigen kann. Wenn *A* etwa bis zur Hälfte gefüllt, unterbricht man das Saugen, gibt langsam die $\frac{1}{10}$ -n. NaCl -Lsg. hinzu, wobei man ein Sichmischen der Fl. vermeidet; falls ein Überschuß an Ag oder Cl in der Fl. vorhanden ist, so öffnet man den Hahn, die Fl. dringt rasch in das Gefäß, man wäscht noch die inneren Wände von *A* aus, läßt auch die Washwasser durch den Hahn streichen, gibt, wenn nötig, noch andere ccm der NaCl -Lsg. o. dgl. hinzu, schüttelt und filtriert von neuem, bis man genaue Resultate erhält.



Fig. 79.

Dieser App. hat vor ähnlichen (vgl. u. a. TARUGI und BIANCHI, Gaz. chim. ital. 36. I. 347; C. 1906. II. 708) den Vorzug, daß die Fl. immer in dasselbe Gefäß zurückkehren kann. Vf. zeigt noch, daß entgegen LANG und WOODHOUSE (Journ. Chem. Soc. London 93. 1037; C. 1908. II. 541) die GAY-LUSSACsche Methode nur Fehler von ± 0 bis $-0,15$ Tausendstel gibt, wobei es ziemlich gleichgültig ist, ob man die NaCl -Lsg. gewichtsanalytisch oder volumetrisch bereitet. Man verfährt in der Weise, daß man von der zu analysierenden Legierung in HNO_3 so viel löst, daß die Menge des darin enthaltenen reinen Ag fast genau 1 g entspricht, gießt dazu 100 ccm der möglichst genau abgemessenen n. NaCl -Lsg., mischt, benutzt den oben beschriebenen App. derart, daß das untere Ende 3 oder 4 cm in die Fl. taucht, ohne das AgCl zu berühren, das sich am Boden des Gefäßes sammelt, und verfährt weiter in der oben angegebenen Weise, doch muß wegen der Einzelheiten auf die Arbeit selbst verwiesen werden. (Gaz. chim. ital. 39. II. 240—49. 9/10. [März.] Rom. Chem. Lab. K. MÜNZE.) ROTH-Cöthen.

Pinerúa y Alvarez, Schnellmethode zur Bestimmung des Vanadins in Ersen und vanadinhaltigen technischen Produkten. 0,5—1 g der zerkleinerten Substanz

werden mit der 7—8fachen Menge Na_2O geschmolzen, die erkaltete Schmelze mit W. ausgezogen und nach Zusatz von H_2SO_4 und A. SO_2 andauernd eingeleitet. Etwa vorhandenes As wird durch H_2S entfernt und dann die blaue Lsg. bis zur Entfärbung mit 1%ig. Lsg. von KMnO_4 titriert; zum Vergleich wird eine 1%ig. Lsg. von Ammoniummetavanadat, die der Lsg. der zu untersuchenden Substanz ganz entsprechend vorbehandelt wurde, titriert. (Chem.-Ztg. **33**. 1149. 30/10) RÜHLE.

Th. Bokorny, *Die bisherigen Versuche, den Formaldehyd direkt in Blättern nachzuweisen; Formaldehydreagenzien.* Die Giftigkeit des Formaldehyds ist kein Hindernis, anzunehmen, daß die CO_2 -Assimilation nach der Formaldehydhypothese vor sich gehe; es ist eben nur das V. so kleiner Mengen Formaldehyd, die nicht mehr giftig wirken, anzunehmen. Als Grenze der Giftigkeit ist eine Menge von etwa 0,001% erkannt worden. Die Mittel zum Nachweise des Formaldehyds beruhen auf seinem großen Reduktionsvermögen und auf Farbrkk., die mit gewissen organischen Verb. zustande kommen. Von allen diesen Mitteln bieten nur wenige Aussicht auf direkten Nachweis des Formaldehyds in den Blättern, und auch bei diesen wird dabei das Blattgewebe abgetötet. Es ist somit eine länger dauernde, den immer neu in dem lebenden Chlorophyllkern sich bildenden Formaldehyd ergreifende Rk. ausgeschlossen. Die verschiedenen, in Anwendung befindlichen Mittel werden eingehend hinsichtlich ihrer Wirksamkeit und unter besonderer Berücksichtigung der Konzentrationsverhältnisse besprochen. — Wegen der Einzelheiten vgl. Original! (Chem.-Ztg. **33**. 1141—42. 28/10. 1150—51. 30/10.) RÜHLE.

G. Delmarcel, *Der Mehrzucker von Steffen und die Verfahren zur Analyse von Zuckerrüben.* Zuckerhaltige Lsgg., wie sie gewonnen wurden durch Raspeln von Zuckerrüben und Digerieren der Raspelspäne mit W. oder A. bei 80—85°, wurden mit neutralem Bleiacetat, käuflichem Bleisubacetat oder Phosphorwolframsäure behandelt und sodann polarisiert; in gleicher Weise wurde der durch direktes Auspressen der Späne erhaltene Saft analysiert, und zwar sowohl in unverd. Zustände, wie auch nach dem Verdünnen mit W. oder A. Die Verss. lehren, daß die Methode der alkoh. Digestion, welche bereits von H. PELLET verworfen und als Ursache des STEFFENSCHEN Mehrzuckers bezeichnet worden ist, unzuverlässige Resultate ergibt, ohne daß diese indes durch die Ggw. von Glutamin erklärt werden könnten, deshalb nicht, weil Lsgg. von Glutaminsäurechlorhydrat nach Behandlung mit Bleisubacetat ein anderes Polarisationsresultat ergeben als nach Behandlung mit Phosphorwolframsäure, wogegen die untersuchten Zuckerlsgg. nach Behandlung mit Bleisubacetat die gleiche Polarisation zeigten wie nach Behandlung mit Phosphorwolframsäure. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucre et Dist. **26**. 913—24. April. Löwen.) HENLE.

E. Sellier, *Über den eventuellen Einfluß des Glutamins auf die Bestimmung des Zuckers in der Zuckerrübe.* Vf. sieht es nicht als erwiesen an, daß Glutamin, wie DELMARCEL (vorsteh. Ref.) angibt, keinen Einfluß auf die Polarisation von Zuckerlsgg. habe. Zur Entscheidung dieser Frage sind Verss. mit reinem Glutamin erforderlich, wogegen DELMARCEL nur solche mit Glutaminsäurechlorhydrat angestellt hat. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucre et Dist. **26**. 1057—58. Mai.) HENLE.

G. Delmarcel, *Nachtrag zu der Mitteilung: Der Mehrzucker von Steffen und die Verfahren zur Analyse von Zuckerrüben.* Eine 2%ig. wss. Lsg. von Glutaminsäure wurde polarisiert, alsdann der Einw. von 30%ig. neutralem Pb-Acetat, von Bleisubacetat und von Phosphorwolframsäure unterworfen, filtriert und das Filtrat wieder polarisiert. Es zeigten sich ähnliche Unterschiede, wie sie für Glutamin-

säurechlorhydrat bei Behandlung mit Klärmitteln gefunden waren (vgl. das zweitvorsteh. Ref.), und zwar betrug die Polarisation der ursprünglichen wss. Lsg. $0,8^\circ$, die des Filtrats vom Bleiacetatnd. $0,1^\circ$, vom Bleisubacetatnd. $0,05^\circ$, vom Phosphorwolframsäurend. $1,1^\circ$. — Ferner wurde die Einw. von Bleiacetat auf wss. u. alkoh. Lsgg. von Glutaminsäure und von Glutaminsäurechlorhydrat in der Weise studiert, daß die Lsgg. vor und nach der Behandlung mit Bleiacetat polarisiert wurden. Es zeigte sich, daß A. das Drehvermögen der Glutaminsäure u. ihres Chlorhydrats in beträchtlichem Maße erhöht, und daß der Zusatz von Pb-Acetat bei Ggw. von A. das Drehvermögen auf nahezu 0 erniedrigt; Erscheinungen, welche durch Veresterung der Glutaminsäure und durch B. von glutaminsaurem Blei zu erklären sind. — Einen merklichen Einfluß auf die Resultate der Analyse von Zuckerrüben kann die Ggw. von Glutaminsäure in der Rübe nicht haben. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 26. 1134—42. Juni. Löwen.) HENLE.

H. Pellet, *Der Mehrzucker von Steffen und die Verfahren zur Analyse von Zuckerrüben*. Vf. stimmt den Folgerungen von DELMARCEL (vorst. Referate) zu, bemängelt aber an dessen Verss., daß die alkoh. Digestion nicht lange genug erfolgte, und daß zu starker A. und zuviel Bleisubacetat verwandt wurde. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 26. 1142—45. Juni.) HENLE.

E. Sellier, *Gegenwärtiger Stand unserer Kenntnisse über das Glutamin*. Historische Übersicht über die einschlägigen Unterss. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 27. 190—99. September.) HENLE.

G. Delmarcel, *Antwort auf die Notiz von Sellier über den eventuellen Einfluß des Glutamins auf die Bestimmung des Zuckers in der Zuckerrübe*. (Vgl. die vorst. Referate.) Vf. hat seine Verss. mit Glutaminsäurechlorhydrat angestellt, weil das in der Rübe enthaltene Glutamin sich bei der Zuckerfabrikation partiell in Glutaminsäure umwandelt. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 27. 200—1. September.) HENLE.

G. A. Roush, *Methode zur Untersuchung von Dicksäften und Melassen*. Vf. empfiehlt die von ihm ausgearbeitete Untersuchungsmethode hauptsächlich für solche Laboratorien, die kein Refraktometer besitzen, da letzteres die zuverlässigsten Resultate gibt. Eine abgewogene Menge von 125 g wird in einem weithalsigen Maßkolben gelöst und auf 500 ccm verdünnt und bei einer Temperatur unter 30° mit einer gewöhnlichen Brixspindel u. einem Thermometer gemessen. Wenn man mit B den für die verdünnte Probe gefundenen u. für die Temperatur korrigierten Brixgrad, und mit S die dem Brixgrad vor der Temperaturkorrektion entsprechende D. bezeichnet, besteht unter den angegebenen Versuchsbedingungen das Verhältnis:

$$\text{Scheinbarer Brix}^\circ = 4 \cdot S \cdot B.$$

Die hieraus berechneten Werte hat Vf. für die Temperaturen von 18 — 29° und gefundene Brixgrade 19 — $22,7$ für die verdünnte Lsg. in einer Tabelle zusammengestellt, aus der man den Brixgrad der ursprünglichen M. direkt ablesen kann. Da die benutzte verd. Lsg. $0,25$ g im ccm enthält, entspricht die Füllung einer Spencerpipette (52,096 ccm) gerade dem halben Normalgewicht der ursprünglichen Masse zur Polarisation; kann also direkt mit Bleiacetat geklärt, auf 100 ccm verdünnt, filtriert und polarisiert werden. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 1. 370 bis 371. Juni) POSNER.

Edmund von Ernyei, *Die Bedeutung der Nitrate in der Milch*. II. (Bericht auf dem IV. Internationalen Kongresse für Milchwirtschaft zu Budapest am 6.—11./6.)

1909.) Nach MÖSSLINGER sind Nitrate in der Milch mittels Diphenylamin nur nachzuweisen, wenn mindestens 2 mg HNO_3 in 1 l vorhanden sind, aber erst bei 3—4 mg wird die Rk. ganz deutlich. Da in einer Kanne von 25 l Inhalt bei sorgfältigem Spülen höchstens 20 ccm W. zurückbleiben können, so müßten diese 20 ccm W. mindestens 50 mg HNO_3 enthalten, um sie nach dem Mischen mit 25 l Milch mittels der Diphenylaminrk. noch nachweisen zu können. Infolgedessen werden selbst größere, durch das Spülen in die Milch gelangende Mengen W. nur dann nachzuweisen sein, wenn das Spülwasser derartig verunreinigt ist, daß es vom hygienischen Standpunkte aus zu beanstanden wäre. Es kann somit eine Milch, die mit Diphenylamin Nitratrk. gibt, aber durch die sonstige Unters. nicht als verfälscht anzusprechen ist, aus hygienischen Gründen nicht als einwandfrei betrachtet werden. Ein Übergang von Nitraten u. Nitriten aus dem Futter in die Milch findet nach den bisherigen Erfahrungen nicht statt. (Vgl. REISZ, S. 1945, und ROTHENFUSZER, S. 1498.) (Milch-Ztg. 38. 519—20. 30/10.) RÜHLE.

Otto Linz, *Zur Untersuchung auf Blut mittels der Terpentinguajacprobe*. DREYER (Münch. med. Wchschr. 56. Nr. 27) modifizierte die WEBERsche Blutprobe in der Weise, daß er Fließpapier mit ozonisiertem Terpentinöl tränkte und darauf mit Guajacharzpulver bestreute. Wird ein Tropfen Blut auf dieses Papier gebracht, so erscheint eine Blaufärbung. Vf. prüfte die Angaben DREYERS nach und fand, daß eine solche Färbung auch durch Einw. des Ä., Eg. u. Terpentinöles auf das Guajacharz hervorgerufen wird, vermutlich in der Art, daß das Prod. dieser Einw. die Farbenveränderung des Amylums im Fließpapier hervorruft. Mittels dieser Rk. läßt sich nur bei sofortigem Auftreten der Blaufärbung mit Wahrscheinlichkeit auf die Ggw. von Blut schließen. Die DREYERsche Rk. kann zu Irrtümern in den Schlüssen führen. (Münch. med. Wchschr. 56. 1742—43. 24/8. Bad Königsborn.)

PROSKAUER.

M. Mandelbaum, *Neue Methode zum Nachweis proteolytischer Fermente und deren Antifermente*. Statt der von MÜLLER u. JOCHMANN, benutzten LÖFFLERSchen Serumplatten (Münch. med. Wchschr. 53. 1393. 1507; C. 1906. II. 807. 808) wendet Vf. Milchagarplatten an, die aus 2 Tln. gewöhnlichem Agar und 1 Tl. Milch hergestellt sind. Wird ein Eitertröpfchen oder ein Tropfen Trypsinlsg. auf eine solche Platte gebracht, so beobachtet man schon nach $\frac{1}{2}$ -stdg. Verweilen der Platte bei 56° an den geimpften Stellen eine deutliche runde, hellere Scheibe, die durch Aufhellen infolge Verdauung des Caseins entstanden ist. Man stellt die Platte zur Beobachtung auf einen schwarzen Untergrund. Nach einigen Stunden hat die Aufhellung ihr Maximum erreicht. — Die *Hemmungskraft der Sera* prüft man folgendermaßen: In je 0,1 ccm des zu untersuchenden Serums bringt man 0,1, 0,2 etc. einer 1%ig. Trypsinlsg., impft mit je einer Platinöse dieser Mischungen eine Milchagarplatte und läßt diese bei 56° $\frac{1}{2}$ Stde. stehen. Man kann so „komplette“ und „partielle“ Hemmungen deutlich verfolgen.

Auch die Milch allein läßt sich zum Nachweis der proteolytischen Fermente verwenden. Man verd. sie zu diesem Zwecke 20-fach und bringt in je 1 ccm der verd. Milch von 0,1—1 ccm aufsteigende Mengen einer 1%ig. Trypsinlsg.; mit physiologischer NaCl-Lsg. wird dann in allen Röhrchen das gleiche Volumen hergestellt. Die Proben kommen $\frac{1}{3}$ Stde. lang auf eine Temp. von 56° , man versetzt sie mit 1 ccm Ä. und schüttelt gut durch. In jedem Röhrchen entstehen dann zwei Schichten, dort, wo völlige Verdauung eingetreten ist, erscheinen die Schichten klar und durchsichtig; bei unvollkommener Verdauung des Eiweißes ist die untere Schicht getrübt. Die geringste zugesetzte Menge der Trypsinlsg., die vollkommene Aufhellung beider Schichten noch gerade herbeigeführt hat, wird als „komplett“ verdauende Dosis bezeichnet. — Die Hemmungskraft der Sera den proteolytischen

Fermenten gegenüber prüft man in der Weise, daß man zu einer bestimmten Serummenge (0,1 ccm) steigende Dosen der 1^o/₁₀ig. Trypsinlg., — beginnend mit der gerade noch 1 ccm der 20-fach verd. Milch verdauenden Dosis, die nach obigem Verf. jedesmal festgestellt werden muß — zusetzt, mit NaCl-Lsg. auf das gleiche Volumen bringt, mit je 1 ccm der 20-fach verd. Milch mischt, u. mit dem Gemenge weiter, wie vorhin mitgeteilt, verfährt. Da, wo Trübungen vorhanden, hat das Serum gehemmt. (Münch. med. Wochschr. 56. 2215—16. 26/10. München. I. med. Klinik der Univ.)

PROSKAUER.

Prüfung von Talgen und Fetten. Die Arbeit enthält die eingehende Beschreibung des von der Chambre Syndicale de la Stearinerie et de la Savonnerie angenommenen Verf. zur Best. von a) Wassergehalt, b) Verunreinigungen und c) Titer von Talgen und Fetten. (Journ. de la Parf. et Sav. Franç.; Seifensieder-Ztg. 36. 1282—83. 27/10. und 1333. 3/11.)

ROTH-Cöthen.

Ed. Graefe, Beiträge zur Analyse von Kerzen. Vf. beschreibt eingehend die Unters. von Paraffin- und Kompositionskerzen. Zunächst bestimmt man Länge und Durchmesser der Kerze mittels einer Schublehre, dann das Gew. der Kerze und ihre Zus. Liegen mehrere gleichartige Kerzen zur Unters. vor, so schmilzt man am besten eine ganze Kerze in einer Schale und entnimmt dem gut durchgemischtem Durchschnitt die Probe. Hat man nur eine Kerze zur Verfügung, so schneidet man vom Fuß etwa 11 g ab, schmilzt das Material und entnimmt ihm einen Tropfen, um den F. entweder im Capillarröhrchen oder am rotierenden Thermometer zu bestimmen. Konnte man eine ganze Kerze zum Aufschmelzen verwenden, so empfiehlt sich die Best. des E. im SHUKOFFSchen App. (Chem.-Ztg. 25. 1111; C. 1902. I. 143). Von dem aus der geschm. M. herausgenommenen Docht schneidet man etwa 1 cm ab, befreit durch Kochen mit Ä. oder Bzl. von anhaftendem Kerzenmaterial und bestimmt, aus wieviel Strähnen u. Fäden er besteht. Das Gew. des Dochtstückes, dividiert durch die Anzahl Dochtfäden, gestattet einigen Rückschluß auf die angewandte Garnnummer. Die geschm. Kerzenm. gießt man in eine Schale oder auf ein reines Blech, läßt schnell erkalten, erhitzt 10 g des Kerzenmaterials in einem 100 ccm-Becherglas mit 25 ccm 96^o/₁₀ig. A. und 25 ccm destilliertem W. auf dem Dampfbade oder direktem Feuer zum Schmelzen und titriert mit Phenolphthalein und alkoh. KOH — 21,2 mg KOH in 1 ccm, wobei 1 ccm der Lauge gerade 0,1 g der technischen Stearinsäure entspricht — bis zur beginnenden Rotfärbung. Man erwärmt nochmals und setzt noch einige Tropfen Lauge bis zur bleibenden Rotfärbung hinzu. Nach dem Erkalten hebt man den erstarrten Paraffinkuchen ab, wäscht mit W., schmilzt nochmals mit h. W. auf, trocknet und wägt nach dem nochmaligen Erstarren. Die Waschwässer gibt man zur Seifenlg., verd. mit W. auf etwa 200 ccm, säuert schwach mit HCl an, saugt die abgeschiedene Stearinsäure ab, wäscht mit W. nach, schmilzt die vom Filter genommene S. mit etwas h. W. auf, trocknet und wägt den k. erstarrten Kuchen.

Man bestimmt von dem ausgeschiedenen Paraffin u. Stearin den F., vielleicht auch die Jodzahl des letzteren und charakterisiert noch das Paraffin, indem man es geschm. mit dem gleichen Volumen konz. H₂SO₄ (1—2 ccm) bei Dampfbadtemp. zusammenmischt. Bei Petrolparaffinen bleibt das Paraffin hell, oder höchstens die S. bräunt sich, bei Schmelzparaffinen (aus Braunkohlen- oder Schieferter) tritt starke Bräunung des Paraffins und der S. ein. Bei der Beurteilung des Brennens einer Kerze muß man sie öfters auslöschten und nach dem vollständigen Erstarren und Erkalten wieder anzünden. Eine gutbrennende Kerze soll nicht rußen, nicht ablaufen, beim Auslöschten nicht riechen, der Docht darf sich nicht ringeln oder mit einer Ausblühung von Ruß bedecken. Vf. bespricht sodann die Messung der

Lichtstärke entweder mittels einer Normallichtquelle, wie einer Hefnerlampe, oder aber mittels einer Normalparaffinkerze, wie sie z. B. vom Verein deutscher Gasfachmänner angenommen ist. Maßgebend ist der Lichtwert, der erhalten wird, wenn man die Lichtstärke durch den Materialverbrauch pro Stunde dividiert. Reine Paraffinkerzen pflegen mehr Licht bei gleichem Materialverbrauch zu liefern als Kompositionskerzen. Der Zusatz des Stearins zu den Paraffinkerzen bedingt aber ein leichteres Loslösen der gegossenen Kerzen von den Gießformen, bei den Kompositionskerzen erzielt man mit dem Stearin, außer der milchweißen Farbe, eine erhöhte Festigkeit. Zur Best. dieser letzteren klemmt man eine Kerze aus dem zu untersuchenden Material mit dem Fuße ein und befestigt sie in horizontaler Lage. Aus der Größe der Abweichung von der Horizontalen im Verlaufe mehrerer Stunden bei gleicher Temp., etwa 25°, schließt man auf die Güte des Kerzenmaterials. Schwelparaffine, besonders Braunkohlenparaffine übertreffen, selbst bei etwas niedrigerem F., Petrolparaffine an Härte. (Seifensieder-Ztg. 36. 1279—80. 27/10. u. 1332—33. 3/11. Webau.)
ROTH-Cöthen.

Thomann, *Über die Methoden der Harnzuckerbestimmung*. Zusammenstellung der wichtigsten Bestimmungsmethoden des Traubenzuckers im Harn. (Schweiz. Wechschr. f. Chem. u. Pharm. 47. 673—78. 30/10. [26/8.] Vortr. v. d. 65. Jahresvers. d. Schweiz. Apothekervereins in Brunnen.)
HEIDUSCHKA.

Aufrecht, *Über eine neue Schnellmethode zur Eiweißbestimmung im Harn*. Die Fällung des Eiweißes geschieht ähnlich wie beim Verf. von ESBACH durch eine Lag. von 1,5% Pikrinsäure und 3% Citronensäure. Der App. besteht aus einem zylindrischen Reagierrohre, welches in seinem unteren Teil verengt und mit Marken versehen ist. Die oberste Marke ist mit dem Zeichen R, die untere, am engeren Teile der Röhre mit dem Buchstaben U versehen, darunter folgen die Zahlen von 0,01—1,7%. 4 ccm des sauer reagierenden oder mit Essigsäure angesäuerten Harnes, sowie 3 ccm der Reagenslg. werden im Meßrohre, das mit Gummistopfen verschlossen wird, vermischt und dann 2 Min. lang zentrifugiert, worauf die Niederschlagsmenge an der Teilung abgelesen wird. Eine Verdünnung stark eiweißhaltiger Harnes ist nicht erforderlich; nur bei uratreichen Harnen fällt das Resultat etwas zu hoch aus. Enthält der Harn neben Eiweiß *Propeptone*, so lassen sich diese in der Weise mit dem App. bestimmen, daß 4 ccm Harn im Reagensglase zunächst erhitzt u. filtriert werden. Das erkaltete Filtrat wird in den App. gebracht, bis zur U-Marke mit absol. A. versetzt und 2 Min. lang zentrifugiert. Das Volumen des Nd. wird abgelesen, und man erhält so den %-Gehalt an Propeptonen.

Das Verf. eignet sich auch zur Best. von Eiweiß in Blut, Transsudaten u. a. m. (Dtsch. med. Wochenschr. 35. 2018—19. 18/11. Berlin. chem. u. bakteriol. Inst. d. Vfs.)
PROSKAUER.

Ludwig Steiner, *Eine einfache Vorrichtung zur bequemen Ausführung von Überschichtungsproben*. Zur Ausführung sogen. Überschichtungsrrk. (*Eiweißnachweis im Harn mit HNO₃*) benutzt Vf. 2 miteinander in ihrem unteren Teile verbundene Zylinder von der Größe der Reagensröhrchen. Das Verbindungsröhrchen läuft etwas schräg, so daß die eine Öffnung desselben etwas tiefer steht, als die andere. In das Röhrchen mit der höher gelegenen Verbindungsöffnung bringt man etwas HNO₃, aber nur so viel, daß die S. immer noch unter der Verbindungsöffnung bleibt. In den zweiten Zylinder wird der zu untersuchende Harn bineinfiltriert. Der tropfenweise abfließende Harn überschichtet allmählich die HNO₃, ohne sich mit ihr zu mischen. Der App. kann ferner benutzt werden zur Überschichtungsprobe mit verd. Jodlsg. zum Nachweis von Gallenfarbstoff, zur Eiweißprobe mit

Essigsäure u. Ferrocyankalium oder mit SPIEGLERS Reagens. (Münch. med. Wchschr. 56. 1742. 24/8. Leipzig. Mediz. Poliklinik.)
PROSKAUER.

O. Schumm und C. Hegler, unter Mitwirkung von Frau Meyer-Wedell, *Über die Brauchbarkeit der sogen. Pankreasreaktion nach Cammidge*. Vff. haben bei 70 Personen, teils gesunden, teils kranken der verschiedensten Art, den Urin nach den von CAMMIDGE angegebenen Vorschriften unters. Danach halten Vff. das Verf. nicht für zuverlässig. Es war nicht möglich, Traubenzucker völlig nach der Vorschrift von CAMMIDGE zu entfernen; schon 0,03% Traubenzucker kann eine typische positive Cammidgerk. geben. Die Krystallform u. das Verhalten gegenüber 33%iger H_2SO_4 sind keine zuverlässigen Identifizierungsmittel für die bei der Cammidge-Rk. erhaltenen Gebilde; bei der Best. des F. stört die ungenügende Reinheit der Krystalle. Pentosen und Traubenzucker können die gleichen, bezw. täuschend ähnliche „Cammidge-Krystalle“ liefern. Harn, die Pentose enthalten, geben nicht immer die Rk., wohl aber saccharosehaltige Urine. Reine Preßhefe gab dagegen an Harn bei 24-stündigem Stehen im Brutschrank keine Stoffe ab, die einen positiven Ausfall der Cammidge-Rk. bewirken. Man ändert vorteilhaft die Rk. in der Weise ab, daß man die mit $PbCO_3$ versetzte Hydrolysefl. unter Fortlassung der Filtration gleich mit 3-bas. Bleiacetat verreibt; auch empfiehlt es sich, statt 20 ccm Harn 40 ccm zu verarbeiten, weil man dann nicht nur die Phenylhydrazinprobe, sondern auch noch eine Kontrolle mit Naphthoresorcin ausführen kann. Jeder fragliche Harn muß mittels FEHLINGScher u. NYLANDERScher Lsg., ferner mit der Phenylhydrazinrk., Orcinspektralprobe, polarimetrisch, sowie mit der Cammidge-Rk. u. Kontrollprobe nach der Vergärung geprüft werden. Die Cammidge-Kontrollprüfung ist unter Fortlassung der Hydrolyse mit HCl u. der Behandlung mit Bleicarbonat zu bewirken und die Rk. selbst auch mit dem unvergorenen Harn auszuführen, erforderlichenfalls ist Abscheidung eines fraglichen Kohlenhydrates durch das Benzoylierungsverf. nötig. (Münch. med. Wchschr. 56. 1878—80. 14/9. Eppendorf-Hamburg.)
PROSKAUER.

A. Zanfognini, *Eine neue colorimetrische Methode der Adrenalinbestimmung*. Diese Best. des in Nebennierenextrakten enthaltenen Adrenalins beruht auf der Fähigkeit des letzteren, die braunen Mangansuperoxyde in die farblosen niederen Oxydationsstufen überzuführen, wobei die Lsg. eine rosa Färbung annimmt. Die Intensität des Farbertones ist der Menge des in Lsg. befindlichen Adrenalins proportional; die Rk. tritt noch in Adrenalinverdünnungen 1:1000000 sehr deutlich ein, ist sehr beständig, wird nicht gestört durch die Ggw. von Neutralsalzen, selbst wenn sie in starker Konzentration anwesend sind, und ist von der Rk. des Mediums unabhängig. Die braune Farbe des Reagens stört die Best. nicht, da ein Überschuß daran durch eine minimale Menge von H_2O_2 leicht aufgehoben wird. Als Reagens dient eine Lsg. von 3 g $KMnO_4$ in 24 ccm dest. W., der tropfenweise 8 ccm Milchsäure zugesetzt werden. Einen für die Best. geeigneten Nebennierenextrakt gewinnt man durch Ausziehen von möglichst fein mit Quarzsand verriebenen Nebennieren mittels 10 Tln. 2%iger Essigsäure unter Zusatz von etwas Thymol; nach 18 bis 24 Stdn. wird filtriert, der Rückstand mit 5 Tln. derselben Essigsäurelsg. versetzt, $\frac{1}{4}$ Stde. auf dem Wasserbade bis auf 70° erhitzt u. filtriert. Der Rückstand wird nochmals mit derselben Lsg. ausgewaschen. Zur Entfärbung der Filtrate dient Zusatz von $(NH_4)_2SO_4$ bis zur halben oder ganzen Sättigung. Die colorimetrische Best. beruht auf der fortschreitenden Verdünnung der Extrakte, bis sie eine Rk. ergeben, die hinsichtlich der Farbenintensität der einer Vergleichslsg. von 1:1000000 Adrenalin gleich ist. Die Extrakte werden deshalb anfangs zu $\frac{1}{10}$, dann zu $\frac{1}{2}$ mit essigsäurehaltigem W. verd. 10 ccm dieser Verdünnungen werden mit einem

Tropfen des Reagens und nach 5 Min. mit einem Tropfen H_2O_2 versetzt. Darauf verteilt man abnehmende Mengen der Fl. auf Reagensgläser und vergleicht jedes Röhrchen mit dem 10 ccm Probelsg. enthaltenden Glase.

Die Best. gelingt auch bei den Nebennieren des Menschen nach dieser Methode, da, im Gegensatz zur vorherrschenden Ansicht, das Adrenalin sich unverändert in den Nebennieren der Leiche während der ersten Tage nach dem Tode erhält. Deshalb müssen die Schwankungen des Adrenaliningehaltes in den Nebennieren in Beziehung zu Lebenserscheinungen gebracht und nicht als postmortale Erscheinung erklärt werden. Die Nebennieren der Kaninchen und Meerschweinchen eignen sich zu colorimetrischen Unterss. nach der obigen Methode ebensowenig, wie nach den anderen Verf. (Dtsch. med. Wochenschr. 35. 1752—53. 7/10. Modena. Univ.-Inst. f. gerichtl. Medizin.)

PROSKAUER.

B. Rapp, Prüfung von Kresolseifenlösungen. Vf. teilt aus einer demnächst erscheinenden größeren Arbeit über Kresole und Kresolseifenlsgg. mit besonderer Berücksichtigung ihres Desinfektionswertes die Schlußfolgerungen u. eine neue Untersuchungsmethode für Kresolseife mit. — Kresole. Bei den Homologen des Phenols nimmt die Desinfektionskraft der einzelnen Glieder immer mehr zu, je weiter man in der homologen Reihe hinaufkommt. Von den Isomeren des Kresols wirkt das m-Kresol am stärksten, darauf folgt das o-Kresol, den Schluß bildet das p-Isomere. Von den von der Dest. der Rohkresole etwa herrührenden Verunreinigungen beeinflussen die leichten KW-stoffe, ferner Pyridin und Anthracen die Desinfektionskraft der Kresole ungünstig, während Beimengungen von Naphthalin ohne Einfluß zu sein scheinen, solche von Neutralölen aber den Desinfektionswert beträchtlich verbessern. Die aus Kreosotölen abgeschiedenen Kresole, wie sie z. B. im Kreolin vorhanden sind, zeigen eine stärker desinfizierende Wrkg., als die aus den Carbolölen stammenden Kresole. Die Ausscheidung eines der 3 Isomeren des Kresols, speziell des o-Kresols, bei der Herst. der Kresolseife, ergibt keine stärker desinfizierenden Präparate, weshalb die nach dem preußischen Ministerialerlaß vom 19/10. 1907 bereitete Kresolseife das Originallysol an Desinfektionskraft nicht erreicht. Durch Vornahme verschiedener Mischungsverhältnisse mit den 3 Isomeren des Kresols können keine besonderen Vorteile in baktericider Hinsicht erzielt werden; besser scheinen Rohkresole, welche besonders reich an o-Kresol sind, zu wirken. Die Rohkresole des Handels zeigen einen ganz verschiedenen Desinfektionswert; dieselben erreichen, in Kaliseife zu Kresolseifen gel., an baktericider Kraft das Lysol nicht. Die bisherigen Vorschriften des D. A. B. IV. zur Unters. von Rohkresol sind heute nicht mehr ausreichend; den Beifall des Vfs. hat die Methode von CASTHELAZ (Bull. Soc. Chim. de Paris 42. 575) gefunden.

Kresolseifenlsg. Die Unters. des Lysols ergab 52% wasserfreies Kresol, ca. 30% Fettsäuren u. 0,6% Neutralöle. Der Gehalt der Lysolkresole an m-Kresol betrug 43,4%. Ein in seine Bestandteile zerlegtes und wieder zusammengesetztes Lysol zeigt die gleiche desinfizierende Wrkg., wie das Original. Wird in dem Lysol die Lysolseife durch eine Leinölfettsäure mit gleichem Fettsäuregehalt ersetzt, so beobachtet man einen wenn auch nicht großen Unterschied in der desinfizierenden Wrkg. Eine aus Leinölfettsäuren bereitete Seife wirkt, mit Lysolkresolen gemischt, stärker desinfizierend, als Ölsäureseife. Stearinsäureseife wirkt in dieser Beziehung ungünstig, nicht aber Palmitinsäureseife. Zusätze von Harzseife erhöhen die Desinfektionskraft der Kresolseife; eine aus Lärchenterpentin bereitete Seife liefert eine stärker desinfizierende Kresolseife als Lysol. Firnis- und Wachsseifen bieten keine Vorteile. Einen Harzzusatz zum Lysol konnte Vf. im Gegensatz zu seinen früheren Beobachtungen nicht mehr nachweisen; die seinerzeit erhaltenen Farbenrkk. dürften darauf zurückzuführen sein, daß die ab

geschiedenen Lysofettsäuren sich oxydiert hatten. Ein absichtlich zugesetzter Palmitinsäuregehalt von 6% zu Leinölfettsäuren mit niederem Gehalt an dieser S. verursacht eine etwas stärkere baktericide Wrkg. Ein bemerkenswerter Unterschied in der desinfizierenden Wrkg. von Kresolseifen mit verschiedenem Seifen-, resp. Fettsäuregehalt konnte nicht beobachtet werden. Kresolkaliumverb. wirken nicht schwächer desinfizierend, als die nämlichen Kresole, wenn äquivalente Mengen zu den Verss. angewandt werden; stärker wirken dieselben Kresole mit Kaliseifen-zusatz, noch stärker mit einem Zusatz von H_2SO_4 , wobei eine Erwärmung vermieden werden muß. Ein Überschuß an Alkali bei der Bereitung der Kresolseife ruft keine wesentliche Verminderung der baktericiden Wrkg. hervor. Für die Desinfektionskraft des Präparates ist es ferner gleichgültig, ob das Kresol zuerst mit den Fettsäuren gemischt u. dann erst die entsprechende Menge Kalilauge zugesetzt wird, oder die Fettsäuren zuerst verseift und dann die Kresole in der Seife gel. werden. — Die stärkere baktericide Wrkg. von Lysol gegenüber den selbst bereiteten und handelsüblichen Kresolseifen ist zu erklären: 1. durch den etwas höheren Kresolgehalt, 2. durch den hohen Palmitinsäuregehalt der Seife, 3. hauptsächlich durch die Wahl der Kresole, welche ganz oder teilweise aus dem Kreosotöl stammen.

Prüfung von Kresolseifen. Von den bis jetzt gebräuchlichen Methoden zur Best. des Kresolgehaltes, bezw. zur Trennung der Kresole von der Seife ist diejenige von FISCHER u. KOSKE die beste, für ein Apothekenlaboratorium aber weniger geeignet, während das Verf. von ARNOLD u. MENTZEL Mängel besitzt. Vf. hat das letztere Verf. dadurch modifiziert, daß er durch Zugabe von Glycerin zur Kresolseife die Zers. der Seife bei der direkten Dest. nach Möglichkeit vermeidet. Man mischt 20 ccm Kresolseife mit 40 ccm Glycerin in einem ca. 200 ccm-Fraktionierkolben von Jenaer Glas gründlich, destilliert die Hälfte des Gemisches unter Benutzung eines Kühlers in einen Meßzylinder, wobei die Temp. nicht über 280° steigen soll, schüttelt das Destillat mit dem gleichen Vol. einer Mischung aus zwei Tln. konz. H_2SO_4 und 1 Tl. W. und liest nach kurzer Zeit das Vol. des wasserfreien Kresols ab. In den Fraktionierkolben gibt man nach dem Abkühlen 100 ccm h. W. und gießt die Fl. entweder in einen Meßzylinder mit 20 ccm oder mehr n. H_2SO_4 und liest die abgeschiedenen Fettsäuren, am besten nach Zusatz von 10 ccm PAe., ab. Oder man gibt zu der Seifenlg. 2,5—3 g festes Paraffin und 20 ccm n. H_2SO_4 , erhitzt auf dem Wasserbade, bis die Fettsäuren sich mit dem Paraffin zu einer klaren Ölschicht vereinigt haben, läßt erkalten und gießt die Fl. von dem erstarrten Fettkuchen ab. Man spült Kolben und Fettkuchen zweimal mit 30 bis 50 ccm W. nach, erhitzt den Fettkuchen so lange mit kleiner Flamme, bis alles W. verdampft ist, wägt und bestimmt so den Fettsäuregehalt. In der von der Fettmasse abgegossenen Fl. samt Waschwässern ermittelt man durch n. KOH und Phenolphthalein den Alkaligehalt der Kresolseife. Der Wassergehalt der Kresolseife ergibt sich dann aus der Differenz. Will man das Kresol auf Neutralöle untersuchen, so trennt man dasselbe im Scheidetrichter von der S., spült es mit 100 ccm 9%ig. Natronlauge in eine Bürette, läßt über Nacht stehen u. liest, event. nach Zusatz von PAe., ab. Die im Kolben nach dem Vertreiben des W. zurückgebliebenen Fettsäuren werden in w., absol. A. gel. und ihre Neutralisationszahl durch Natronlauge und Phenolphthalein bestimmt. Durch Abzug des jetzt ermittelten Alkaligehaltes von der zuerst gefundenen erhält man den Alkaliüberschuß der Kresolseife. — Bei Anwendung dieser Untersuchungsmethode muß das Kresol völlig alkoholfrei sein. Ein Alkaliüberschuß der Seife beeinflusst das Resultat nicht. (Apoth.-Ztg. 24. 641—42. 1/9. München. Lab. d. Städt. Krankenhausapotheke r. d. Isar.)

DÜSTERBEHN.

Technische Chemie.

G. de Voldere, *Bibliographische Übersicht über die technische Chemie für das Jahr 1908*. Beschreibung einiger im Jahre 1908 in die chemische Industrie eingeführter neuer Verff. (Ball. Soc. Chim. Belgique **23**. 401—25. Oktbr.) HENLE.

Roos, *Destillationsaufsatz von Bonnel für die Kleinindustrie*. Der von BONNEL angegebene Rektifikator (Fig. 80) findet seinen Platz über der Retorte zwischen Helm und Hals und besteht aus einem System von sechseckigen, nahtlosen Röhren, die so angeordnet sind, daß die Dämpfe, die in den App. eintreten, den Windungen der Zwischenräume folgen müssen. Der Zwischenraum zwischen je zwei benachbarten Röhren beträgt ungefähr 1 mm. Daher passieren die Dämpfe den Aufsatz in sehr dünner Schicht u. nehmen sehr bald die Temp. der Wände und somit des Kühlwassers an, die durch Zu- und Abfluß konstant erhalten wird. Bei Gemischen von z. B. Ä., Chlf. und A. wird die Temp. des Kühlwassers nacheinander auf 36,5°, 60,8° und 79,9° eingestellt. Die Vorzüge des App. sind Ersparnis von Heizmaterial u. Arbeit, sowie Schnelligkeit der Operation. Da die Dämpfe an der Kühlschlange mit einer Temp. ankommen, die dem Verdichtungspunkt nahe ist, so ist nur wenig Kühlwasser nötig, und es entstehen keine Verluste, da die Kondensation vollkommen ist. Ferner kann man mit App. den A. jeder Mischung

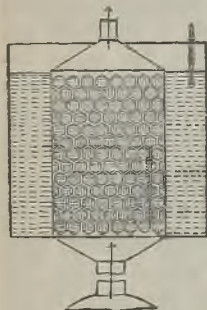


Fig. 80.

von A. und W. in einem vorausbestimmten Gehalt erhalten. Vf. hat gute Versuchsergebnisse erzielt. Der App. ist geeignet für Branntwein, Kognak- und Tresterdestat., für pharmazeutische Laboratorien, für Fabriken von Essenzen und Parfümerien etc. (Chem.-Ztg. **33**. 1106. 16/10.) ALEFELD.

G. A. Bruhn, *Siziliens Schwefel und die direkte Verwendung der Schwefelersze zur Schwefelsäurefabrikation*. Referat hauptsächlich technisch-ökonomischen Inhalts mit besonderer Betonung des Hinweises von G. ODDO (Chem.-Ztg. **32**. 145; C. **1908**. I. 1582), die Schwefelersze direkt zur Schwefelsäurefabrikation zu verwenden. (Chem. Ind. **32**. 560—65. 1/10. Calalzio.) BLOCH.

B. Vondráček, *Ausgewählte Kapitel aus der Eisenemalliertchnik*. Fortsetzung von Sprechsaal **42**. 201 u. 220; C. **1909**. I. 2034. Es wird eine Übersicht über die *Zinnoxidersatzmittel* gegeben, als welches allein und auch nur selten Kryolith in Betracht kommt. (Sprechsaal **42**. 584—85. 7/10. 598—99. 14/10.) BLOCH.

B. Vondráček, *Über Ausdehnungskoeffizienten des Eisenemails*. Bemerkungen zu MAYER und HAVAS (S. 2047). Erwünscht für die Technik wäre auch eine Unters. des Verhaltens des Emails bei Temp. zwischen 100 und 500°. (Sprechsaal **42**. 513—14. 2/9.) BLOCH.

W. G. Worcester, *Die Funktion des Aluminiumoxyds in Krystallglasuren*. Während die Vorschriften amerikanischer u. französischer Keramiker für Krystallglasurtypen keine Tonerde enthalten, enthalten die Vorschriften deutscher Herkunft meist 0,05 Äquivalente Al_2O_3 . Die Unterss. des Vf. zeigen, daß Al_2O_3 das Wachstum der Krystalle zwar nicht zu beschleunigen scheint, daß aber dessen Anwendung doch zu empfehlen ist, da es die Wrkg. der Hitze auf die Glasuren verzögert und

sie in einem größeren Temperaturintervall verwendbar macht. Es empfiehlt sich die Einführung durch rohen Ton, wegen der durch ihn bedingten Erleichterung beim Auftragen des Glasurbreies und wegen seiner Wrkg. gegenüber der Fritte im Feuer. (Transact. Americ. Ceram. Soc. 10. 450—83; Sprechsaal 42. 553—54. 23/9. Columbus, Ohio.)

BLOCH.

A. S. Watts, *Die Wirkung verschiedener Calciumverbindungen als Flussmittel in Porzellanmassen*. Der Vf. untersuchte Kreide, Marmor, Pariser Gips und Flußspat und kommt zum Schluß, daß ein geringer Kalkzusatz bei geeigneter Arbeitsweise die Farbe des Porzellans verbessern kann. Jede kalkhaltige Porzellanmasse erfordert ihre besondere Behandlung. — Purdie kommt auf Grund seiner Verss. über den *Einfluß des Brennverf. auf das spez. Gewicht* zu folgenden Schlüssen: Porzellane und sonstige verglaste Waren sind nicht so kompakt, als man sie auf Grund der üblichen Messungen der Wasseraufnahmefähigkeit, Porosität u. Schwindung gehalten hat. In manchen Fällen treten durch das Brennen Änderungen des Molekularvolumens ein. Zweifelhaft bleibt, ob die ermittelten eingeschlossenen Hohlräume die ursprünglich offenen Poren sind, die durch die Verglasung verschmolzen wurden, oder ob durch B. und Ausdehnung von Gasen neue Hohlräume entstehen. Die Zunahme des Volumens des festen Materials und der Hohlräume im Innern ist bedeutend. (Transact. Americ. Ceram. Soc. 10. 265; Sprechsaal 42. 567—69. 30/9.)

BLOCH.

Eduard Berdel, *Mergelton als Verdichtungsmittel für niedrig gebrannte Massen*. Die Verss. ergeben, daß kalkhaltige, leicht schmelzbare Tone ein dankbares Mittel sind, um Steinzeugtone oder überhaupt plastische Tone bei verhältnismäßig niedriger Temp. zum Sintern zu bringen. Für Kacheltone bieten Töpfer- und Ziegeltone guten Ersatz. — Es wird weiter eine Steinzeugtechnik auf solchen niedrig sinternden Scherben ausgearbeitet. (Sprechsaal 42. 581—83. 7/10. 595—97. 14/10.)

BLOCH.

Alvin J. Cox, *Rohzementmaterial auf den Philippinen*. Es werden die Ausgangskörper des Zements, Kalksteine und Tone, auf einigen Inseln der Philippinen und auch Kohlearten, welche sich für die Zementerst. eignen, analysiert und miteinander verglichen. (The Philippine Journ. of Science 4. 211—29. Mai. Manila, P. I. Lab. of Inorgan. and Physical Chem. Bureau of Science.)

LEIMBACH.

Leonhard Treuheit, *Aus der Eisen- und Stahlgießereipraxis*. Was die *Zus. des Schrotts* betrifft, so sollte bei Verwendung von gekauftem Alteisen die Probenahme in der Weise geschehen, daß man von einer Ladung 25 oder mehr kleine Gußstückchen im Tiegel zu einem Blöckchen schm. und von diesem Probespäne zur chemischen Unters. entnimmt. — Verss., durch Zusatz von 50%ig. *Ferrosilicium* den Si-Gehalt fl. Eisens von 1,8% auf 2,5% zu steigern, ergaben ungünstige Resultate, da das 50%ig. *Ferrosilicium* im Eisenbade ungleichmäßig aufgenommen wurde. — Die Aufnahme von 90%ig. *Titan* in fl. Eisen erwies sich gleichfalls als äußerst schwierig. — Ein guter *Schmelzkoks* soll ca. 1,2% S, 6—9% Asche und höchstens 5% W. enthalten. Da ein Wassergehalt bis zu 9% sich als günstig erweist, so kann Koks ohne Bedenken im Freien gelagert werden. — Was die Frage betrifft, ob ein *Kupolofen* mit Vorherd einem solchen ohne Vorherd vorzuziehen ist, so sind verschiedene Faktoren zu berücksichtigen. Für Klein- u. Mittelguß bei täglichem Betrieb ist der Unterherdofen besser als der Vorherdofen; bei Herst. von Schwer- und Zylinderguß ist der Vorherdofen vorzuziehen.

Die Ursache der *Porosität des Stahlgusses* ist meist in nicht sachgemäßer Behandlung der Stahlgußformen zu suchen. — *Zwecks* Beseitigung der im Stahl stark

auftretenden *Lunker* ist es vorteilhaft, den Einguß möglichst an der untersten Stelle einer Form u. an den dünnwandigsten Stellen anzuschneiden. Beim Walzen-
guß empfiehlt es sich, den Einguß stets durch Bewegen der Pfanne an verschiedene
Stellen des Kopfquerschnitts zu verlegen. — Zur *Vermeidung von Warmrissen* wählt
man für Körper, welche unbedingt dicht sein sollen, eine Stahlorte mit hohem
C-Gehalt und mit über 50 kg Zugfestigkeit pro qmm; auch niedriger Mn-Gehalt
begünstigt Warmrisse. — Für die Entstehung von *Wurmgingen* müssen die aus
dem Formmaterial sich entwickelnden Wasserdämpfe u. andere Gase verantwortlich
gemacht werden; will man sie vermeiden, so trockne man die Formen gut aus u.
vermeide Zusätze von Graphit, Holzkohlen u. Kokspulver im Formmaterial. (Stahl
u. Eisen 29. 1023—30. 7/7. 1192—96. 4/8. Elberfeld.) HENLE.

Edmund v. Maltitz, *Ferrotitan*. Daß hochprozentiges *Ferrotitan* sich mit Guß-
eisen und Stahlguß schlecht legiert (vgl. TREUHEIT, vorst. Ref.), ist zuzugeben;
niedrigprozentiges (10—15% Ti enthaltendes) Ferrotitan ist dagegen sehr leicht in
fl. Roheisen oder Stahl aufzulösen und erweist sich als hervorragender Zusatz zu
Stahl und Eisen. (Stahl u. Eisen 29. 1410—11. 8/9. Barmen.) HENLE.

F. Janda, *Rohstupp vom Schüttelofen Nr. III der K. K. Quecksilberhütte in Idria*.
In den Kondensatoren erhält man bei der trockenen Dest. schwarze, staubige
Stupp, ein Gemisch von fein verteiltem *Quecksilber* mit Ruß und anderen Stoffen.
Es werden die Resultate einer qualitativen und quantitativen Unters. des Stupp-
mehles angegeben (u. a.: 65,42% Hg, 2,96% Fe₂O₃, 2,51% SiO₂, 9,81% C, ca. 1,8%
KW-stoffe). Die Rohstupp enthielt 11,2% Nässe. Das Stuppwasser roch nach
Carbolsäure, während der Geruch der Stupp selbst an Methylamin erinnerte. Der
alkoh. Extrakt der Stupp zeigt gelbe Farbe und von oben gesehen grünliche Fluo-
rescenz. — Die Verhüttung von Erzgröbe und Grobkies wird in Schachtöfen vor-
genommen; man verwendet dazu weiche Holz- oder Nußkohle. Die resultierende
Rohstupp enthält ca. 95% Hg. Der Hauptunterschied zwischen dieser Rohstupp
und der Schuttstupp besteht in einem größeren Gehalt der ersteren an weichem,
graphitischem C. Das Auspressen ist daher im ersten Falle schwieriger u. unvoll-
ständiger. (Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 57. 637—41. 16/10.) BUCGE.

G. Hauser, *Über den Wirkungswert der in der Praxis gebräuchlichen Zusätze
und Füllmittel in Seifen und seifenhaltigen Marktartikeln* (vgl. S. 1503). Aus den
eingehenden Besprechungen des Vf. ergibt sich folgende Klassifikation der allgemein
im Handel vorkommenden aufgebesserten und gefüllten Seifen und seifenhaltigen
Prodd.

A. Seifen und seifenhaltige Artikel mit Aufbesserungsmitteln I.
mit allgemein die Seifenwrkg. verbessernden Zusätzen a) Ammoniumsalze, b) Soda
(Pottasche), c) Ammoniumsalze mit Soda (für erhöhte Wrkg.), d) Ammoniumsalze
mit Borax oder phosphorsaurem Natrium. II. mit in speziellen Fällen die Seifen-
wrkg. verbessernden Zusätzen, a) Ammoniumsalze-Glycerin, Ammoniumsalze-Alkohol
für Neutralschmutzentfernung, b) Ammoniumsalze-Glycerin, Alkohol-Terpentinöl
für Neutralschmutzentfernung u. Bleichwrkg., c) Harz in k. Anwendung für erhöhte
reinigende Wrkg., d) Kartoffelmehl, Stärke, Dextrin, Pflanzenschleim zur Zurück-
setzung der alkal. Wrkg., also zum Schutz der Faser auf Rechnung eines Mehr-
verbrauchs an Seife, e) Eiweiß, Albumin; zur Verleihung gleicher Eigenschaften
wie unter d) doch nur für k. Anwendung.

B. Seifen und seifenhaltige Artikel mit Füllmitteln, I. mit Füllmitteln
zur Verleihung bestimmter Eigenschaften: a) Borax, phosphorsaures Natrium, zur
Enthärtung des W., b) Carbolsäure, Kresylsäure, Salicylsäure zu Desinfektions-

zwecken, c) Bleichpräparate, d) terpentinöhlhaltige Prodd. für bleichende Wrkg. II. mit Füllmitteln zur Verbilligung, bzw. zur Erhöhung der rein mechanischen Wrkg.: Bimsstein, Talkum, Schwerspat, Kieselgur, Wasserglas, Stärke, Kartoffelmehl und dgl., soweit ihr Prozentsatz die Erreichung der sub A. II., d) u. e) angestrebten Eigenschaften überschreitet. Unter Zuhilfenahme dieser Tabelle wird der Seifentechniker die richtigen Aufbesserungs- u. Füllmittel für Spezialfabrikate auswählen können. Bei neuen Präparaten wird man durch Best. der Quellfähigkeit, des Emulgierungsvermögens, durch Erforschung der physikalischen und chemischen Eigenschaften des fertigen Prod. die besondere Verwendbarkeit ermitteln können. (Seifensieder - Ztg. **36**. 1275—77. 27/10. 1329—30. 3/11. und 1356—57. 10/11.)

ROTH-Cöthen.

Ernst Luksch, *Neuerungen in der Stearinindustrie*. Ein Bericht über die Fabrikationsfortschritte der letzten 10 Jahre, umfassend a) die Rohmaterialien der Stearinindustrie, b) Verarbeitung des Rohmaterials. Am Schlusse dieser Übersicht tritt Vf. dafür ein, mehr als bisher in technischen Fragen den Rat und die Hilfe eines Konsulenten, des unparteiischen Sachverständigen, heranzuziehen, wie es bereits im Ausland, weit mehr als in Deutschland, zu geschehen pflegt. (Seifensieder-Ztg. **36**. 1277—79. 27/10. u. 1331—32. 3/11. Frankfurt a. M.) ROTH-Cöthen.

L. Janke, *Backpulver*. Vf. bespricht die Zus. und Herst. der im Handel befindlichen Backpulver, die als CO₂-enthaltendes Mittel durchweg Natriumbicarbonat, als CO₂-ausscheidende Mittel Weinstein, Weinsäure, saures Calciumphosphat, Natriumbisulfat, Citronensäure und dgl. enthalten. Am billigsten stellt sich ein Backpulver aus Natriumbisulfat und -bicarbonat, am teuersten das aus Weinstein und Bicarbonat, doch gewährt das letztere bis jetzt noch die ruhigste Entw. der CO₂. (Seifensieder-Ztg. **36**. 1287—88. 27/10.) ROTH-Cöthen.

W. Suida, *Über die Beschaffenheit der Wolle und die hydrolytischen Vorgänge beim Färben derselben*. Die Vorgänge beim Beizen und Färben von Schafwolle mit sauren Beizen oder direktziehenden Farbstoffen bestehen einerseits in der sofort beginnenden Hydrolyse der Wolle bei den notwendigen Operationen und andererseits in der B. mehr oder weniger wl. Verb. der aktiven Gruppen der Wolle mit entsprechenden Bestandteilen der Beizen oder Farbstoffe. Da bei der Hydrolyse der Eiweißkörper die resistenterere Antigruppe vorwiegend die basischen Bausteine der Eiweißkörper enthält, so ist es auch erklärlich, daß die sauren Farbstoffe im Verlauf der Hydrolyse länger Fällungen erzeugen als die basischen, und daß die Solidität der mit sauren Farbstoffen erzeugten Färbungen eine größere ist als die mit basischen Farbstoffen. — Zur Herst. von einwandfreiem Versuchsmaterial darf man die rohe Schafwolle nur mit solchen Mitteln behandeln, welche die Verunreinigungen lösen, ohne das *Keratin* anzugreifen. Dies gelingt nur mit neutralen, fettlösenden Extraktionsmitteln oder höchstens lauwarmem W.; mit Alkalien, SS. oder sd. W. beginnt sofort Hydrolyse des Keratins (vgl. GELMO, SUIDA, Monatshefte f. Chemie **27**. 225; C. 1906. I. 1680).

Das Verhalten der Wolle im neutralen und sauren Bad gegen saure und basische Farbstoffe wird unter dem Gesichtspunkt diskutiert, daß die Färbung auf einer Bindung von sauren oder basischen Gruppen der Wolle mit Farbbasen oder Farbsäuren zu wl. oder unl. Verb. beruht. Je stärker sauer ein Zusatz ist, desto mehr ist er imstande, das Anfärben basischer Farbstoffe auf Wolle zu verhindern und das Anfärben von Salzen der Farbsäuren zu befördern. Zur Erklärung der Tatsache, daß mit Mineralsäuren behandelte Wolle, deren basische Gruppen also abgesättigt sind, sich doch mit Farbsäuren intensiv anfärbt, ist anzunehmen, daß die Farbsäure die Mineralsäure unter B. einer unl. Verb. verdrängt. Dies läßt sich

dadurch beweisen, daß man die basischen Gruppen der Wolle an SS. bindet, die mit komplizierten organischen Basen unl. Salze geben; mit solchen SS. behandelte Wolle färbt sich dann in den Salzen der Farbsäuren oder in den Farbsäuren selbst sogar bei Ggw. von Mineralsäuren nicht an. Letzteres ist z. B. bei mit *Phosphorwolframsäure* behandelter Wolle der Fall, die durch basische Farbstoffe (Krystallviolett, Fuchsin) intensiv gefärbt wird. Daß es sich dabei um die B. von unl. phosphorwolframsaurer Wolle handelt, erhellt daraus, daß die Wolle durch Behandeln mit Ammoniumcarbonat wieder ihre ursprünglichen Eigenschaften annimmt. — Phosphormolybdänsaures NH_4 ist für derartige Verss. nicht verwendbar, da es von der Wolle unter Graublaufärbung reduziert wird. — Tanninlsg. färbt Wolle in der Wärme chamois bis hellolive, ohne als S. zu wirken. — Mit Phosphorsäure oder Metaphosphorsäure behandelte Wolle färbt sich nach dem Waschen mit W. im neutralen Bad mit Krystallponceausalz kräftig an. Durch Krystallviolett wird mit Phosphorsäure behandelte Wolle schwach, mit Metaphosphorsäure gebeizte sehr intensiv angefärbt; da k. Metaphosphorsäurelsg. im Gegensatz zu Phosphorsäure Krystallviolettlag. fällt, ist zu schließen, daß sich bei der Behandlung mit w. Metaphosphorsäurelsg. auf der Wolle *Metaphosphorsäure* fixiert. Durch Behandeln mit Ammoniumcarbonat erlangt die so gebeizte Wolle wieder ihre ursprünglichen Färbeeigenschaften.

Durch Verss. mit den swl. freien Farbsäuren von Kongorot, Benzopurpurin 4 B, Toluylenorange, Chrysofenin und Salmrot bestätigte Vf. die Resultate von NIETZKI, daß die freien Farbsäuren der Azofarbstoffe die Wolle in der Farbe der Farbsalze anfärben. — Lsgg. von Glycin, Alanin, Leucin und Tyrosin vermögen selbst kochend die Suspension der Kongosäure nicht zu verändern, dagegen werden Guanidincarbonat, Dicyandiamid, Melam, Argininnitrat, Histidinhydrochlorid (mit etwas Natriumacetat), Casein, Eieralbumin und Blutfibrin teils in der Kälte, teils beim Erwärmen von dieser Suspension glatt rot gefärbt, wobei mitunter charakteristische Ndd. entstehen. (Ztschr. f. angew. Ch. 22. 2131—34. 29/10. [10/9.])
HÖHN.

J. Rosenberg, *Über Küpenfarbstoffe*. Zusammenfassender Vortrag mit besonderer Berücksichtigung der *Thioindigofarbstoffe*. (Ztschr. f. angew. Ch. 22. 2129 bis 2131. 29/10. [27/9.]; Färber-Ztg. 20. 353—58. 15/11.)
HÖHN.

P. Friedländer, *Über den antiken Purpur*. Die Ausführungen sind im wesentlichen von historischem Interesse. Bezüglich des chemischen Teiles vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 765; C. 1909. I. 1096. (Naturw. Rundsch. 24. 533—36. 21/10.; Ztschr. f. angew. Ch. 22. 2321—24. 26/11. Vortrag vor der 81. Versammlung Deutscher Naturforscher u. Ärzte. Salzburg. [24/9.])
HÖHN.

Fr. Limmer, *Farbenanpassungsverfahren*. Zusammenstellung der wichtigsten Literatur. (Photograph. Korrespondenz 1909. März. [12/1.] 2 SS.; Photograph. Rundschau 1909. Heft 7. [12/1.] 2 SS. Sep. vom Vf.)
HÖHN.

Fr. Limmer, *Beiträge zum Farbenanpassungsverfahren*. Besprechung einer Arbeit von K. GEBHARDT (Photograph. Industrie 1909. 247). Vf. wiederholt seinen Vorschlag, für „Ausbleichverfahren“ die Bezeichnung „Farbenanpassungsverfahren“ einzuführen. Nach GEBHARDT ist die Wrkg. einer Verb. auf die *Lichtempfindlichkeit* eines Farbstoffes abhängig von der Natur des Farbstoffes, der Ggw. anderer Farbstoffe oder Salze, dem Medium, bezw. Substrat und den Konzentrationsverhältnissen; Vf. fügt diesen Faktoren noch Lichtquelle, Temp. und Farbstoffträger bei. (Photograph. Korrespondenz 1909. April. [7/3.] 3 SS. Sep. vom Vf.)
HÖHN.

Fr. Limmer, *Beiträge zum Farbenanpassungsverfahren*. Unters. der sensibilisierenden Wrkg. des *Anethols*. Verschiedene Di- und Triphenylmethanfarbstoffe liefern auch im Dunkeln bei Einw. von Wärme farblose Verb. mit Anethol. Andererseits gibt es Farbstoffe, bei denen eine wesentliche Lichtempfindlichkeit erst auf Zusatz von Anethol eintritt, und bei denen für das Wirksamwerden des *Anethols* Licht Bedingung ist. Hierher gehören hauptsächlich halogensubstituierte Pyroninfarbstoffe; bei diesen wächst die Fähigkeit, mit Anethol im Licht farblose Verb. zu bilden, mit der Zahl der Halogensubstituenten. — *Cellulose* erhöht die Lichtempfindlichkeit einzelner Farbstoffe. Die für das Farbenanpassungsverf. geeigneten werden von *Cellulose* nicht oder höchstens ungünstig beeinflusst. — Die Farbstoffe, deren Anpassungsgeschwindigkeit durch Anethol wesentlich erhöht wird, gehören bestimmten Klassen an, doch läßt sich noch kein gemeinsamer Gesichtspunkt feststellen. — Bei der sensibilisierenden Wrkg. des *Anethols* handelt es sich im wesentlichen um photochemische Rkk. (Photograph. Korrespondenz 1909. Juni. [Mai.] Braunschweig.) HÖHN.

Albert Hesse, *Über die Entwicklung der Industrie der ätherischen Öle in den letzten 25 Jahren*. Vf. gibt in dieser Abhandlung auf Grundlage eigener Erfahrung einen Überblick über die Entw. der Industrie der äth. Öle in Deutschland u. ihre Leistungen seit dem Beginne und unter dem Einflusse der Forschungen WALLACHS. Einige der bedeutendsten Firmen dieses Industriezweiges haben dazu Beiträge, ihr allmähliches Aufblühen schildernd, geliefert. (WALLACH-Festschrift 1—151. Oktober.) HELLE.

Frederic S. Hyde, *Definition der Bezeichnung „Gasolin“*. Vf. regt an, die vielgebrauchte Bezeichnung *Gasolin* genauer zu definieren, und zwar bezüglich der Zus. (ob aus Pentan, Hexan, Heptan etc. bestehend, und welche KW-stoffe vorherrschend), des Kp. und der Herkunft (ob ein Anteil des PAe., oder ein Naphthadestillat), sowie des Verhältnisses, in dem Gasolin zu Benzin steht. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 1. 377—78. Juni. [13/4.] New-York.) POSNER.

Otto Poppenberg und **Erich Stephan**, *Über die Zersetzung des Pulvers in der Waffe*. (Fortsetzung von S. 1506) Um über die Zers. des Pulvers im Gewehr Aufschluß zu erhalten, haben die Vf. den Lauf eines Gewehres an 4 Stellen angebohrt und durch eine geeignete Apparatur während des Schusses die Gase für die Unters. entnommen. Beschreibung und Abbildung der Versuchsanordnung s. Original. Die Verss. ergaben, daß die Gase während der Geschoßbewegung noch reagieren, u. daß im Moment der Explosion mehr Kohlenoxyd in den Zersetzungsprodd. des Pulvers vorhanden ist, als durch die Analyse des Gases beim Schuß in der Bombe gefunden wird. Für das Verhältnis von *Kohlensäure* zu *Kohlenoxyd* wurde gefunden:

Entfernung von Bohrung und Mündung in cm	0	20	42	52
CO ₂ : CO	0,402	0,359	0,321	0,298
	0,385	0,363	0,327	
		0,363		

An der Mündung des Gewehres ist die Gaszus. die gleiche wie beim Schuß in der Bombe bei einer Ladedichte von ca. 0,14, während die nahe der Stelle des höchsten Gasdruckes aufgefangenen Gase fast die für den Moment der Explosion theoretisch berechnete Zus. zeigten. (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 4. 388—89. 15/10. Charlottenburg. Lab. d. Militärtechn. Akad.) HÖHN.

Robert C. Schüpphaus, *Über schwer gefrierbare Nitroglycerinsprengstoffe*. Vf. berichtet an der Hand der Patentliteratur über die Bestrebungen, den Gefrierpunkt des Nitroglycerins in Sprengstoffen herabzudrücken. Die besten Resultate wurden bis jetzt mit den Salpetersäureestern des Dinitroglycerins und seiner Abkömmlinge, ferner der polymeren Formen des Glycerins erzielt. — *Dinitroglycerin* zeichnet sich auch durch hohe Gelatinierungsfähigkeit gegenüber Nitrocellulose u. Beständigerkeit der so erhaltenen Prodd. aus. (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 4. 405—6. 1/11. New-York.) HÖHN.

W. Fahrion, *Über die Vorgänge bei der Lederbildung*. Die tierische Haut vermag Kolloide zu adsorbieren, ohne sie chemisch zu verändern; außerdem vermag sie gewisse O-haltige Körper, auch gelöste, in Anhydroderivate überzuführen, die, im letzteren Falle, häufig im Lösungsmittel swl. oder unl. sind und sich auf der Hautfaser niederschlagen. Die tierische Haut ist ein hochmolekularer, amphoterer Körper, sie enthält N-haltige basische Gruppen und saure OH-Gruppen; erstere sind die reaktionsfähigeren und die Ursache der Unbeständigkeit der Haut. Man hat zu unterscheiden zwischen dem primären u. dem sekundären oder eigentlichen Gerbstoff eines Gerbmateri als. Ersterer kann auch der eigentliche sein, verschiedentlich wird er aber erst durch den Luft-O oder durch Wasser in den eigentlichen, der erst mit der Haut reagiert, umgewandelt. Das Gerbmateri enthält außerdem noch andere Stoffe, die entweder Ballaststoffe sind oder den Gerbeprozess beeinflussen können, ohne für ihn von wesentlicher Bedeutung zu sein. Der eigentliche Gerbstoff darf kein Kolloid sein. Alle eigentlichen Gerbstoffe enthalten reaktionsfähigen O. Leder ist tierische Haut, die beim Einlegen in W. u. nachheriges Trocknen weich und geschmeidig bleibt, bei Ggw. k. W. nicht fault und beim Kochen mit W. keinen Leim liefert. Die echte Gerbung ist in der Hauptsache ein chemischer Vorgang, dem aber einleitende physikalische Vorgänge unentbehrlich sind. Der chemische Teil der Gerbung besteht in einer durch Kondensationsvorgänge veranlaßten Komplexbildung unter Austritt von H_2O , zu dem die Haut den H, der Gerbstoff den O liefert. Neben der echten besteht noch eine Pseudogerbung, bei der die Haut katalytisch wirkt, und den Pseudogerbstoff in amorphe Anhydroderivate umwandelt und auf sich niederschlägt. Erfolgt der Nd. aus wss. Lsg., wie bei der Tannin- u. Phlobaphengerbung, so ist der Vorgang umkehrbar, erfolgt er aus alkoh. Lsg. oder ohne Lösungsmittel, wie bei der die Sämischerbung begleitenden Lactongerbung, so kann der Nd. so fest haften, daß er beim Kochen mit W. die Geschwindigkeit der Leimbildung beeinträchtigt. Infolge nachträglicher chemischer Rk. zwischen der Haut und dem gefällten Pseudogerbstoff kann die Pseudogerbung ganz oder zum Teil in eine echte Gerbung übergehen, wie beim Chromleder.

Zur Sämischerbung dient saurer Dorschlebertran; der primäre Gerbstoff ist eine stark ungesättigte Fettsäure, der sekundäre ein Peroxyd dieser. Luft ist notwendig, zur Gerbung, Licht wirkt beschleunigend. Die Pseudogerbung ist ohne wesentlichen Einfluß; der primäre Pseudogerbstoff besteht aus Oxyssäuren, entstanden durch Umlagerung überschüssigen Peroxyds, der sekundäre aus Lactonen. Bei der Aldehydgerbung ist der Formaldehyd primärer und eigentlicher Gerbstoff; eine Pseudogerbung findet nicht statt. Lösungsmittel ist in der Praxis W. Bei der vegetabilischen Gerbung mittels Rinden, Hölzern, Blättern etc. wird die Zahl der Ballaststoffe durch Verwendung des W. als Lösungsmittel eingeschränkt; bei der echten Gerbung besteht der primäre Gerbstoff aus o- oder p-Polyphenolen, der sekundäre aus Chinonen; der primäre Pseudogerbstoff besteht aus Phlobaphenen. Für beide Gerbearten ist W. notwendig; Luft und Licht begünstigen die echte Gerbung erheblich. Die Mineralgerbung ist zunächst eine Pseudogerbung;

primäre Gerbstoffe sind neutrale, sekundäre sind basische Salze von Sesquioxiden; Einw. von W. ist unerlässlich, Luft und Licht sind ohnn Einfluß. NaCl u. K_2SO_4 scheinen die Wasserabspaltung aus dem hydrolytisch gespaltenen Salze zu beschleunigen. Die Pseudogerbung geht allmählich in eine echte Gerbung über, bei der Chromgerbung schneller als bei der Alaungerbung. — Wegen aller Einzelheiten der ausgedehnten Abhandlung muß auf das Original verwiesen werden. (Vgl. Vf. Ztschr. f. angew. Ch. 16. 665; C. 1903. II. 534.) (Ztschr. f. angew. Ch. 22. 2083 bis 2097. 22/10. 2135—44. 29/10. 2187—94. 5/11. [24/8.]) RÜHLE.

Patente.

Kl. 39 b. Nr. 216214 vom 31/8. 1906. [6/11. 1909].

C. Claeßen, Berlin, *Verfahren zur Verarbeitung von Hornabfällen und ähnlichen Substanzen zu plastischen Massen*. Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß man die mit Phenolen oder Anilin oder deren Derivaten vorbehandelten Abfälle von *Horn* und ähnlichen Substanzen event. unter Zusatz an sich bekannter Bindemittel, wie Harze, Gummi, Kohlenhydrate, Cellulosederivate, Leim, Casein oder dgl., mit oder ohne Plastizität in bekannter Weise beeinflussenden Zusätzen, wie Glycerin, Öle, Fette, Faktis, bei einer Temperatur von 120—150° zusammenpreßt.

Kl. 39 b. Nr. 216215 vom 20/7. 1905. [6/11. 1909.]

(Zus.-Pat. zu Nr. 201214 vom 14/7. 1905; C. 1908. II. 999.)

Julius Kathe, Köln, *Verfahren zur Herstellung plastischer Massen aus Casein*. An Stelle von konz. Zinkchlorid oder Schwefelsäure kommen konz. Lsgg. ll. Chloride von alkal. Erden, Erden oder Schwermetallen auf Casein zur Einw.

Kl. 39 b. Nr. 216227 vom 29/8. 1908. [8/11. 1909].

Meyer Wildermann, London, *Verfahren zur Herstellung eines alkali- und chlorbeständigen Hartkautschuks*. Das Verf. zur Herst. eines alkali- u. chlorbeständigen Hartkautschuks aus *Kautschuk* u. Schwefel unter Zusatz von Graphit oder anderen alkali- und säurebeständigen inerten Substanzen ist dadurch gekennzeichnet, daß der *Kautschuk* mit ungefähr so viel Schwefel, als zur B. der Verb. $C_{10}H_{16}S_8$ ausreicht, gegebenenfalls unter Zusatz von 5—15% Graphit gemischt u. die Mischung hinreichend übervulkanisiert wird, und zwar bei reinen Eboniten bei der üblichen Vulkanisationstemp. wesentlich länger als 12 Stdn. und bei Bekleidung von Eisen mit Ebonit etwa 12—24 Stdn.

Kl. 40 a. Nr. 216361 vom 16/12. 1906. [13/11. 1909].

Guido Mojana, Mailand, *Verfahren und Vorrichtung zum Auslaugen von zinkhaltigen Stoffen mit Chlor bei Gegenwart von Kohle*. Zinksalze, z. B. *Zinkcarbonat*, reagieren mit Chlor und Kohle unter B. von *Zinkchlorid*, Kohlenoxyd und Kohlenensäure. Es soll eine möglichst leicht angreifbare Kohle Verwendung finden, insbesondere zerstückelte Holzkohle oder auch durch Dest. von Kohlen, Torf, Braunkohlen oder Holz gewonnener zerstückelter Koks. Die Einw. des Chlors auf die Mischung von Kohle u. zinkhaltigem Material erfolgt eventuell unter Zuhilfenahme geringer Mengen Wasserdampf bei 270—275°.

Kl. 42 i. Nr. 216397 vom 11/9. 1905. [13/11. 1909].

Howard Berkey Bishop, Brooklyn, *Vorrichtung zur Kontrolle und Bestimmung der Zusammensetzung einer Flüssigkeit durch Bestimmung ihrer elektrischen Leitungs-*

fähigkeit im Vergleich mit der einer Normalflüssigkeit. Es sind in den die zu untersuchende Fl. aufnehmenden Behälter zwei Röhren eingesetzt, von denen die eine geschlossen ist und die Normalfl. enthält, während die andere unten offen ist und sich daher mit der zu untersuchenden Fl. füllt, so daß die beiden in den Röhren befindlichen Fl. derselben thermischen Wirkg. der zu untersuchenden Fl. ausgesetzt sind, ohne daß eine Vermischung der zu untersuchenden Fl. mit der Normalflüssigkeit erfolgen kann.

Kl. 421. Nr. 216468 vom 17/2. 1907. [20/11. 1909].

Max Arndt, Aachen, *Apparat zum Prüfen der Luft auf den Gehalt bestimmter Gase, bei welchem das Vorhandensein einer Gasart mit Hilfe eines gefärbten und mit bestimmter Reagensflüssigkeit getränkten Bandes festgestellt wird.* Im wesentlichen besteht der App. aus einem Behälter zur Aufnahme der Reagensfl. und des Fadens oder dergleichen, sowie aus einer Abstreif- u. Verteilungsvorrichtung für die Fl.

Kl. 80b. Nr. 216404 vom 20/3. 1908. [15/11. 1909].

Siemens-Schuckert Werke, G. m. b. H., Berlin, *Verfahren zum Enthärten von Glimmer.* Das Verf. zum Enthärten von Glimmer durch Erhitzen des Glimmers u. darauf folgendes Abschrecken ist gekennzeichnet durch schichtweises Einpacken des zu behandelnden Glimmers in metallene Kästen unter Trennung der Schichten durch Metallplatten, die einen schnellen Wärmeausgleich der Kastenfüllung bewirken. Man gewinnt so ein zum Isolieren von Kollektorlamellen geeignetes Material.

Kl. 891. Nr. 216408 vom 9/12. 1908. [15/11. 1909].

Ernst Paschen, Merseburg, *Verfahren zur Herstellung von Kunsthonig oder flüssiger Raffinade (Fruchtzucker) und Weißzucker aus Rübenroh- oder -nachproduktzucker.* Rübenroh- oder Rübenachproduktzucker wird entweder mit einem event. bis zu 50° erwärmten, konz. Invertzuckersirup von annähernd 70–85% Zuckergehalt (flüssige Raffinade oder Fruchtzucker) in der Zentrifuge gedeckt oder mit genanntem Sirup zuerst gemischt und dann zentrifugiert.

Bibliographie.

- Svedberg, T.**, Die Methoden zur Herstellung kolloidaler Lösungen anorganischer Stoffe. Dresden 1909. gr. 8. XII und 507 SS. mit 3 Tafeln und 60 Figuren. Mark 16.
- Teichert, K.**, Methoden zur Untersuchung von Milch und Molkereiprodukten. (Aus der Sammlung „Die chemische Analyse“ von R. MARGOSCHES.) Stuttgart 1909. gr. 8. 374 SS. mit 54 Figuren. Mark 11,40.
- Tschelinzew, W.**, Individuelle magnesiumorganische Verbindungen und ihre Umwandlung in Oxonium- u. Ammoniumkomplexe. Moskau 1908. gr. 8. 270 SS.
- Uhlenbuth, P., und Weidanz, O.**, Praktische Anleitung zur Ausführung des biologischen Eiweißdifferenzierungsverfahrens, mit besonderer Berücksichtigung der forensischen Blut- und Fleischuntersuchung, sowie der Gewinnung präcipitierender Sera. Jena 1909. gr. 8. VI u. 246 SS. mit 38 Figuren. Mark 6,50.
- Zerr, G., und Rübencamp, B.**, Handbuch der Farbenfabrikation. Lehrbuch der Fabrikation, Untersuchung und Verwendung aller in der Praxis vorkommenden Körperfarben. 2., vermehrte Auflage. Berlin 1909. gr. 8. 912 SS. mit 90 Figuren. Mark 28.