

Apparate.

Theodore W. Richards, *Bemerkungen zum Gebrauch von Zentrifugen* (vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 104; C. 1905. I. 977). Die Abhandlung faßt Vf. dahin zusammen: Der Wert der Anwendung der Zentrifuge zur Reinigung von Substanzen wird von neuem betont, zugleich aber auch auf die Wichtigkeit einer gleichmäßigen Verteilung der Belastung, ferner auf die Gefahr der Verwendung von Glas oder anderem, sehr zerbrechlichem Material in der Zentrifuge und endlich noch auf zwei weitere notwendige Vorsichtsmaßregeln hingewiesen, nämlich: die Tourenzahl sorgfältig zu regulieren und stets den Arbeitenden durch ein starkes Gehäuse, das um die Maschine angebracht wird, zu schützen. (Chem.-Ztg. 31. 1251—52. 18/12. 1907. Cambridge, Mass. HARVARD-UNIV. Deutsch von A. STÄHLER.)

HEIDUSCHKA.

Friedrich Schubert, *Schnellmessur und Schnellpipette*. Vf. beschreibt eine einfache und nicht leicht zerbrechliche Meßvorrichtung für Flüssigkeiten, die es gestattet, bei einer Reihe von gleichartigen Analysen den Zusatz gemessener Mengen von Fällungsmitteln oder anderen Reagenzien zu vereinfachen. Die Schnellmessur soll die einfachen Messuren ersetzen u. das zeitraubende und unreinliche Hantieren mit großen Flaschen vermeiden. Durch die Graduierung ist es möglich, beliebige Mengen schnell und einfach abzumessen. Ein Halbhahn ermöglicht das schnelle Funktionieren des App. Schon äußerlich zeigt seine jeweilige Stellung die Richtung der Kommunikation an. In Stellung I. (vergl. Fig. 5) ist die Messur gegen die aus dem Standgefäße zu strömende Fl. geschlossen, in Stellung II. wird die Messur bis zur gewünschten Marke gefüllt. Ein Zurückbringen nach Stellung I. bewirkt die Entleerung des abgemessenen Flüssigkeitsquantums. Stellung III. ermöglicht, dem Standgefäße auch tropfenweise beliebige Mengen zu entnehmen. Nach demselben Prinzip hat Vf. auch eine Schnellpipette (siehe Figur) konstruiert. Beide Apparate lassen sich fest montiert oder beweglich verwenden. Die Ausführung derselben geschieht durch die Firma H. KAPPELLER-Wien. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. 36. 629—31. November 1907.)

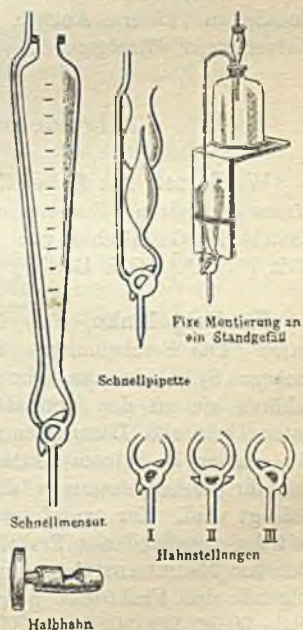


Fig. 5.

Die Ausführung derselben geschieht durch die Firma H. KAPPELLER-Wien. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. 36. 629—31. November 1907.)

BRÄHM.

Walter P. White, *Thermokraftfreie Kompensationsapparate mit kleinem Widerstand und konstanter Galvanometerempfindlichkeit*. Vf. bespricht Kompensationsapparate für elektrische *Temperaturmessungen*, wie sie bei Schmelzpunktsbest. und calorimetrischen Apparaten gegebenenfalls in Anwendung gebracht werden können, und berücksichtigt besonders die Arbeiten HAUSRATHS (Ztschr. f. Instrumentenkunde 26. 175 u. 298) u. DIESELHORSTS (Ztschr. f. Instrumentenkunde 26. 173 u. 297). (Ztschr. f. Instrumentenkunde 27. 210—19. 28/11. [März] 1907. Sep. vom Vf.)

MEUSSER.

S. Lawrence Bigelow u. Adelaide Gemberling, *Kollodiummembranen*. Die Brauchbarkeit u. Nützlichkeit von Kollodiummembranen sind noch nicht genügend bekannt. Eine gute Membran erhält man z. B., wenn man 3 g Pyroxylin in 75 ccm Äther u. 25 ccm Alkohol auflöst u. die Lsg. auf eine ebene Glasplatte oder eine Quecksilberoberfläche aufgießt. 3 Dialysatorgefäße wurden mit je einer Membran aus Pergament, Kollodium u. Goldschlägerhaut versehen und die Geschwindigkeit der Dialyse von kolloidalen Lsgg. von Gold, Eisen- und Aluminiumhydroxyd bestimmt. Es ergab sich, daß die letzte Membran die beste, die erste die schlechteste ist. Bei Kollodium und Goldschlägerhaut trat außer der Dialyse auch eine Osmose in das Innengefäß hinein ein. Bei konstanter Temperatur ist die durch das Kollodium hindurchgehende Menge W. eine lineare Funktion des treibenden Druckes. Bei konstantem Druck (150 mm) verdoppelt sich die Durchgangsgeschwindigkeit bei Erhöhung der Temperatur von 20 auf 30°, doch herrscht keine lineare Beziehung. Verschiedene Häute zeigen verschiedene Absolutwerte der Durchgangsgeschwindigkeit, doch ist der Einfluß von Temperatur u. Druck stets der gleiche. Beim Altern der Membran nimmt ihre Durchlässigkeit für Wasser ab, doch hält diese mehrere Monate an. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 1576—89. November. [August.] 1907. University of Michigan.)

SACKUR.

Allgemeine und physikalische Chemie.

W. Nernst, *Die Entwicklung der allgemeinen und physikalischen Chemie in den letzten 40 Jahren*. Zusammenfassender Vortrag in der Festsitzung der Deutschen Chemischen Gesellschaft vom 11. Nov. 1907. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4617—26. 7/12. [11/11*.] 1907. Berlin)

W. A. ROTH-Greifswald.

W. Dolgolenko, *Über die untere kritische Lösungstemperatur zweier Flüssigkeiten*. Die Erscheinungen der unteren kritischen Lösungstemperatur wurden in binären Systemen nur sehr selten beobachtet. Dagegen bei ternären Systemen gehören sie zu den normalen Erscheinungen. Beachtet man außerdem, daß die untere kritische Lösungstemperatur nur binäre Gemische solcher Fli. aufweist, die schwer in reinem Zustande zu erhalten sind, so erscheint es wahrscheinlich, daß ihr Zustandekommen durch kleine Beimengungen einer dritten Komponente bedingt wird. Zur experimentellen Prüfung dieser Vermutung hatte Vf. die Löslichkeit der verschiedenen Fraktionen des sekundären Butylalkohols in W. untersucht. Der von KAHLBAUM bezogene und mit BaO getrocknete A. wurde durch Dest. in folgende drei Fraktionen getrennt: I. $K_{P_{780,5}}$ 98,0—98,6, D^{20}_4 0,80596; II. $K_{P_{782,5}}$ 98,6—99,0, D^{20}_4 0,80619; III. $K_{P_{780,5}}$ 99,0—99,5, D^{20}_4 0,80663. Die Mischungstemperaturen jeder dieser Fraktionen mit W. wurden nach der ALEXEJEWSchen Methode bestimmt und die Ergebnisse dieser Messungen in der Fig. 6 wiedergegeben. Aus dieser letzteren folgt, daß nur die flüchtigste Fraktion (Kurve I.) zugleich eine obere und untere kritische Lösungstemperatur aufweist; dagegen die beiden anderen Fraktionen (Kurve II. und III.) nur die obere. Dies konnte nur auf solche Weise

erklärt werden, daß die flüchtigere Fraktion des sekundären Butylalkohols noch geringe Mengen von in W. II. ternären Butylalkohols enthält. In der Tat wurde auch durch Zusatz von 11,5% des ternären Butylalkohols zu der III. Fraktion des sekundären A. das Auftreten der unteren kritischen Lösungstemperatur hervorgerufen (Kurve V.). Andererseits konnte durch Zusatz von 10,5% des in W. wl. Isobutylalkohols zu der I. Fraktion das Verschwinden ihrer unteren kritischen Lösungstemperatur erzielt werden (Kurve VI.).

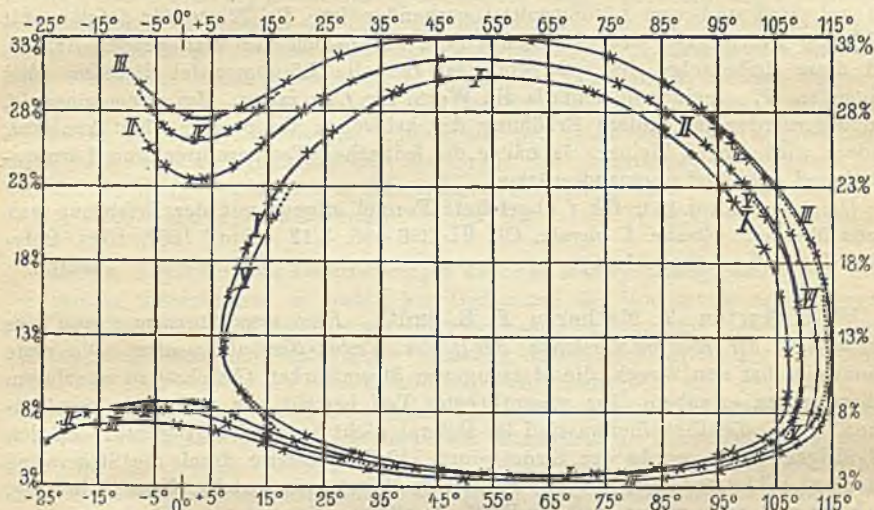


Fig. 6.

Durch diese Verss. ist der Beweis erbracht worden, daß die untere kritische Lösungstemperatur keine normale Erscheinung binärer Systeme bildet. Sie ist nur für die ternären Systeme charakteristisch und bildet ein Analogon der retrograden Kondensation in den binären Systemen.

Das Auftreten der Minima und Maxima der Löslichkeit in den beiden Zweigen der Löslichkeitskurven II. und III. führt Vf. auf Bildung von Hydraten zurück. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **39**. 841—54. 26/10. 1907. Petersburg, Univ.-Lab.)
v. ZAWIDZKI.

M. Centnerszwer, Über kritische Temperaturen der Lösungen. III. Lösungen in Methylchlorid, Äthyläther und Methylalkohol. (cf. Ztschr. f. physik. Ch. 55. 303 und 60. 441; C. 1906. I. 1687 u. 1907. II. 1575.) In analoger Weise wie in den früheren Arbeiten werden die kritischen Temperaturen u. die kritischen Dichten der folgenden Lsgg. gemessen und K , die molekulare Erhöhung der kritischen Temperatur des Lösungsmittels, bestimmt.

1. Methylchlorid als Lösungsmittel. Gelöste Stoffe: Triphenylmethan K 92700, Benzil K 84000, Anthracen K 69800, Diphenylamin K 65900, Phenanthren K 57800, Resorcin K 45600.

2. Äthyläther als Lösungsmittel. Gelöste Stoffe: Triphenylmethan K 76000, Benzil K 61900, Phenanthren K 59000, Diphenylamin K 53500, Resorcin K 46300, Naphthalin K 30700. Die kritische Dichte steigt mit steigender Konzentration stark an, am stärksten für Benzil.

3. In Methylalkohol als Lösungsmittel wird nur Kaliumjodid untersucht; im Mittel ist K 56000.

Für die molekulare Erhöhung K der absoluten kritischen Temperatur T_1 eines Lösungsmittels vom Mol.-Gew. M hat VAN'T HOFF eine einfache Formel abgeleitet, wonach $K/M T_1 = f$ (das ist die „relative molekulare Erhöhung der kritischen Temperatur“) für alle Lösungsmittel konstant, und zwar annähernd 3 sein soll. Vf. vergleicht diese Formel mit allen vorliegenden Bestst. (meist von ihm und von BÜCHNER herrührend) u. findet, daß nur für die am leichtesten flüchtigen Lösungsmittel, CO_2 , NH_3 , CH_3Cl und SO_2 , f annähernd von derselben Größenordnung ist, und von 3 nicht sehr verschieden ist, daß aber sonst eine deutliche Abhängigkeit von gel. Stoff und vom Lösungsmittel vorhanden ist, die Werte für f fallen mit steigender Flüchtigkeit des gel. Stoffes (vgl. die Zahlen der vorliegenden Arbeit), und diese Reihenfolge der gel. Stoffe ist für alle Lösungsmittel dieselbe. Mit steigendem T_1 scheinen gleichfalls die Werte für f zu fallen. Im allgemeinen ist also die relative molekulare Erhöhung der kritischen Temperatur nicht konstant, sondern wird um so kleiner, je näher die kritischen Temperaturen von Lösungsmittel und gel. Stoff aneinanderrücken.

Die von VAN LAAR für f abgeleitete Formel stimmt mit der Erfahrung gar nicht überein. (Ztschr. f. physik. Ch. 61. 356—65. 3/12 [Sept.] 1907. Riga. Polytechn. Inst. Phys.-chem. Inst.)
BRILL.

W. E. Ayrton, T. Mather u. F. E. Smith, *Eine neue Stromwage und eine Bestimmung der elektromotorischen Kraft des Weston-Normalelementes*. Die neue Stromwage hat den Zweck, die Messung von Stromstärken (Ampère) in absolutem Maßsystem zu erlauben. Ihr wesentlichster Teil besteht aus einer sehr empfindlichen Wage, die Einzelheiten sind im Referat nicht kurz wiederzugeben. Zu den endgültigen Verss. wurde der Strom einer 110 Voltbatterie durch die Stromwage und einen Widerstand von 1 Ohm, zu dem das Westonelement im Nebenschluß lag, geschickt und so reguliert, daß die EMK. des Westonelementes gerade kompensiert wurde. Dann konnte diese aus der absoluten Größe der Stromstärke berechnet werden. Sie ergab sich zu 1,018305 Volt bei 17° , im Mittel aus 71 sehr gut übereinstimmenden Verss. Die Genauigkeit der Messung ist größer als die des Wertes der Erdbeschleunigung, die an dem Orte der Messung, in Bushy, zu 981,19 angenommen wurde. Die elektromotorische Kraft des Clarkelementes beträgt bei 15° 1,4323 Volt. (Proc. Royal Soc. London 80. Serie A. 12—18. 9/12. [27/6.*] 1907. National Physical Institute.)
SACKUR.

Friedrich Kohlrausch u. Rudolf H. Weber, *Elektrochemisches Äquivalent und Temperatur*. Es ist nachgewiesen, daß die Stromdichte auf die Größe des elektrochemischen Äquivalents gar keinen Einfluß hat; über den Einfluß der Temperatur liegen noch nicht genügend Beobachtungen vor. RAYLEIGH u. SIDGWICK haben 1884 bei einer Gesamtsilbermenge von 2 g bei 50° ca. 0,8 mg mehr gefunden als bei 4° u. halten diese kleine Differenz für reell. Die Elektrochemie u. Elektronentheorie haben an der Entscheidung der Frage das größte Interesse. Es ist möglich, daß die Größe der anodischen Störungen von der Temperatur abhängt und jenen Unterschied bewirkt hat. Wenn die Konstante des FARADAYSchen Gesetzes von der Temperatur abhängt, müßten an einer Übergangsstelle des Stromes zwischen ungleich warmen Strecken einer Lsg. Ionen frei werden (sichtbar z. B. durch Metallausscheidung, Änderungen der Neutralität, Jodausscheidung.) Diese Ionenabscheidung ist unabhängig von den Wanderungsverhältnissen der Ionen. Die Formeln für die Ionendichte bei allmählicher Änderung der Temperatur und damit des Äquivalentwertes werden abgeleitet. Die Diskussion eines mit NaNO_3 + Lackmus angestellten Versuchs, bei dem eine Temperaturdifferenz von 50° die Neutralität des mittleren Teils der Lsg. nicht änderte, zeigt, daß ein Temperatureinfluß des

elektrochemischen Äquivalentes im positiven oder negativen Sinn die Ordnung von einem Milliontel pro Grad nicht überschreitet. Die Vf. arbeiteten mit U-Röhren aus Jenaer Glas Nr. 59, die mit gelatinierten Lsgg. gefüllt mit dem unteren Ende in ein Eisbad tauchen, während die Lsg. in den vertikalen Schenkeln durch die Stromwärme geheizt wird. Als Elektrolyte werden KCl, NaCl, KJ, KBr, NaClO₃ und NaNO₃ in 30–40%ig. Lsgg. verwendet. Als Gelatinierungsmittel versagten Gelatine und Agar-Agar, während mit A. und W. gereinigtes Arrowroot brauchbar war (1 g auf 4 ccm Lsg.). In nichtgelatinierten Lsgg. vereiteln die Strömungen jede Messung. Die Dauer des Stromschlusses beträgt ca. 1½ Stunden, die Stromstärke ca. 0,1 Amp. Niemals wird eine Farbänderung des Lackmus oder eine Färbung der Stärke durch Jod beobachtet. Aus dem Vers. mit Jodkalium berechnet sich bei der großen Empfindlichkeit der Jodstärkereaktion, daß der Temperaturkoeffizient des elektrochemischen Äquivalents pro Grad unter ein Zehnmilliontel liegt; es ist also zu vermuten, daß die Größe des elektrochemischen Äquivalents von der Temperatur unabhängig ist. (Ber. Dtsch. Phys. Ges. 5. 681–96. 30/11. [15/11.*] 1907. Marburg u. Rostock.) W. A. ROTH-Greifswald.

Brion, *Experimentelle Untersuchungen über den Hochspannungslichtbogen*. Trotz der großen theoretischen u. praktischen Bedeutung des Hochspannungslichtbogens sind viele seiner Eigenschaften noch nicht genügend untersucht. Der Vf. diskutiert die bis jetzt bekannten Beziehungen zwischen Stromstärke, Spannung, Leistungsfaktor und Temperatur des Gleich- und Wechselstrombogens und geht dann zur Beschreibung seiner eigenen Verss. über. Ein zwischen zwei konzentrischen Ringen überspringender Lichtbogen wird durch ein Magnetfeld in dauernde Rotation versetzt; die Elektroden bestehen aus Nickel, Kohle oder Kupfer, doch scheint das Material keinen wesentlichen Einfluß auszuüben. Unterhalb einer Stromstärke von 1 Amp. steigt die Lichtbogenspannung sehr rasch, bei größeren Stromstärken jedoch langsam. Eine Steigerung der magnetischen Feldstärke hat bei konstanter Stromstärke ein Steigen der Spannung zur Folge; dieselbe Wirkung wird bei Zufuhr kalter Luft erzielt. Die Stromspannungskurven sind bei Gleich- u. Wechselstrom ungefähr die gleichen, ebenso die Ausbeute an Stickoxyd, die im Bogen erhalten werden. Diese ist unabhängig von der Rotationsgeschwindigkeit des Bogens, steigt aber mit der Vergrößerung der Apparatdimensionen und der Energiemengen. Bei geringer Luftgeschwindigkeit scheint sie nur von der hineingeschickten Energiemenge abhängig zu sein. Bei Gleichstrom ist die Ausbeute größer, wenn die Kathode innen, und demnach die Lichtbogenspannung geringer ist als bei der umgekehrten Anordnung. Unter den günstigsten Bedingungen wurden über 50 g Salpetersäure pro Kilowattstunde erhalten. (Ztschr. f. Elektrochem. 13. 761–86. 29/11. [13/10.] 1907. Dresden. Elektrotechn. Inst. Techn. Hochschule.) SACKUR.

Kurt Arndt, *Zähigkeit und Leitfähigkeit*. Durch eine Reihe von Arbeiten verschiedener Forscher ist gezeigt worden, daß für die Beziehung von Leitfähigkeit zu Zähigkeit in verschiedenen Lösungsmitteln die Gleichung $\kappa \cdot \eta = \text{konst.}$ wenigstens angenähert gilt. Der Vf. prüft dieses Gesetz nach der schon früher beschriebenen Methode (Ztschr. f. Elektrochem. 13. 509. 578; C. 1907. II. 1045. 1202) für geschm. Natriummetaphosphat u. seine Mischungen mit Borsäure. Zwischen 600 u. 900° ist $\kappa \cdot \eta$ jedoch keineswegs von der Temperatur unabhängig, sondern sinkt mit steigender Temperatur, bis es sich einem konstanten Grenzwert zu nähern scheint. Dieser wird umso eher erreicht, je reicher die Mischung an Borsäure ist. Für konstante Temperatur ist $\kappa \cdot \eta$ vom Mischungsverhältnis unabhängig. Daraus war schon früher geschlossen worden, daß der geschmolzene Elektrolyt vollständig dissoziiert ist. Je mehr Borsäure die Mischung enthält, um so geringer ist die Reibung, die die Kat-

ionen und Anionen beim Stromtransport aneinander erfahren, und um so besser ist die Gültigkeit des obigen einfachen Gesetzes erfüllt. Dies spricht im Sinne der Hypothese von KOHLBAUSCH für die Umhüllung der Ionen mit einer Hülle von Lösungsmittel. (Ztschr. f. Elektrochem. 13. 809—12. 20/12. [4/12.] 1907. Charlottenburg. Elektrochem. Lab. Techn. Hochsch.) SACKUR.

Fritz Deininger, *Über den Austritt negativer Ionen aus einigen glühenden Metallen und aus glühendem Calciumoxyd*. Nach WEHNELT (Ann. der Physik [4] 14. 425; C. 1904. II. 580) sendet glühender, mit Erdalkalioxyd bedeckter Platindraht viel negative Ionen aus, und steigt die Ionenzahl mit der Temperatur in Übereinstimmung mit einer von RICHARDSON aufgestellten Formel. Es ist die Frage, ob die Ionen dem Metall oder dem Oxyd entstammen; wenn ersteres der Fall ist, erleichtern die Oxyde nur den Austritt. Die Verss. werden mit einem sehr komplizierten App. angestellt, einem Vakuumrohr mit Schliff und Quecksilberdichtung, das den elektrisch zu heizenden Draht, ein an ihn angelötetes Thermoelement und einen das Ganze umhüllenden Messingzylinder mit Spalt enthält. Der Vf. gibt die Sättigungsstromstärke als Funktion der Temperatur an für *Platin, Kohle, Tantal* und *Nickeldraht* mit und ohne CaO-Belag. Die RICHARDSONSche Formel stimmt für die Drähte mit und ohne Belag. Während die reinen Drähte erst bei ca. 1300° merkbar Ionen aussenden, und sich jedes Metall verschieden verhält, fallen die Kurven für die mit Calciumoxyd bedeckten Drähte alle zusammen, und sind die Werte unvergleichlich höher. Die Zahl der negativen Ionen im Einheitsvolumen des Metalls, sowie die Arbeit, die ein Ion beim Verlassen des Metalls leistet, wird berechnet. Die Unterschiede zwischen den einzelnen Metallen verschwinden, sobald die Metalle einen CaO-Überzug haben; die in diesem Fall erhaltenen Werte gehören also dem CaO an. Die Ionenanzahl ist für CaO etwa zweimal so groß wie bei reiner Kohle, aber ca. 10000 mal so groß wie bei Tantal, die Arbeit ist bei CaO am kleinsten, bei Pt am größten.

Die Aussendung negativer Ionen aus glühenden Metallen hängt also bedeutend von der Natur der Metalloberfläche ab und ist namentlich gegen Verunreinigung durch Metalloxyde sehr empfindlich. (Ber. Dtsch. Phys. Ges. 5. 674—80. 30/11. [1/11.*] 1907. Erlangen. Phys. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

B. D. Kleeman, *Über die Aussendung von sekundären Kathodenstrahlen durch Stoffe, die der Einwirkung von γ -Strahlen ausgesetzt werden*. Die Verss., auf deren Einzelheiten im Referat nicht kurz eingegangen werden kann, beweisen, daß die γ -Strahlen von Radium nicht homogen sind, sondern aus 2 Gruppen von Strahlen bestehen, die in ihren Eigenschaften nicht sehr verschieden sind. Eine Reihe von Stoffen besitzt die Fähigkeit, die erste Gruppe stärker zu absorbieren u. in sekundäre Kathodenstrahlen zu verwandeln als die zweiten, während anderen Stoffen diese Eigenschaft in stärkerem Maße für die 2. Gruppe von Strahlen zukommt. Möglicherweise gibt es noch eine 3. Strahlengruppe, die wesentlich schwächer ist, aber auch weniger leicht absorbiert wird. Diese verschiedenen γ -Strahlen entsprechen wahrscheinlich den verschiedenen Elektronengruppen, die nach PASCHEN von Radium abgegeben werden. (Ann. der Physik [4] 14. 389; C. 1904. II. 178.) (Philos. Magazine [6] 14. 618—44. Nov. [August] 1907. CAVENDISH Lab.) SACKUR.

A. Becker u. A. Werner, *Das photographische Reziprozitätsgesetz für Bromsilbergelatine bei Erregung mit Licht verschiedener Wellenlänge*. Nach BUNSEN u. ROSCOE besteht für Chlorsilberpapier Proportionalität zwischen Schwärzung u. eingestrahelter Lichtmenge, für Bromsilberplatten nach neueren Autoren jedoch nicht. Vielmehr tritt nach SCHWARZSCHILD gleiche Schwärzung einer AgBr-Platte ein,

wenn das Prod. $i \cdot t^2$ denselben Wert hat. (i = Intensität, t = Expositionszeit, u. \mathcal{J} eine für jede Platte charakteristische Konstante.) Die vorliegende Abhandlung befaßt sich mit der Ausmessung von \mathcal{J} für verschiedene Spektralgebiete und im Handel käufliche Plattensorten. Die Abhängigkeit von \mathcal{J} von der Wellenlänge ist bei allen Platten gering, obwohl die Zahlenwerte von \mathcal{J} sehr verschieden sind. Es scheint, als ob \mathcal{J} mit der Empfindlichkeit der Platte im allgemeinen ansteigt. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 5. 382—91. Nov. [30/7.] 1907. Kiel.) SACKUR.

W. H. Julius, *Die variable Verteilung des Lichts in den Dispersionsbanden und ihre Bedeutung für die Spektroskopie und die Astrophysik.* Das Hauptergebnis der Arbeit wird dahin zusammengefaßt, daß die gebräuchliche Erklärung des *Sonnenspektrums* geändert werden muß. Wir sind gezwungen, in den *FRAUNHOFER*-schen Linien nicht einfach Absorptionslinien zu sehen, wie es *KIRCHHOFF* tut, sondern hauptsächlich Dispersionsbanden (oder Dispersionslinien). Und es ist nicht mehr daran zu zweifeln, daß die Refraktion einen Ausschlag gebenden Einfluß auf die Verteilung des Lichts in den Sternenspektren hat. Wir müssen uns mit dem Gedanken befreunden, daß in der Nachbarschaft der Himmelskörper die Lichtstrahlen allgemein gekrümmt sind, und infolgedessen der Raum zwischen den Sternen ganz mit inhomogenen Strahlungsfeldern angefüllt ist, deren Struktur für verschiedene Lichtarten verschieden ist. (Archives néerland. sc. exact. et nat. [2] 12. 459—81. Dez. 1907.) LEIMBACH.

Harold B. Dixon und Lawrence Bradshaw, *Über die Explosion von reinem Knallgas.* (Ztschr. f. physik. Ch. 61. 373—75. — C. 1907. II. 123.) BRILL.

W. Kurbatow, *Über die Abhängigkeit der Färbung von der Temperatur und die Bedeutung dieser Erscheinung für die Theorie der Farben und der Strahlung.* Vf. hat die schon Mitte des 19. Jahrhunderts von *BREWSTER* beobachtete *Farbenänderung bei Änderung der Temperatur* an ca. 350 Verb. studiert, sowohl chemischen Individuen, als auch festen und fl. Lsgg. Dabei wurden nur solche Fälle berücksichtigt, bei denen keine chemische Änderung eintrat, bei denen die Farbenänderung nach Beendigung der Erwärmung oder Abkühlung wieder verschwand. Es ergab sich, daß die Fähigkeit zur Farbenänderung nicht von der chemischen Zus., sondern nur von der Farbe des Stoffes abhängt. Beim Abkühlen ist die eintretende Abschwächung der Färbung am stärksten bei grüngelben Farben, weit geringer bei gelben, orangefarbigem, roten und purpurfarbigem Tönen, kaum noch merkbar bei Violett; gar keine Änderung erleiden Indigo, Cyanblau, Grünblau u. reines Grün. — Die gewonnenen Resultate erörtert Vf. im Hinblick auf die Theorien über Strahlung und Farbe. (Chem.-Ztg. 31. 1169. 23/11. 1907.) JOST.

Ernst Lecher, *Über die Bestimmung der Abhängigkeit der spezifischen Wärme von der Temperatur.* Die bisherigen Angaben über die spezifischen Wärmen der Metalle bei hohen Temperaturen sind recht ungenau, weil man nie die wirkliche spezifische Wärme bei der betreffenden Temperatur, sondern nur die mittlere zwischen der Beobachtungs- u. der Zimmertemperatur bestimmte, und ferner, weil man die Oxydation nicht genügend ausschloß.

Der Vf. arbeitet nach folgender Methode mit *Eisen-* und *Nickeldraht*. Der W-förmig gebogene Draht befindet sich in einem evakuierten und elektrisch geheizten Porzellanrohr. Der Draht wird durch einen Wechselstrom erwärmt; seine Temperaturerhöhung wird mittels einer Differentialmethode thermoelektrisch gemessen. Auf gute Befestigung der Konstantan-Eisenelemente an dem zu messenden

Draht wird genau geachtet. Zum Vergleich befindet sich in einem zweiten Ofen von bekannter Temperatur in einem mit dem ersten kommunizierenden Porzellanrohr ein analoges Thermoelement. Schwankungen des Wechselstroms und Fehler in der Zeitbest. werden durch Kontrollverss. an einem bei Zimmertemperatur geheizten Konstantendraht kompensiert. Wie bei thermometrischen Messungen wird der Gang vor und nach der Wechselstromheizung beobachtet. Man kann nach dieser Methode bis 800—1000° die Änderungen der spezifischen Wärme so genau messen, wie bei analogen Bestat. bei gewöhnlicher Temperatur. Der Vf. will die Methode noch verbessern und teilt seine bisherigen Resultate als provisorisch in Diagrammen mit. Die Kurve für die spezifische Wärme von Nickel zeigt bei ca. 320° einen bedeutenden Anstieg. Die letzten genauen Messungen (TILDEN, Proc. Royal Soc. London 71. 220; C. 1903. I. 753) und ihre Berechnungen werden kritisiert. Bei einer Neuberechnung zeigt sich jener starke Anstieg ebenfalls, wenn auch bei ein wenig höherer Temperatur. Die Temperaturmessung des Vfs. ist sicherer.

Beim Eisen steigt die spezifische Wärme bei ca. 740° stark an; ähnliches ergibt sich aus Messungen von OBERHOFFER.

Treten beim Erwärmen — wie sicher beim Fe — molekulare Änderungen auf, so gibt die Methode des Vfs. keine reinen spezifischen Wärmen, sondern spezifische Wärme + der zur Umlagerung nötigen Energie. (Ber. Dtsch. Physik. Ges. 5. 647—56. 30/11. [1/11.*] 1907.) W. A. ROTH-Greifswald.

Paul Cermak, *Der Peltiereffekt Eisen-Konstantan und Nickel-Kupfer zwischen 0 und 560°*. Die Verss. wurden nach der Methode von LECHER angestellt (Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien 115. Abt. IIa, 1506), die es ermöglicht, calorimetrisch den Peltiereffekt seinem absoluten Werte nach zu messen. Das mit einer geeigneten Fl. (z. B. bei Verss. bis 150° mit Petroleum) gefüllte Calorimeter befand sich in einem elektrischen Ofen, es wurde durch Zufuhr JOULEscher Wärme geheizt.

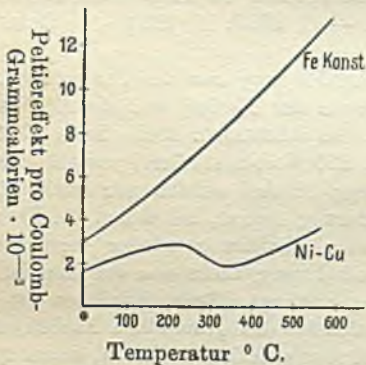


Fig. 7.

Zur Temperaturmessung diente ein bis 550° geeichtes Quecksilberthermometer. Die Ergebnisse sind in beifolgendem Kurvenbilde (Fig. 7) wiedergegeben. (Ann. der Physik [4] 24. 351—56. 12/11. [9/9.] 1907. Prag. Deutsche Univ.) SACKUR.

Anorganische Chemie.

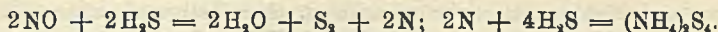
H. Landolt, *Die Entwicklung der anorganischen Chemie in den letzten 40 Jahren*. Vortrag in der Festsitzung der Deutschen Chemischen Gesellschaft über die Fortschritte in den letzten 40 Jahren. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4627—37. 7/12. [11/11.*] 1907.) BUSCH.

S. M. Losanitsch, *Über die Elektrosynthesen*. II. (Vgl. LOSANITSCH und JOVITSCHITSCH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 135; C. 97. I. 354.) Zu seinen *Elektrosynthesen mittels der stillen elektrischen Entladung* hat der Vf. bei dem BERTHELOTschen Elektrisorator einen Hahn am Zuleitungsrohr zum Abschluß der Gase angebracht und das Ableitungsrohr nach unten gebogen und in Hg getaucht, um den Druck

der Gase zu messen und die Geschwindigkeit der Rkk. zu schätzen, soweit sie mit Kondensation verbunden waren. — Für die *chemische Wirkung der stillen elektrischen Entladung* ist es charakteristisch, daß sie bei organischen Verbb. durch Polymerisation oder Kondensation die Synthesen von (wahrscheinlich cyclischen) Substanzen mit sehr hohen Molekulargewichten vermitteln kann, die fest und unl. oder ölig und nicht destillierbar sind.

Versuche mit schwefliger Säure. SO_2 allein: schnelle Reaktion nach $3SO_2 = 2SO_3 + S$. — SO_2 + Wasserstoff: schnelle Rk. nach $SO_2 + 2H_2 = 2H_2O + S$. — SO_2 + Schwefelwasserstoff: sehr schnelle Rk. nach $SO_2 + 2H_2S = 2H_2O + 3S$.

Versuche mit Stickoxyd. NO allein: ziemlich schnelle Rk. hauptsächlich nach $4NO = N_2O_4 + N_2$. — NO + Wasserstoff: ziemlich schnelle Rk. nach $2NO + 2H_2 = 2H_2O + N_2$; $N_2 + 2H_2O = NH_4NO_2$. — NO + Schwefelwasserstoff: rasche B. einer was. Lsg. von Ammoniumpolysulfid, etwa nach:



Versuche mit Schwefelkohlenstoff. CS_2 allein: B. eines braunen, fast schwarzen Polymeren des Schwefelkohlenstoffs, $(CS_2)_n$; fast unl. in allen Lösungsmitteln, l. in w. KOH; zers. sich beim stärkeren Erhitzen in sich verflüchtigenden S und amorphe Kohle und unter Entweichen von etwas CS_2 . — CS_2 und Wasserstoff oder Schwefelwasserstoff: B. einer braunen, festen, unl. M. von der Zus. $3CS_2 \cdot 2H$. — CS_2 und Kohlenoxyd: B. einer braunen, unl. M. von der Zus. $3CS_2 \cdot 2CO$. — CS_2 und Äthylen: B. einer braungelben, festen, unl. M. von der Zus. $5CS_2 \cdot 2C_2H_4$. — CS_2 und Acetylen: B. einer fast schwarzen, festen, unl. M. von der Zus. $3CS_2 \cdot 2C_2H_2$.

Versuche mit Acetylen. Aus Acetylen allein entsteht ein in A. und Ä. l., beim Verdunsten als dickfl., wohlriechende M. zurückbleibender Anteil (geht beim Stehen in ein festes Harz über) und hauptsächlich ein fester, in allen Lösungsmitteln unl. Anteil von brenzlichem Geruch. Beide Teile zers. sich über 100° stürmisch in Teer und Kohle. Das kondensierte Acetylen ist sehr beständig, ändert sich sogar in h. rauchender HNO_3 nicht. Es absorbiert O aus der Luft, gibt eine Emanation ab, welche KJ unter Jodausscheidung oxydiert und auf die photographische Platte durch mehrere Al- und Au-Blättchen eine reduzierende Wrkg. ausübt, aber (nach GIESEL) keine radioaktive Emanation ist. Die Wrkg. ist jedenfalls durch absorbierten O bedingt, welcher danach labil gebunden ist. Der unl. Teil gibt Analysenzahlen für die Formel $24C_2H_2 - H_2$, der l. Teil für $24C_2H_2 + H_2$ und $4C_2H_2 + H_2$. Mit O gesättigtes, kondensiertes Acetylen enthält den O in atomarem Verhältnis, der feste unl. Teil enthält $24C_2H_2 - H_2 + O_8$, der fl. l. Teil $(3C_2H_2 \cdot C_2H_4 \cdot O)_6$, der freie Kohlenwasserstoff hat danach die Zus. $(3C_2H_2 \cdot C_2H_4)_6$. — Bei Gegenwart von Wasser vereinigt sich ein Teil des Acetylens mit W. zu Acetaldehyd, $C_2H_2 + H_2O = C_2H_4O$, der sich dann weiter polymerisiert. — Acetylen und Wasserstoff: Ziemlich schnelle B. einer hellgelben M., welche aus einem dickfl., in Ä. l. und wohlriechenden Teile $(C_2H_2 \cdot 2C_2H_4)_2$ und hauptsächlich aus einem festen, unl., bronzlich riechenden Teile $(2C_2H_2 \cdot C_2H_4)_X$ von höherem Mol.-Gew. besteht. Auch diese beiden Körper absorbieren O, wirken auf die photographische Platte und oxydieren KJ. — Acetylen und Methan: Es entsteht das gleiche Prod. wie aus Acetylen und H, nur ist das l. Prod. das vorwiegende. — Acetylen und Äthylen: Sehr schnelle B. einer roten, dicken, wohlriechenden, in Ä. l. Fl. $C_2H_2 \cdot C_2H_4$ und in kleiner Menge einer gelbbraunen, brenzlich riechenden, festen M. $3C_2H_2 \cdot C_2H_4$, welche sich beim Erhitzen stürmisch zers. und in allen Lösungsmitteln unl. ist. — Acetylen und Schwefelwasserstoff: Sehr schnelle B. einer gelben, unangenehm riechenden M., welche aus einem weichen, in Ä. und CS_2 l. Teil $C_2H_2 \cdot 3C_2H_4 \cdot 2S$ und hauptsächlich einem festen, unl. Teil $3C_2H_2 \cdot 2C_2H_4 \cdot 4S$ zusammen-

gesetzt ist. — *Acetylen und Kohlenoxyd*: B. einer gelbbraunen, festen, unl., brenzlich riechenden M. $4C_2H_2 \cdot CO$, welche sich beim Erhitzen stürmisch zers. und sehr schnell O aus der Luft aanzieht zu $4C_2H_2 \cdot CO \cdot O_2$. In geringer Menge entsteht daneben ein l. Körper. — *Acetylen und schweflige Säure*: Ziemlich schnelle Auscheidung einer dunkelbraunen, unl., festen M. von der Zus. $C_2H_2 \cdot SO$.

Versuche mit Äthylen. *Äthylen allein*: B. einer gelbroten, öligen, in A. l., eigentümlich riechenden Fl. ($C_{12}H_{10}O_4$), destilliert über 260° , das gelbliche Destillat zieht O an und wird dickfl. — *Äthylen und Methan*: Langsame B. einer bräunlich-gelben, dicken, riechenden Fl. $C_{21}H_{12}$, welche unter O-Absorption ($C_{22}H_{12}O_4$) sehr dick wird. — *Äthylen und Schwefelwasserstoff*: Sehr schnelle B. einer gelbroten, dicken, mercaptanartig riechenden Fl. ($C_2H_4S_2$), l. in Bzl. und CS_2 , unl. in A.; es entsteht zuerst *Äthylmercaptan*, $CH_3 : CH_2 + H_2S = CH_3CH_2SH$, welches sich unter dem Einfluß der stillen elektr. Entladung zu derselben Verb. ($C_2H_4S_2$) kondensiert. — *Äthylen und Kohlenoxyd*: Sehr schnelle B. einer gelbroten, klaren, dicken Fl. als Hauptprod. und von einem braunen, festen Körper in geringerer Menge. Der fl. Teil hat starken brenzlichen Geruch, ist in Ä., Bzl. und CS_2 ll., der feste Teil hat einen schwachen brenzlichen Geruch und ist unl. Der fl. Teil ist Verb. $[2C_2H_4 \cdot CO]_n$, die feste Verb. ist ein höheres Polymeres $[2C_2H_4 \cdot CO]$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4656—66. 7/12. [1/10.] 1907. Belgrad. Chem. Lab. d. Univ.) BLOCH.

Prafulla Chandra Rây u. Atul Chandra Gaṅguli, *Die Zersetzung der untersalpêtrigen Säure in Gegenwart von Mineralsäuren*. (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. C. 1907. II. 1388.) Die bei der Zers. entstehenden N_2O u. N werden in einer Bürette gemessen u. dann durch Schütteln mit W. getrennt; die Salpetersäure wird im Rückstand bestimmt. H_2SO_4 fördert die B. von N_2O . Die Zers. des Mercuriohyponitrits durch H_2SO_4 oder HNO_3 ist immer unvollständig. (Journ. Chem. Soc. London 91. 1866—70. Nov. 1907. Calcutta. Presidency Coll. Chem. Lab.) FRANZ.

U. Behn u. H. Geiger, *Über eine Modifizierung der Kundtschen Methode zur Erzeugung von Staubfiguren durch stehende Wellen und über eine neue Bestimmung von $\frac{C_p}{C_v}$ für Helium*. Bei kostspieligen Gasen empfiehlt es sich, beim Arbeiten nach der KUNDTschen Methode ein einziges mit Gas und Staub beschicktes, dann an beiden Enden zugeschmolzenes Rohr zu benutzen, wobei man den Vorteil von zwei schwingenden Enden hat. Um die Rohrlänge gleich einem ganzen Vielfachen der halben Wellenlänge zu machen, kann man die Temperatur verändern; bequemer kommt man zu demselben Ziel durch Belastung der Rohrenden (Aufsiegeln von Metallscheibchen). Ein solches geschlossenes u. beschwertes Rohr mit Luftfüllung wird als Verschuß an ein gewöhnliches Rohr mit verschiebbarem anderem Abschluß gebracht und das geschlossene Rohr erregt: beide Rohre geben dieselben Wellenlängen.

$\frac{C_p}{C_v}$ von Helium ist erst einmal (1895) zu 1,632, bzw. 1,652 bestimmt worden.

Da neuerdings auf Grund radioaktiver Arbeiten die Einatomigkeit der Heliums in Frage gezogen worden ist, bestimmen die Vf. die Größe nochmals mit He, das bei -190° mittels Cocosnußkohle gereinigt war (D. O,138; infolge der Ggw. von ganz wenig Argon ein wenig zu hoch.) Das Heliumrohr dient als Verschuß des Luftrohres und bringt dieses zugleich in Schwingungen. $\frac{C_p}{C_v}$ wird zu 1,63 gefunden, also ebenso wie von RAMSAY, COLLIE u. TRAVERS, die mit einem Rohr von völlig anderen Dimensionen gearbeitet haben. (Ber. Dtsch. Physik. Ges. 5. 657—66. 30/11. [1/11.*] 1907. Manchester. Phys. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

Eduard Jordis, *Beiträge zur Kenntnis der Kieselsäure*. VII. Über die Verbindungen der Kieselsäure mit Alkali und über die Darstellung kristallisierter Natriumsilicate. Fortsetzung von Ztschr. f. anorg. Ch. 43. 314; C. 1905. I. 657. Die Darst. der Silicate durch Schmelzfluß hängt ab von dem Verhältnis von Soda und Sand, der Temperatur u. auch von der Zeit. Kaliumcarbonat führt nicht zu demselben Resultat wie Natriumcarbonat. Aus diesen Erwägungen ergibt sich, daß bei sehr vielen Literaturangaben Zwischenstufen oder Endzustände mit Überschuß einer Komponente beschrieben sind. Findet die Silicatbildung auf wss. Wege statt, so ist wiederum der Einfluß des NaOH verschieden vom Na_2CO_3 . Bei der Auflösung von SiO_2 in Natronlauge treten Trübungen auf von Verunreinigungen, die stark NaOH-haltig zur Ausscheidung kommen und sich Tage lang, besonders auf Zusatz von A., NH_3 -, NH_4 -Salzen, NaCl und anderer Salze sehr voluminös abscheiden. Beim Auswaschen lösen sich die Ndd., um im Filtrat wieder auszufallen. In Soda löst sich die Kieselsäure als Gel, geglähte oder amorphe S. und als Quarzpulver. Schon die Wärme von 40—50° genügt, daß man nach längerer Zeit CO_2 -freie Na-Silicatlag. erhält. Sind saure Silicatlagg. verd., so entstehen durch CO_2 Fällungen. Eine wss. Lsg. ca. 600-n. mit 1 Na_2O : 2,5 SiO_2 bildet Häute, die sich in der Wärme lösen und beim Erkalten zu Gel erstarren. Die Ergebnisse der Natriumsilicatbildung sind abhängig von Temperatur, Konzentration, Dauer der Erhitzung. Bei Lsg. von Schmelzen mit W. wird viel Alkali mit wenig Kieselsäure, je nach Temperatur und Menge des angewandten W., herausgelöst, weil im Schmelzfluß mehr SiO_2 als in NaOH l. ist.

Definierte u. kristallisierte Alkalisilicate. Vf. beschreibt ausführlich die Verss., welche unternommen wurden, um kristallisierte Natriumsilicate darzustellen, und die zu der Überzeugung führten, daß kristallisiertes Na_2SiO_4 auf wss. Wege nicht darstellbar ist, auch nicht aus 10-n. NaOH-Lsg., ebenso kristallisiert auch NaHSiO_3 nicht. Dagegen entsteht Na_2SiO_3 mit 6—10 H_2O kristallinisch, wenn man reines Wasserglas mit so viel NaOH versetzt, daß 3 Na : 1 SiO_2 vorliegen. Das Salz läßt sich aus 1-n. NaOH unkrystallisieren u. mit 50% ig. A. rein waschen. Ein kristallisiertes K-Salz wurde nicht erhalten. Ob Isomorphie des K-Salzes mit Na_2CO_3 oder NaOH besteht, ist noch nicht sicher. Dagegen wurde festgestellt, im Gegensatz zu anderen Angaben, daß NH_4OH Kieselgel auflöst, das beim Abdunsten der Lsg. hinterbleibt. Gibt man zu 0,5 Mol. Na_2SiO_3 -Lsg. die auf 2 Na berechnete Menge HCl, so entsteht über etwas Gel eine trübe, saure Fl., die sich auf Zusatz von NaOH allmählich klärt und im Neutralpunkt Gel bildet. Ehe dann alkal. Rk. eintritt, werden nach Verss. Kollers große Mengen Alkali verbraucht, die in molekularen Beziehungen zu SiO_2 stehen. Daraus wird geschlossen, daß Absorption ein chemischer Vorgang ist. Als Indicator hat sich Korallin bewährt. (Ztschr. f. anorg. Ch. 56. 296—319. 14/12. [3/11.] 1907. Erlangen. Chem. Inst. der Univ.)

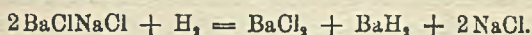
MEUSSER.

John M. Ordway, *Wasserglas*. VI. Teil. (Forts. von Amer. Journ. Science, SILLIMAN 11. 190.) Vf. berichtet über Fällungen aus K- und Na-Silicatlagg. mit Aceton, Methylalkohol, und daß das in dem ausgepreßten Rückstand verbliebene W. zum Teil Hydratwasser, zum Teil absorbiertes W. ist. Während die Löslichkeit von Kalium, Natrium-Rubidiumsilitaten unbestimmt begrenzt ist, haben die Lithiumsilicate jedes einen bestimmten Sättigungsgrad, und das Monosilicat ist weniger l. als die kieselssäurereichen. Einfache Lithiumsilicatlagg. geben beim Erhitzen Ndd., die bei Abkühlung größtenteils aber wieder verschwinden. Will man also verd. Lsgg. konzentrieren, so muß man das durch schnelle Verdunstung in trockener Luft oder im Vakuum erreichen. Natürlich kann man auch nicht die Hydrate durch Kochen der wasserfreien Silicate erhalten. Kombinationen von Lithiumsilicaten mit denen anderer Alkalimetalle, welche durch Hitze oder auf andere Weise gefällt

werden, sind nicht dissoziiert, obwohl ihre Verb. etwas geändert ist. Die Zus. 1. *Rubidiumsilicate* kann wie die von Kaliumsilicaten unbegrenzt variieren zwischen den Verhältnissen von einem Äquivalent Silicat, einem Äquivalent Rubidiumoxyd und neun Kieselsäure zu zwei Basen. Beim Lithiumsilicat ist der Spielraum nicht so groß. Ammoniak gibt mit starken Lsgg. Ndd., die am reichsten von allen an Kieselsäure sind. Manchmal verbleibt beim Auflösen von lithiumhaltigen Ndd. ein voluminöser Rückstand. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 24. 473—78. Dezember 1907.) MEUSSER.

Franz Schön, *Beiträge zur Kenntnis der anomalen Dispersion von Metalldämpfen*. Die vorliegende Unters. bringt den Nachweis der Existenz von anomaler Dispersion in den Dämpfen der Alkalien, Erdalkalien, des Thalliums, von Gold, Silber und Kupfer. Die Realisierung eines homogenen Dampfprismas erwies sich als unmöglich, deswegen wurde an Stelle des einen Prismas bei der Methode der gekreuzten Prismen einfach ein Kohlebogen benutzt, in dem die betreffenden Salze verdampft wurden. Durch Einbringung eines gekühlten Eisentellers in den Bogen wurden die Flammen so ausgebogen, daß sie die typischen Erscheinungen der anomalen Dispersion zeigten. Die erhaltenen Photographien wurden ausgemessen und tabellarisch mitgeteilt. Bei den Alkalien tritt anomale Dispersion nur bei den Linien der Hauptserie auf, desgleichen bei Cu, Ag und Au, die ja ebenfalls der 1. Gruppe des periodischen Gesetzes angehören; ihre Größe nimmt mit steigender Ordnungszahl ab. Auch bei den Erdalkalien tritt die Anomalie nur bei einigen Linien auf, möglicherweise sind diese daher aus Analogie mit den Alkalien als die Grundsicherungen der Hauptserie zu betrachten. Bei Magnesium, Zink, Cadmium u. Aluminium konnte keine anomale Dispersion beobachtet werden. Die quantitative Berechnung der erhaltenen Resultate führt zur Bestätigung einer Formel, die aus der elektromagnetischen Lichttheorie abgeleitet worden war. Auf die im Anschluß hieran angestellten spekulativen Betrachtungen über die Dichteverhältnisse inhomogener Dämpfe und über die Gesetzmäßigkeiten zwischen den Zahlenwerten der gefundenen Konstanten u. der At.-Geww. kann im Referat nicht eingegangen werden. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 5. 349—72. Nov. 397—436. Dez. [Mai] 1907. Physikal. Inst. Jena.) SACKUR.

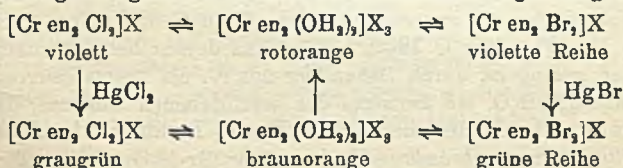
A. Guntz, *Darstellung und Eigenschaften der Erdalkalimetalle*. Es werden die wichtigeren Darstellungsmethoden des Li, Ca, Sr und Ba und ihre Eigenschaften angegeben. Besonders hervorzuheben ist folgendes: K-freies Lithium erhält man durch Elektrolyse eines Gemisches von LiBr und LiCl, weiter werden noch angeführt *Lithiumhydrür* und *Lithiumnitrid*. Beim Calcium wird das MOISSANSche Herstellungsverf. näher ausgeführt, außerdem über *Calciumamalgam*, *Calciumhydrür*, *Calciumnitrid* und *Calciumcyanamid* berichtet. Durch Erhitzen eines Gemisches von grob gepulvertem Al mit SrO im Vakuum läßt sich am besten *Strontium* herstellen, es kondensiert sich dabei im Kühler in krystallinischer Form, von Sr-Verbb. beschreibt Vf. das *Strontiumamalgam* und die daraus erhältlichen Verbb. *Strontiumhydrür* und *Strontiumnitrid*. Beim Erhitzen einer Mischung von Al mit BaO im Vakuum auf ca. 1200° bildet sich *Barium*. Vf. nimmt bei dieser Rk. als Zwischenglied *Bariumsuboxyd*, Ba₂O, an. Der F. des so erhaltenen Ba liegt bei 800°. Ferner werden erwähnt *Bariumamalgam*, *Bariumhydrür*, *Bariumnitrid*, *Bariumammonium*, *Bariumamid*. Ba löst sich leicht in seinen Halogensalzen unter B. von *Bariumsubchlorid*. Durch Erhitzen von BaCl₂ mit überschüssigem Na erhält man eine Doppelverb. BaCl-NaCl. Diese gibt beim Behandeln mit W. BaCl₂, NaOH und H, beim Erwärmen mit H absorbiert sie denselben:



Zum Schluß wird noch das *Bariumcarbid* angeführt. (L'Industria Chimica 7 284—86. 18/10. 1907. Vortr. vor d. Ges. f. Industrie in Mühlhausen.) HEIDUSCHKA.

P. Pfeiffer, *Zur Stereochemie des Chroms. III. Systematik der stereoisomeren Chromsalze.* (I. Mitteilung Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 4255; C. 1905. I. 16; II. Mitteilung LIEBIGS Ann. 342. 283; C. 1905. II. 1858.) I. Darst. der isomeren Salze und ihre Beziehungen zueinander. Bei Einw. von Äthylen-diamin (en) auf Kaliumchromrhodanid entstehen zwei Dirhodanatorhodanide, $[\text{Cr en}_2(\text{SCN})_2]$ SCN nebeneinander, aus denen, wie früher gezeigt wurde, zwei Reihen nach Krystallgehalt, Löslichkeit, Farbe verschiedener Salze sich ableiten. Vf. bezeichnet sie als rotorange [rto] (früher β -Verb.) weniger l. und als gelborange [gbo] (früher α -Verb.) leichter l. Salze. Aus den rto-Salzen entstehen durch Ersatz von SCN durch Cl violette, aus den gbo graugrüne isomere Chlorosalze, $[\text{Cr en}_2\text{Cl}_2]\text{X}$. Erstere können zurückverwandelt werden. Beide Chlororeihen können durch Einschlebung von H_2O zwischen Cr u. die intraradikalen Cl in Diaquosalze übergehen. Am eingehendsten untersucht wurden die Bromide $[\text{Cr en}_2(\text{OH})_2]\text{Br}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Das aus den violetten Chlorosalzen dargestellte Bromid bildet rotorange kompakte Krystalle, das aus den graugrünen erhaltene isomere, braunstichig orange Nadele. Mit konz. HCl kann man Rückverwandlung erreichen. Es gehören also die rotorangen Diaquo- und Dirhodanato-verb. einerseits und die gelborangen Dirhodanato- u. braunorangen Diaquosalze andererseits einer Gruppe an. Aus den isomeren Diaquosalzen kann man durch Eindampfen mit HBr an Farbe den Chlorosalzen entsprechende Verb. darstellen, die sich wieder zurückverwandeln lassen. Erwähnt sei noch ein vom Diaquobromid abgeleitetes bordeauxrotes Bromoquobromid $[\text{Cr en}_2(\text{OH})_2\text{Br}]\text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Eine letzte Klasse isomerer Verb. entsteht durch Behandeln der Diaquosalze mit Basen. Aus den rto Diaquosalzen entstehen in wss. Lsg. durch Pyridin rotgefärbte Hydroxosalze, $[\text{Cr en}_2(\text{OH})_2(\text{OH})]\text{X}_2$, aus den braunorangen Diaquosalzen erhält man Hydroxosalze der Formel $[\text{Cr en}_2(\text{OH})_2(\text{OH})]\text{X}_2$, als fleischfarbene Krystalle, die auch in chemischer Beziehung von den anderen abweichen: Wichtig ist, daß sowohl die roten wie die fleischfarbigen Salze durch SS. in Diaquosalze zurückverwandelt werden können.

II. Die Umlagerungen der Isomeren ineinander ergibt folgendes Schema:

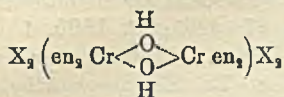


III. Die Erklärung der beobachteten Isomerieerscheinungen ist nur möglich durch Annahme sterischer Verhältnisse.

IV. Die Konfigurationsbest. über die oktaedrische Gruppierung der Radikale um das Chrom läßt sich mit den Oxalato- u. den Dioldichromsalzen durchführen. Jene sind nur in einer Form isolierbar, gehören wegen des ringbildenden Komplexes $\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}\cdot\text{O}$ der cis-Reihe an. Durch HCl entstehen daraus violette Dichlorosalze, die durch $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ wieder zurückverwandelt werden. Folglich sind die violetten Dichlorosalze ebenfalls cis, die grünen trans-Verb. Die Bromosalze lassen sich in die gleiche Beziehung bringen, da sie direkt durch HBr aus den Oxalatosalzen entstehen. Man erhält also folgende Systematik:

| | | | | | |
|-------------|-------------|----------|---------|-------------|---------------|
| Cis-Reihe | rotorange | violett | violett | rotorange | rot |
| | Dirhodanato | Dichloro | Dibromo | Diaquo | Hydroxoquo |
| Trans-Reihe | gelborange | graugrün | grün | braunorange | fleischfarben |

Der Vf. führt die Konfigurationsbest. mit Hilfe der Diolsalze ebenfalls durch, indem er zunächst die Konstitution der Diolsalze selbst ableitete, die beim Erhitzen der roten Hydroxo-aquoverbb. und unter Abspaltung von W. in die blauviolett



Diolsalze (Formel nebenstehend) übergehen und manche Analogie mit der Polymerisation organischer Verbb., z. B. der Aldehyde in ihrer Bildungsweise zeigen. Ähnliche Verbb. des Co sind kürzlich von WERNER beschrieben worden. Es nehmen, wie aus der Konstitution der Salze hervorgeht, die Hydroxylgruppen cis-Stellung ein, und zwar aus denselben Gründen wie bei den Oxalatosalzen. Da nun diese Salze aus den roten Hydroxo-aquosalzen so entstehen, daß sich zwei Moleküle der letzteren unter Ersatz des Wassermoleküls des einen durch die Hydroxylgruppe des anderen Moleküls ineinanderschieben, so müssen die roten Hydroxo-aquosalze zur cis-Reihe gehören, die isomeren fleischfarbenen also zur trans-Reihe. Daraus ergeben sich auch die übrigen Beziehungen in vollem Einklang mit den aus den Oxalatosalzen abgeleiteten. Bemerkenswert ist ferner die Tatsache, daß das hier abgeleitete System mit dem von WERNER für die Kobaltisalze aufgestellten in Übereinstimmung ist. Man kennt in beiden Fällen violette cis-Diacido- u. grüne trans-Diacidoverbb. etc. (Ztschr. f. anorg. Ch. 56. 261—78. 14/12. [23/10.] 1907. Zürich. Chem. Univ.-Lab.) MEUSSER.

P. Pfeiffer, *Zur Stereochemie des Chroms. IV. Die isomeren Dibromosalze.* Von den im vorigen Referat erwähnten stereoisomeren Salzreihen sind bisher Dirhodanato- u. Dichlorosalze beschrieben worden. Es werden hier die Dibromosalze, ein Dijodosalz beschrieben, und es wird etwas von dem bekannten Diacidosalzen mitgeteilt. Als Ausgangsprod. für die Bromoverbb. wird Bromobisaquobromid benutzt, das sich leicht aus dem grünen Chromochloridhydrat gewinnen läßt. Das Bromid der violetten Reihe ist das Wasserabspaltungsprod. des Bromobisaquobromids, während das der grünen Reihe entsteht, wenn die gleiche Rk. in Ggw. eines Quecksilbersalzes durchgeführt wird. Das erwähnte Dijodojodid, $[Cr en_3 J_2] J \cdot Hg J_2$, gehört der Transreihe an, wird beim Eindampfen der wss. Lsg. des Bromobisaquobromids mit HJ und HgJ erhalten und bildet grüne, glänzende Blättchen, die in W. swl. sind. Es wurde früher ein saures Chlorid der Transdichlorreihe beschrieben (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 4255; C. 1905. I. 18). Aus dessen beim Erhitzen verbleibendem Rückstand gelang es, durch Behandeln mit W. ein krystallisiertes, graugrünes Hydrat, $[Cr en_3 Cl_2] Cl H_2 O$, ein Isomeres des beschriebenen violetten, darzustellen.

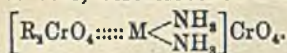
Experimentelles. Gemeinsam mit Koch, Lando, Trieschmann, Prade. *Cisidibromodiäthylendiaminchrombromid*, $[en_3 Cr Br_2] Br \cdot H_2 O$. Über die Darst. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3828; C. 1907. II. 1589, über die Umsetzungsrrk. das Original. — *Cisidibromodiäthylendiaminchromjodid*, $[en_3 Cr Br_2] J \cdot H_2 O$. Darstellung aus Cisidibromobromidhydrat, gel. in W. + KJ in Krystallen, glänzende, violette Blättchen. — *Cisidibromodiäthylendiaminchromdithionat*, $[en_3 Cr Br_2] S_2 O_6$. B. analog wie voriges, indem man die Lsg. des Hydrats auf $Na_2 S_2 O_8$ Krystalle filtriert; glänzende, violette, in W. wl. Krystalle. — *Quecksilberbromiddoppelsalz des Transdibromodiäthylendiaminchrombromids*, $\left[\begin{array}{c} en \\ Br \\ Cr \\ en \end{array} \right] Br \cdot Hg Br$. B. durch Eindampfen einer Lsg. des Bromobisaquobromids in W. (1 : 2) mit der doppelten Menge $Hg Br_2$ + 1 cem konz. HBr; glänzendes, grünes, in W. swl. Krystallpulver. — *Transdibromodiäthylendiaminchromdithionat*, $\left[\begin{array}{c} en \\ Br \\ Cr \\ en \end{array} \right] S_2 O_6$. B. aus der wss. Aufschlammung des vorigen durch Einleiten von $H_2 S$ und Zusatz von $Na_2 S_2 O_8$ zum grünen Filtrat; flache, grüne Nadeln, die in W. wl. sind. — *Transdibromodiäthylendiaminchrombromid*,

$\left[\begin{smallmatrix} \text{en} \\ \text{Br} \end{smallmatrix} \text{Cr} \begin{smallmatrix} \text{Br} \\ \text{en} \end{smallmatrix} \right] \text{Br} \cdot \text{H}_2\text{O}$. B. analog wie voriges durch KBr; grüne, mkr. Täfelchen. — *Saures Transdibromodiäthylendiaminchrombromid*, $\left[\begin{smallmatrix} \text{en} \\ \text{Br} \end{smallmatrix} \text{Cr} \begin{smallmatrix} \text{Br} \\ \text{en} \end{smallmatrix} \right] \text{Br} + \text{HBr} + 2\text{H}_2\text{O}$. B. aus der wss. Lsg. des grünen Dibromobromids + konz. HBr; grasgrüne, wenig beständige Täfelchen. — *Transdibromodiäthylendiaminchromjodid*, $\left[\begin{smallmatrix} \text{en} \\ \text{Br} \end{smallmatrix} \text{Cr} \begin{smallmatrix} \text{Br} \\ \text{en} \end{smallmatrix} \right] \text{J}$. B. durch Zusatz von KJ zum grünen Filtrat der mit H_2S gefällten Aufschwemmung des Quecksilberdoppelbromids; glänzende, grüne, in W. schwerer l. Nadeln. — *Transdibromodiäthylendiaminchromrhodanid*, $\left[\begin{smallmatrix} \text{en} \\ \text{Br} \end{smallmatrix} \text{Cr} \begin{smallmatrix} \text{Br} \\ \text{en} \end{smallmatrix} \right] \text{SCN}$. B. mit NH_4SCN wie voriges; glänzende, in W. unl. Nadeln. — *Transdibromodiäthylendiaminchromnitrat*, $\left[\begin{smallmatrix} \text{en} \\ \text{Br} \end{smallmatrix} \text{Cr} \begin{smallmatrix} \text{Br} \\ \text{en} \end{smallmatrix} \right] \text{NO}_3$. B. aus dem Dithionat durch Verreiben mit konz. HBr, Abpressen des Nd. auf Ton und Zusatz von konz. HNO_3 zur konz. Lsg. des Nd.; glänzende, in W. swl. Nadeln. Die wss. Lsg. wird bald blaß gelbrot. — *Quecksilberjodiddoppelsalz des Transdijododiäthylendiaminchromjodids*, $\left[\begin{smallmatrix} \text{en} \\ \text{J} \end{smallmatrix} \text{Cr} \begin{smallmatrix} \text{J} \\ \text{en} \end{smallmatrix} \right] \text{J} \cdot \text{HgJ}_2$. Durch Eindampfen einer konz. wss. Lsg. von Bromobisäquobromid mit $\text{HgJ} + \text{HJ}$; grüne, krystallinische, in W. swl., in Pyridin gut l. M. — Normales u. saures *Transdichlorodiäthylendiaminchromchlorid* (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 4283; C. 1905. I. 18). Saures Chlorid bildet rhombische Krystalle [oP(001); P(111); $\frac{1}{m}$ P(kkl)]. Optische Achsenebene fällt mit Krystallachse \bar{b} zusammen. Im Sinne der \bar{a} -Achse ist die Farbe moosgrün, im Sinne der \bar{b} -Achse smalteblau. — *Monohydrat*, $\left[\begin{smallmatrix} \text{en} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix} \text{Cr} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{en} \end{smallmatrix} \right] \text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Das wasserfreie Transdichlorochlorid (durch Erhitzen des vorigen) löst sich in W. spielend auf. Die Lsg. erstarrt plötzlich zu graugrünen Blättchen. — *Transdichlorodiäthylendiaminchromdithionat*, $\left[\begin{smallmatrix} \text{en} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix} \text{Cr} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{en} \end{smallmatrix} \right] \text{S}_2\text{O}_6$. B. aus der konz. wss. Lsg. des Dichlorochlorids mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; granatrot schillernde, beim Zerreiben grünes Pulver ergebende, in W. l. Nadelchen. — *Transdichlorodiäthylendiaminchromchloroplatinat*, $\left[\begin{smallmatrix} \text{en} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix} \text{Cr} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{en} \end{smallmatrix} \right] \text{PtCl}_6 + 12\text{H}_2\text{O}$. B. aus wss. Lsg. des Transdichlorochlorids + 10%ig. Lsg. von H_2PtCl_6 ; gelbgrüne Nadelchen. — *Cis- und Transdirhodanodiäthylendiaminchromchlorid*, $[\text{Cr en}_2(\text{SCN})_2]\text{Cl}$ (vgl. oben angezogene Arbeit). *Cisdirhodanatochlorid* ist monoklin, (010), (110). Auslöschungsschiefe auf 010 ist 40° , schwacher Pleochroismus. — *Transdirhodanatochlorid* ist triklin. (Ztschr. f. anorg. Ch. 56. 279—95. 14/12. [23/10.] 1907. Zürich. Chem. Univ.-Lab.) MEUSSER.

S. H. C. Briggs, Über Chromate. 1. Chromate von Nickel und Kobalt. Von diesen Metallen sind bisher weder Monochromate, noch Bichromate erhalten worden. — *Nickelbichromat*, $2\text{NiCr}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. B. durch Kochen von 5,5 g NiCO_3 mit einer Lsg. von 10,5 g CrO_3 in 7,5 ccm W. im weiten Rohr im Ölbad u. mit Rückflußkühler. Die filtrierte Lsg. wurde dann eingedampft und nochmals wie vorher gekocht. Glänzendes, aus rotbraunen, durchsichtigen Prismen bestehendes, in kaltem W. langsam l. Pulver. — *Kobaltbichromat*, $\text{CoCr}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Bildung aus 21 g CrO_3 , 11 g CoCO_3 , 15 ccm W. wie vorher; glänzend schwarze Krystalle. — *Ammoniumkobaltchromat*, $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. B. aus einer Lsg. von 30 g NH_4CrO_4 in 60 ccm W. bei -5° ; braungelbe Prismen, die bei längerer Aufbewahrung (20°) $3\text{H}_2\text{O}$ verlieren. — *Caesiumkobaltchromat*, $\text{Cs}_2\text{Co}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Darst. wie beim vorigen. Kleine, glänzende Krystalle.

Die Konstitution dieser Verbh. schreibt Vf. im Sinne der WERNERSchen Theorie $[\text{M}(\text{OH})_6](\text{CrO}_4\text{R})_2$. Die früher (Journ. Chem. Soc. London 83. 391; C. 1907.

I. 1118) beschriebenen Doppelchromate, $R_2M(CrO_4)_2 \cdot 2NH_3$, sind zu formulieren als



Chromate von Cu, Zn, Cd als Monoverbb. wurden von SCHULZE isoliert, aber als von den Sulfaten ganz verschieden gefunden, zufolge ihrer Unlöslichkeit in W. und ihres Mangels an Krystallwasser. Wahrscheinlich sind sie Polymerisationen wie die Silber- und Quecksilberverb., die das durch andere Farbe zeigen. Dies ist wahrscheinlich, weil die Additionverb. mit NH_3 und Pyridin normales Verhalten zeigen.

Experimenteller Teil. Bei Verss. zur Darst. von Mischkrystallen des Cu gelang es nicht, Präparate mit mehr als 3–4% Chromat zu erzielen. Es wurde dabei beobachtet, daß die Löslichkeit des $Cu(OH)_2$ in CrO_3 durch $CuSO_4$ und besonders durch Cu-Silicofluorid befördert wird. — *Piperidiniumchromat*. B. aus den Komponenten in wss. Lsg.; ll., gelbe, kleine Krystalle. — Eine wss. Lsg. gab mit $CuCl_2$ in alkoh. Lsg. einen braunen Nd. der Formel $(Cu \cdot 4C_5H_{11}N) \cdot CrO_4$. — *Diphenyljodoniumchromat*. Durch Erhitzen von Ag_2CrO_4 in wss. alkoh. Lsg. mit dem Jodid. Die Verb. ist sehr zers. und lieferte mit $CuCl_2$ keine eindeutig zusammengesetzte Verb. Vf. beschreibt weiter SCHULZES Chromate (Ztschr. f. anorg. Ch. 10. 148) des Cu, Cd, Zn und ihre Darst.

Verb. von Pyridin (Py) mit Bichromaten. *Kupferbichromattetrapyridin*, $(Cu \cdot 4C_5H_5N) \cdot Cr_2O_7$. B. aus 12 g $K_2Cr_2O_7$, gel. in 80 ccm W., auf Zusatz von einer Lsg. von 10 g krystallisiertem $CuSO_4$ + 13,5 Py in 60 W. Dunkelgrüne Prismen. — *Nickelbichromattetrapyridin*, $(Ni \cdot 4C_5H_5N)Cr_2O_7$. B. aus 3 g $NiCO_3$, 7,5 g CrO_3 , gel. in 300 ccm W., auf Zusatz von Py in der Hitze, solange Lsg. eintrat, rotbraune Krystalle. — *Kobaltbichromattetrapyridin*, $(Co \cdot 4C_5H_5N)Cr_2O_7$. B. durch Vermischen der Lsgg. der Komponenten; dunkelbraunes Pulver. — *Zinkbichromattetrapyridin*, $(Zn \cdot 4C_5H_5N)Cr_2O_7$. B. aus ZnO, CrO_3 , gel. in W., auf Zusatz von Py; glitzernde, orangefarbige Prismen. — *Cadmiumbichromattetrapyridin*, $(Cd \cdot 4C_5H_5N)Cr_2O_7$. B. aus 5 g CrO_3 + 2,5 g CdO, gel. in W., auf Zusatz von 9 g Py zur sd. Lsg.; orangefarbige Krystalle. — *Manganbichromattetrapyridin*, $(Mn \cdot 4C_5H_5N)Cr_2O_7$. B. aus 6 g $MnSO_4$, 60 ccm W. und Lsg. von 3 g CrO_3 , 9 g Py, 30 ccm W. — *Silberbichromathexapyridin*, $(Ag \cdot 3C_5H_5N)_2Cr_2O_7$. B. aus Lsg. von 1,7 g $AgNO_3$, 2 g Py, 60 ccm W. + h. Lsg. von 2 g CrO_3 , 3 g Py, 10 ccm W.; glänzende, orangefarbige Platten. — *Silberbichromattetrapyridin*, $(Ag \cdot 2C_5H_5N)_2Cr_2O_7$. B. durch Auflösen der vorigen in viel W.; orange Prismen. — *Mercuribichromatdipyridin*, $(Hg \cdot 2C_5H_5N)Cr_2O_7$. B. aus Lsg. von 5 g $Hg(NO_3)_2$, 3,5 g CrO_3 , 600 ccm W., das etwas HNO_3 enthielt, + 3,5 g Py, verd. mit dem 3–4-fachen Vol. W.; glänzende, orangefarbige Prismen. — Goldgelbe Blättchen entstehen aus 3,5 g CrO_3 , 12 g Py, 200 ccm W. auf Zusatz einer ebenfalls sd. Lsg. von $Hg(NO_3)_2$ in 200 ccm mit HNO_3 angesäuertem W. Beide Salze sind wl. in k. u. mehr l. in h. W., zers. sich langsam unter Schwärzung zwischen 200–300°, bei stärkerer Erhitzung explodieren sie. Die Zn-Cd-Hg-Verb. schwärzen sich im Licht, besonders das orangefarbige Hg-Salz. — *Uranverb.*, $2UO_3 \cdot 3CrO_3 \cdot 2C_5H_5N$. B. bei mehrfachem Zusatz von Py zu einer h. konz. Lsg. von 10 g Uranylнитrat + 4 g CrO_3 , die HNO_3 enthält; glänzende, orangefarbige Krystalle, denen möglicherweise die Konstitution $[(UO_2 \cdot 2C_5H_5N)CrO_4]_2 \cdots UO_2 \cdot Cr_2O_7$ zukommt. (Ztschr. f. anorg. Ch. 56. 246–60. 14/12. [3/10.] 1907. Cleckheaton. Privatlab.)

MEUSSER.

Th. W. Richards u. Franz Wrede, *Die Umwandlungstemperatur des Manganchlorürs*, $MnCl_2 + 4H_2O$. In ähnlicher Weise wie früher RICHARDS und WELLS (Ztschr. f. physik. Ch. 43. 465 und 56. 348; C. 1903. I. 1284 und 1906. I. 945) die Umwandlungstemperatur von Natriumsulfat u. von Natriumbromid bestimmten,

messen die Vf. die Umwandlungstemperatur für den Übergang von $\text{MnCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ in $\text{MnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ und fl. Phase. Das reine *Manganchlorür* wird durch wiederholtes sorgfältiges Unkrystallisieren und Zentrifugieren des käuflichen Präparats dargestellt. Die Best. des Umwandlungspunktes erfolgt in einem Thermostaten, der erlaubt, den herausragenden Faden des Thermometers bis auf $0,1^\circ$ auf derselben Temperatur zu erhalten wie die Schmelze. Die verwendeten Quecksilberstabthermometer wurden in der Reichsanstalt eigens genau geeicht. Als Mittel aus einer Reihe von Präzisionsmessungen ergibt sich die Umwandlungstemperatur zu $58,089^\circ$, bezogen auf die internationale Wasserstoffskala, mit einer Unsicherheit von weniger als $0,005^\circ$. Der Umwandlungspunkt des Manganchlorürs eignet sich wegen der Leichtigkeit, mit der das Salz rein dargestellt werden kann, sehr gut als *Fixpunkt für die Thermometrie*. (Ztschr. f. physik. Ch. 61. 313—20. 3/12. [1/8.] 1907. Berlin. I. Chem. Inst. der Univ.)
BRILL.

E. Rutherford, *Die Erzeugung und der Ursprung des Radiums*. Die Konstanz des Verhältnisses von Uran zu Radium in den aktiven Mineralien macht es wahrscheinlich, daß das Uran sich allmählich in Radium umwandelt. Trotzdem konnte diese Umwandlung, also die Erzeugung des Ra aus Uran, noch nicht direkt nachgewiesen werden. Daher mußte man annehmen, daß zwischen beiden ein langsam zerfallendes Zwischenprod. besteht. BOLTWOOD hat ursprünglich geglaubt (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 22. 537; C. 1907. I. 616), daß das *Aktinium* dieses Zwischenprod. sei. Zur Prüfung hat der Vf. mehrere *Aktiniumpräparate* u. -lsgg. verschiedener Darstellungsweise längere Zeit stehen lassen u. von Zeit zu Zeit auf ihren Radiumgehalt untersucht. Bei den meisten Präparaten konnte ein allmähliches Wachsen des Radiumgehaltes mit konstanter Geschwindigkeit nachgewiesen werden, doch wechselte die pro Jahr entstehende Menge Ra mit der Herstellungsart des Aktiniumpräparates. Es ist daher zu schließen, daß nicht das Aktinium selbst, sondern ein bei der Abtrennung des Aktiniums aus den radioaktiven Mineralien diesem in wechselnden Mengen beigemengter Stoff die Muttersubstanz des Radiums ist. Auch der „aktive Beschlag“ des Aktiniums wandelt sich nicht direkt in Radium um. Ob der neue Stoff in einer genetischen Beziehung zum Uran steht, ist noch nicht sicher. (Philos. Magazine [6] 14. 733—49. Dez. [20/9.] 1907. Manchester.)
SACKUR.

George Mc Phail Smith, *Über Ammoniumamalgam. Erwiderung an Morris W. Travers*. (Vgl. TRAVERS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3949; C. 1907. II. 1777.) Vf. hebt nochmals die Punkte hervor, aus denen geschlossen werden muß, daß *Ammoniumamalgam* nicht eine Lsg. von „Ammonium“ in Hg, sondern, entsprechend dem Kaliumamalgam, eine Auflsg. der Verb. $\text{NH}_4 \cdot \text{Hg}_2$ in Hg ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4893. 7/12. [11/11.] 1907. Urbana, Ill.)
ALEXANDER.

George Mc Phail Smith, *Über Amalgame. Die Hydrargyride der Alkali- und alkalischen Erdmetalle*. Vf. hat früher (Amer. Chem. Journ. 37. 506; C. 1907. II. 206) gezeigt, daß die Beständigkeit der Hydrargyride der alkal. Erdmetalle mit dem Atomgewicht, d. h. mit der chemischen Aktivität, wächst. Bei den Alkalimetallen dagegen wächst die Stabilität in der Reihenfolge: Li, K, Na. Da Na in verschiedener Beziehung ein abweichendes Verhalten unter den Alkalimetallen zeigt, wurde die Unters. auch auf die *Amalgame von Rubidium und Caesium* ausgedehnt. Durch Elektrolyse von Lsgg. der entsprechenden Chloride wurden fl. Amalgame von Na, K, Rb und Cs dargestellt. Die so erhaltenen Hg-Lsgg. wurden der Einw. von Luft, W., wss. NH_3 und der Einw. äquivalenter Mengen von drei Lsgg. unterworfen, von denen jede in äquimolekularen Mengen NaCl und KCl

NaCl und RbCl, sowie NaCl und CsCl enthält. Es wurde gefunden, daß die Stabilität der Quecksilberverb. von Kalium, Rubidium und Caesium, ebenso wie bei Ca, Sr, Ba, der entsprechenden Triade der Erdalkalimetalle, mit der chemischen Aktivität zunimmt. Unter den Alkalihydrargyriden ist das des Li das bei weitem unbeständigste. Natrium, welches das beständigste Hydrargyrid dieser Gruppe bildet, nimmt in dieser Beziehung, wie in vielen anderen, eine Ausnahmestellung ein. Bei der Einw. einer beschränkten Menge Luft in geschlossenen Gefäßen werden die verschiedenen Amalgame in ungleichem Grade oxydiert, und beim Zusatz von W. zu den oxydierten Prodd. wird in reichlicher Menge O_2 entwickelt und gleichzeitig H_2O_2 gebildet. Dies gilt jedoch nur für K, Rb und Cs. Beim Na wird weder H_2O_2 , noch O_2 gebildet. Wie die meisten anderen Metalle der Alkali- und Erdalkaligruppe, ersetzen sich die Metalle Cs-Na und Rb-Na in wss. Lsgg. bei Ggw. von Hg gegenseitig. (Amer. Chem. Journ. 38. 671—83. Dezember [17/5.] 1907. Urbana. Chem. Lab. of the Univ. of Illinois.) ALEXANDER.

George S. Jamieson, *Über einige Doppel- und Tripelsalze von Caesiumnitrit mit Nitriten des Silbers, der alkalischen Erden und des Bleis.* Die vorliegende Unters. wurde durch die Absicht veranlaßt, Tripelnitrite des Caesiums mit Silber und alkal. Erden darzustellen. Da von Doppelnitriten des Cs bisher nur Caesiumkobaltnitrit beschrieben worden ist (ROSENBLADT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 19. 2531), so wurden zunächst eine Anzahl von Caesiumdoppelnitriten dargestellt. Es werden beschrieben die Doppelsalze: $CsAg(NO_2)_2$, $CsBa_2(NO_2)_6$, $Cs_2Ba(NO_2)_4 \cdot H_2O$, $Cs_2Ca(NO_2)_4 \cdot H_2O$, $CsSr(NO_2)_2 \cdot H_2O$ und $CsPb(NO_2)_2 \cdot H_2O$. Bemerkenswert ist, daß 2 Cs-Ba-Salze existieren, da Ba meist nur eine geringe Tendenz zeigt, Doppelsalze zu bilden. Von Tripelsalzen wurden erhalten: $Cs_2AgBa(NO_2)_6 \cdot 2H_2O$, $Cs_2AgSr(NO_2)_6 \cdot 2H_2O$, $Cs_2AgPb(NO_2)_6 \cdot 2H_2O$ und $K_3AgPb(NO_2)_6 \cdot 2H_2O$. Alle diese Tripelsalze sind vom gleichen Typus. Dieser Typus entspricht aber nicht dem der früher (vgl. WELLS, Amer. Chem. Journ. 30. 144. 184; C. 1903. II. 715. 873) beschriebenen Tripelthiocyanate. Ein Tripelcalciumsalz von bestimmter Zus. konnte nicht isoliert werden. Verss., ein Silberbarium-, sowie ein Silberstrontiumnitrit darzustellen, verliefen negativ.

Experimentelles. *Caesiumsilbernitrit*, $CsAg(NO_2)_2$, entsteht, wenn man in einer h. Lsg. von 10 Mol. $CsNO_2$, 1 Mol. $AgNO_2$ löst. Hemimorphe, hellcitronengelbe Nadeln. — *Caesiumbariumnitrit*, $CsBa_2(NO_2)_6$, wird nur erhalten, wenn die Konzentration des $CsNO_2$, 6—7 Mol. auf 10 Mol. $Ba(NO_2)_2$ beträgt. Farblose, rechtwinklige Prismen, l. in W. Wird der auf 0° abgekühlten Lsg. dieses Salzes mehr $CsNO_2$ hinzugefügt, so entsteht das Salz $Cs_2Ba(NO_2)_4 \cdot H_2O$. Seidenglänzende, haarförmige Nadeln, sl. in W. — *Caesiumsilberbariumnitrit*, $Cs_2AgBa(NO_2)_6 \cdot 2H_2O$, wurde aus konz. Lsg. von 40 g $CsNO_2$, 60 g $Ba(NO_2)_2$ u. 15 g $AgNO_2$ erhalten. Orangegelbe, prism. Nadeln, die durch k. W. zers. werden. — *Caesiumcalciumnitrit*, $Cs_2Ca(NO_2)_4 \cdot H_2O$, bildet sich aus einer Lsg., die auf 10 $CsNO_2$, 3—4 $Ca(NO_2)_2$ enthält, farblose, mkr. Prismen. Analog wurde *Caesiumstrontiumnitrit*, $CsSr(NO_2)_2 \cdot H_2O$, erhalten. — *Caesiumstrontiumsilbernitrit*, $Cs_2AgSr(NO_2)_6 \cdot 2H_2O$, krystallisiert aus einer Lsg., die auf 10 $Sr(NO_2)_2$, 5 $CsNO_2$ und so viel $AgNO_2$ enthält, wie bei gewöhnlicher Temperatur gel. bleibt. Fläche, citronengelbe Prismen, die durch W. teilweise zers. werden. — *Caesiumbleinitrit*, $CsPb(NO_2)_2 \cdot H_2O$, entsteht, wenn je 5 g $CsNO_2$ u. Bleiacetat durch Erwärmen in 20 ccm W. gel. werden, oder sofort aus den Konstituenten. Hellorangefarbige Platten, die sich in k. W. unzers. lösen, die Lsg. scheidet aber beim Erwärmen etwas basisches Salz ab. — *Caesiumsilberbleinitrit*, $Cs_2AgPb(NO_2)_6 \cdot 2H_2O$, wird erhalten, wenn man 3 g Caesiumbleinitrit in 15 ccm W., die 5 g $CsNO_2$ enthalten, löst und 1 g $AgNO_2$ zusetzt. Kleine, hellgelbe, rechtwinklige Prismen. — *Kaliumsilberbleinitrit*, $K_3AgPb(NO_2)_6 \cdot 2H_2O$, bildet sich, wenn man 20 g Kaliumbleinitrit in

einer 20 g KNO_3 enthaltenden Lsg. löst u. ca. 3 g AgNO_3 zusetzt. Büschel gelber Nadeln. (Amer. Chem. Journ. 38. 614—19. Nov. [Juni.] 1907. New Haven, Sheffield Scientific School).
ALEXANDER.

T. Turner und D. M. Levi, *Das Anlassen von Kupfer, mit besonderer Berücksichtigung seiner Dilatation*. Bekanntlich kann Kupfer in einer weichen und einer harten Modifikation vorkommen; die erstere entsteht beim Gießen und Anlassen, die letztere bei mechanischer Bearbeitung. Beide Formen haben ganz verschiedene physikalische Eigenschaften. Hartes Cu geht beim Erwärmen auf 500° in die weiche Modifikation über. Der Ausdehnungskoeffizient wurde in einem eigens konstruierten Extensometer bestimmt und dessen Brauchbarkeit zuerst durch entsprechende Verss. mit weichem Eisen und Stahl bewiesen. Die zwischen 0 und 600° erhaltenen Resultate werden graphisch wiedergegeben. Bei beiden Modifikationen ist der Ausdehnungskoeffizient der gleiche und nahezu von der Temperatur unabhängig. Ein Knickpunkt der Volumentemperaturkurve trat nicht auf, so daß man schließen muß, daß die Umwandlung der harten in die weiche Modifikation im Gegensatz zu den Verhältnissen beim Eisen u. Stahl nicht von einer merklichen Volumenänderung begleitet ist. (Proc. Royal Soc. London 80. Serie A. 1—12. 9/12. [27/6.*] 1907. Univ. of Birmingham).
SACKUR.

H. von Wartenberg, *Einige Dampfdruckbestimmungen bei sehr hohen Temperaturen*. Unter Verwendung der von NEBST im Prinzip angegebenen und etwas abgeänderten Apparatur (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1903. 75—82; C. 1903. II. 231) und mit Hilfe der von demselben Autor konstruierten Mikrowage, hat Vf. die Bestat. ausgeführt. Hervorgehoben sei, daß der Schutz der Iridiumgefäße gegen Zerstäubung durch einen Überzug von MgO und verd. MgCl_2 -Lauge bewirkt wurde, und daß zur Messung der Volumenveränderung eine Glascapillare mit einem mit H_2SO_4 geschmierten Hg-Tropfen benutzt wurde. Um an indifferentem Argongas zu sparen, wurden mehrere Verss. hintereinander mit derselben Gasmenge und mit verschiedenen Stoffen gemacht. Diese waren in Eimerchen innerhalb einer besonderen horizontal liegenden Vorratsröhre hintereinander angeordnet und konnten durch Einw. eines Solenoids und eines Eisenstabes in die Rk.-Sphäre gebracht werden. Über die Einzelheiten des App. wird das Original einzusehen sein.

Beobachtungen. Die erhaltenen Mol.-Gew., berechnet aus den Ausschlägen des Quecksilbertropfens, sind notwendigerweise etwas zu hoch, weil in der Zeit, in der der Hg-Tropfen dem Maximalausschlag zustrebt, eine Kondensation im kälteren Teile der Birne vor sich gehen muß, und weil, wenn der Stoff nur langsam verdampft, das Maximum sich nur langsam einstellen wird, man erhält daher nur das scheinbare Mol.-Gew. Bei vielen Verss. wurde mit der Temperatur höher gegangen, bis der Ausschlag rasch erfolgte, und man über den Kp. hinaus war. Es wurden z. B. folgende Zahlen erhalten:

| | | | | | |
|----------------------------|---------|---------|-------|-----------|---------|
| Stoff | Bi | Sb | S | Se | Te |
| $^\circ\text{C}$ | 2070 | 2070 | 2070 | 2100 | 2100 |
| Mol.-Gew. | 212—244 | 122—139 | 42—57 | 112—131 | 152—176 |
| | | | | | |
| Stoff | Pb | Tl | Zn | Sn | |
| $^\circ\text{C}$ | 1870 | 1320 | 1730 | 2130 | |
| Mol.-Gew. | 210—239 | 224—233 | 69—75 | (690—700) | |

Sn verdampft noch bei über 2130° nicht rasch genug, es hat also von 232° , dem F. an keinem 0,1 Atm. übersteigenden Dampfdruck. Al, Mg, Cu, Au ergaben bei 2130° keine Verschiebung des Hg-Index. Nur bei Mg entstand mitunter ein ge-

ringer Ausschlag. Der Kp. dieser Metalle liegt also über 2130° . Die Dissoziationswärme eines zweiatomigen Moleküls in ein atomiges bei der S-Gruppe beträgt 90000 cal., bei der P-Gruppe 80000. Mit den untersuchten Metallen ist die Zahl der als einatomig befundenen Metalldämpfe auf 6 gestiegen, Zn, Cd, Hg, Ag, Pb, Tl mit Kpp. unter 2100° , und es ist ziemlich wahrscheinlich, daß auch die übrigen einatomig sind, weil sonst enorm hohe Bindungswärme auftreten müßten. Folgende Kpp. sind durch die Unters. gefunden worden: Tl 1280° , Pb 1580° , Sn, Au, Cu, Mg, Al $> 2200^{\circ}$, Ag $2050-2100^{\circ}$. IV. Verss. zur Darst. von Argonverb., die auf Grund beobachteter Volumenverminderung von Mg u. Al unternommen wurden, blieben erfolglos. (Ztschr. f. anorg. Ch. 56. 320—36. 14/12. [2/11.] Berlin. Phys.-chem. Inst. d. Univ.)

MEUSSER.

F. Kraft, *Über die Anwendung des Vakuums zum Trocknen wasserhaltiger Salze*. Von einem „Vakuum“ kann man im allgemeinen nur noch dann reden, wenn die direkte Ablesbarkeit der Manometer aufgehört hat, und diese direkte Ablesung durch indirekte Methoden ersetzt werden muß, z. B. durch die Beobachtung des Kathodenlichts. Der Vf. will die Bequemlichkeit der Vakuummethoden dartun, von denen einzelne auch zu Demonstrationszwecken geeignet sind. Gemeinsam mit A. Adolphs untersuchte er, welchen Einfluß ein möglichst vollkommenes Vakuum auf das Krystallwasser u. auf das Konstitutionswasser der Salze ausübt. GRAHAM (LIEBIGS Ann. 13. 144) hat zuerst in nachdrücklicher Weise auf ungleiches Verhalten des mit ein und demselben krystallisierten Salze verbundenen W. aufmerksam gemacht. Im Vakuum ist dieser Unterschied kein ganz vollkommener u. wesentlicher, tritt jedoch noch so deutlich hervor, daß er sehr häufig berücksichtigt werden muß und für praktische Zwecke benutzt werden kann: denn „Halhydratwasser“ entweicht im Vakuum äußerst langsam, aber es entweicht schließlich auch. Dabei ist zu berücksichtigen, daß Schwefelsäure eine im Vakuum des Kathodenlichts rasch verdampfende Substanz ist und daher über sie gestellte Salze alsbald angreift; auch läßt sich über H_2SO_4 in dauernd geschlossenen Räumen ein sehr weitgehendes Vakuum nicht herstellen.

Der Vf. beschreibt einen zum Trocknen oder Entwässern bei gewöhnlicher Temperatur dienenden *Vakuumexsiccator* u. dann das Verhalten einzelner Salze. — *Zinksulfat*, $ZnSO_4 + 7H_2O$, verlor 6 Moleküle W. nach 15 stündigem Stehen (über Nacht) bei Sommertemperatur, 7 Moleküle beim Erhitzen im Vakuum auf 210° . — *Magnesiumsulfat*, $MgSO_4 + 7H_2O$, verlor, äußerst fein gepulvert, bei Sommertemperatur im Exsiccator in ca. 15 Stunden $6H_2O$, über $7H_2O$ bei zweistündigem Erhitzen auf 230° . — *Eisenvitriol*, $FeSO_4 + 7H_2O$, verlor nach 45 stündigem Stehen über P_2O_5 im Vakuum des Kathodenlichts nahezu 6 Mol. H_2O , beim Erhitzen in einer evakuierten Quarzglasröhre auf 280° $7H_2O$. — *Nickelsulfat* und *Kobaltsulfat* halten ihr siebentes Wassermolekül ungefähr ebenso fest. — *Kupfervitriol*, $CuSO_4 + 5H_2O$, verlor nach 60 stündigem Stehen über H_2SO_4 in möglichst evakuiertem Exsiccator genau $4H_2O$, rasch $5H_2O$ beim Erhitzen auf ca. 250° im Vakuum. — *Gips*, $CaSO_4 + 2H_2O$, gab nach 15 stündigem Stehen im Vakuum über BaO kaum Wahrnehmbares ab, bei 2 stündigem Erhitzen auf 100° $1\frac{1}{2}H_2O$, nach 2 stündigem Erhitzen auf 150° stieg die Gewichtsabnahme auf $2H_2O$. — Beschleunigung des Wasseraustritts im Vakuum tritt auch ein beim *Kalialaun*, $Al_2K_2(SO_4)_4 + 24H_2O$, eine rasche Entfernung des ganzen Wassergehalts im Vakuum erfordert, wie bei gewöhnlichem Druck, Erhitzen auf ca. 250° . — Halb- bis ganztägiges Verweilen im Vakuumexsiccator über BaO genügt zum raschen und vollständigen *Trocknen* und zur *Krystallwasserbest.* der meisten nur krystallwasserhaltigen Salze, beispielsweise von Natriumsulfat, Natriumthiosulfat, Manganammoniumsulfat, Strontiumchlorid, Cuprichlorid, Natriumphosphat, Natriumacetat, Bleiacetat, Zinklactat. Das Trocknen im Vakuum

erfordert nicht mehr Arbeitsaufwand, als die Benutzung von Trockenschränken für erhöhte Temperatur. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4770—74. 7/12. [23/11.] 1907. Heidelberg. Lab. von F. KRAFFT.) BLOCH.

F. Damm und F. Krafft, *Über Autoreduktion einiger Metalloxyde im Vakuum des Kathodenlichts und über die Flüchtigkeit der entsprechenden Sulfide*. In evakuierten Gefäßen ist das Verhalten flüchtiger Substanzen oft ein anderes als in der Luft. So zerfällt *Cadmiumoxyd*, analog dem HgO , im Vakuum bei etwa 1000° (Temperatur der das evakuierte Gefäß aus Porzellan oder geschmolzenem Quarz umgebenden Luft) in O und in Cd, welches sich an den kälteren Teilen spiegelnd absetzt. Auffallend leichte Abgabe der (unedlen!) Metalle (Autoreduktion) zeigen auch PbO , Bi_2O_3 u. Sb_2O_3 , besonders in Röhren aus Quarzglas, die von den Dämpfen des Pb oder PbO stark angegriffen werden, *Bleioxyd*, wenn es im Quarzglasrohr mit dem HERAEUSSCHEN elektrischen Ofen 2 Stunden auf 800° erhitzt wird, *Wismutoxyd*, wenn es mehrere Stunden auf 650° erhitzt wird; rascher bei 750° , doch trat bei allen Verss. auch Verflüchtigung von Bi_2O_3 auf. *Antimonoxyd* ist bei etwa 700° im Vakuum flüchtig, bei über 1050° ist die Autoreduktion eine weitgehende, wenn nicht vollständige. — Vielleicht beruhen diese Selbstreduktionen unedler Metalloxyde, z. B. von Sb_2O_3 , darauf, daß Sb_2O_3 sich intermediär höher oxydiert und dabei gleichzeitig teilweise reduziert wird, z. B. $4\text{Sb}_2\text{O}_3 = 3\text{Sb}_2\text{O}_5 + 4\text{Sb}$, worauf das höhere Oxyd in äußerst verd. Zustände unter Rückbildung des niederen Oxyds wieder O an die Pumpe abgibt, u. so könnte sich das Oxyd schließlich vollständig reduzieren.

Leichter flüchtig als die Oxyde und beim Erhitzen beständiger als dieselben sind die Sulfide (L. Merz). Die Sublimationstemperatur des Zinnoberns im Vakuum liegt bei 400° ; *Cadmiumsulfid* verflüchtigt sich rasch bei 770 — 780° , *Bleisulfid* oberhalb 600° , *Wismuttrisulfid* unzers. bei 740° , *Antimontrisulfid* rasch bei 530° , *Arsen- trisulfid* ziemlich rasch schon bei 230° . Diese beträchtlichen Unterschiede der Flüchtigkeit im Vakuum gestatten wie bei organischen Verbb. mit großen Siedepunktsdifferenzen beispielsweise Arsen- trisulfid von Antimontrisulfid, dieses letztere von Wismuttrisulfid oder *Mercurisulfid* von Bleisulfid annähernd quantitativ zu trennen, wozu der elektrische Ofen vorzüglich geeignet ist. Weiter lassen sich mittels dieses Verf. auch Gemische von Schwefel, Selen u. Tellur trennen. Andere Sulfide sind schwerer flüchtig und nicht destillierbar ohne Zers. *Cuprisulfid* gibt bei 400° , *Zinn- disulfid* schon bei 250° die Hälfte des S glatt ab und gehen in die verhältnismäßig beständigen Sulfüre über. *Silbersulfid* zerfällt bereits bei tiefer Temperatur in Ag u. S, rasch bei 810° . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4775—78. 7/12. [23/11.] 1907. Heidelberg. Lab. v. F. KRAFFT.) BLOCH.

G. K. Burgess, *Schmelzpunkte der Elemente der Eisengruppe nach einer neuen Strahlungsmethode*. Auf einen Pt-Streifen, der elektrisch geheizt wird u. von einer H_2 -Atmosphäre umgeben ist, bringt man eine kleine Menge der zu untersuchenden Substanz, ca. 0,001 mg in Pulverform, u. beobachtet durch ein Mikroskop das Eintreten des Schmelzens, während ein zweiter Beobachter mit dem optischen Pyrometer die Temperatur messend verfolgt. Als Näherungswerte wurden folgende FF. ermittelt: für 99,95%ig. Eisen 1505° , für 98—99%ig. Chrom 1489° , für 99,95%ig. Kobalt 1464° , für 99,95%ig. Nickel 1435° , für 98—99%ig. Mangan 1207° . Man kann bei dieser Art der F.-Best. der Metalle auch ihre Oxyde verwenden, weil sie in der H_2 -Atmosphäre reduziert werden. (Bulletin of the Bureau of Standards 3. 345—55. 28/11. 1907. [14/12. 1906.] Washington.) LEIMBACH.

C. W. Waidner und G. K. Burgess, *Ausstrahlung und Schmelzpunkte von*

Palladium und Platin haben Vff. einer eingehenden Unters. nach verschiedenen Methoden unterworfen. Hier kann nur auf das Original verwiesen u. das Resultat der F.-Bestat. mitgeteilt werden. *Platin* F. 1745°. *Palladium* F. 1540°. (Bulletin of the Bureau of Standards 3. 163—208. 28/11. [4/3.] 1907. Washington. Sep. vom Vff.)
LEIMBACH.

Azariah T. Lincoln, David Klein und Paul E. Howe, *Die elektrolytische Korrosion von Messingsorten*. Ähnlich wie CURRY (Journ. of Physical Chem. 10. 474; C. 1906. II. 1041) die elektrolytische Korrosion von Bronzen bestimmt hat, untersuchen Vff. die Korrosion von Messingsorten durch Elektrolyse von Salzlsgg. mit den Messingproben als Anode u. Platindraht als Kathode. Es werden Messingproben, die 93,6, 86,6, 76,3, 73,4, 66,5, 60,3, 56,8, 51,3, 47,6, 22,6, 10,5 u. 3,1% Cu enthalten, hergestellt und bei 400° durch zwei Wochen hindurch ausgeglüht, um sicher zu sein, daß die bei dieser Temperatur stabilen Formen vorliegen. Diese Messingsorten stellen alle verschiedenen, bei 400° stabilen festen Lsgg. dar, mit Ausnahme der γ -Phase (cf. das Diagramm der Cu-Zn-Legierungen nach SHEPHERD, Journ. of Physical Chem. 8. 421; C. 1905. I. 428), welche zu bröcklige Legierungen gibt. Es werden folgende Salze in 1-n. Lsgg. als Elektrolyte verwendet: *Natriumchlorid*, *Natriumsulfat*, *Natriumnitrat*, *Natriumacetat*, *Natriumcarbonat*, *Ammoniumnitrat* und *Ammoniumoxalat*. Die verbrauchte elektrische Energie wird gemessen, die Anode vor und nach dem Vers. gewogen u. von dem durch die Korrosion erhaltenen Nd. der Cu-Gehalt bestimmt.

Die Resultate sind in einer großen Anzahl von Tabellen und Diagrammen des Originals zusammengestellt. Im allgemeinen ergibt sich folgendes: Bei der elektrolytischen Korrosion aller Messingsorten, die über 50% Cu enthalten, das ist der α -, $\alpha + \beta$ - oder β -Sorten, entstehen Korrosionsprodd. von ungefähr derselben Zus. wie die verwendeten Messinganoden. Die Ggw. von γ -Kristallen bewirkt eine beträchtliche Abnahme in dem Betrag der Korrosion, während die Korrosionsprodd. von geringem Cu-Gehalt, also von $\gamma + \varepsilon$ - und $\varepsilon + \eta$ -Messingsorten aus praktisch reinem Zn bestehen. In NaCl-Lsgg. entsteht als Korrosionsprodukt ein lichtgrüner, flockiger Nd., der beim Stehen dunkelgelb wird. Der Betrag der Korrosion nimmt hier mit steigendem Cu-Gehalt des Messings ab (Messinggegenstände im Meerwasser!). In Natriumsulfatlsg. ist der Betrag der Korrosion praktisch für alle untersuchten Messingproben derselbe; in allen anderen Lsgg. hingegen wird das Messing um so mehr korrodiert, je weniger Cu es enthält.

Verss., Messingsorten in diesen Lsgg. rein chemisch zu korrodieren, um festzustellen, ob die rein chemische Korrosion nur langsamer, sonst aber in gleicher Weise verläuft, wie die elektrolytische, ergeben nur unsichere Resultate. — Wahrscheinlich superponieren sich bei der Korrosion eine ganze Reihe von Effekten; ein großer Betrag der Korrosion ist sicher darauf zurückzuführen, daß Kristalle durch das Herauslösen des sie umgebenden Materials gelockert werden und zu Boden fallen.

Anhangsweise werden analoge elektrolytische Korrosionsverss. mit Legierungen, die neben Cu und Zn noch 0,7—1% Sn enthalten, angestellt. Die Resultate sind im allgemeinen dieselben wie bei den Messingsorten. (Journ. of Physical Chem. 11. 501—36. Oktober. [Mai.] 1907. Illinois. Univ.)
BRILL.

Organische Chemie.

C. Graebe, *Die Entwicklung der organischen Chemie in den letzten 40 Jahren*. Zusammenfassender Vortrag in der Festsitzung der Deutschen Chemischen Gesellschaft

über die wichtigsten Fortschritte in den letzten 40 Jahren. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4638—44. 7/12. [11/11*.] 1907.)
BLOCH.

F. Krafft, *Über fraktionierte Destillation der höheren Normalparaffine aus Braunkohle im Vakuum des Kathodenlichts.* Unter Berücksichtigung seiner Unterss. über die Normalparaffine C_nH_{2n+2} (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 15. 1687; 21. 2256; C. 88. 1154; Ber. Dtsch. Chem. Ges. 29. 1323; C. 96. II. 9) u. über die Vakuumdest. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 1629, 38. 242; C. 99. II. 169; 1905. I. 493) hat der Vf. ein *sächsisches Hartparaffin aus Braunkohlen* durch fraktionierte Dest. in seine Komponenten zerlegt. Zur Fraktionierung dienten Kolben von 300, 150 und 75 ccm Inhalt mit sehr weitem Ansatz. Die Steighöhe vom Boden des größeren Gefäßes bis zum Abflußrohr betrug 110 mm, die der beiden anderen 65 mm. In dem Hals der beiden Kolben wurden die Thermometer so an die eingeschlifenen, mit einem Haken versehenen Stöpsel gehängt, daß ihre Quecksilbergefaße gerade in die Kugel eintauchen. Als Vorlage diente ein sehr genau zentriertes, um eine schräge Achse drehbares System von 5—8 säubelförmigen Vorlagen. Weitere Einzelheiten der Apparatur sind im Original einzusehen. — Das Braunkohlenparaffin, das bei Zimmertemperatur zu erweichen begann, bei ca. 80° vollständig schm. und nach dem Schm. D. 0,7807 zeigte, wurde durch Dest. im Vakuum des Kathodenlichts zunächst in 5 Fraktionen (bis 170°, bis 200°, bis 230°, bis 260°, oberhalb 260°) zerlegt. Aus ihnen wurden durch systematisches, dreimaliges Fraktionieren 18 Fraktionen gewonnen, deren Siedepunkte Neigung zeigten, stationär zu werden; dazu kam ein wesentlich flüchtigerer Vorlauf und ein beträchtlicher, höher und teilweise selbst im Vakuum nicht unzers. sd. Rückstand, der die Zus. sehr hochmolekularer Paraffine hatte. Bei der fünften Fraktionierungsreihe wurden in 18 Fraktionen (entsprechend den Fraktionen 170—260° der ersten Reihe) Paraffinpräparate erhalten, deren jedes den Eindruck eines sehr annähernd reinen chemischen Individuums machte. In der folgenden Tabelle sind die so isolierten Paraffine mit F., Kp. und D. zusammengestellt und für die einzelnen analysereinen Fraktionen Formel und Namen einem Vergleich mit den synthetischen Normalparaffinen entnommen:

| | | Kp. ° | F. ° | D. eben fl. |
|----------------|-----------------|---------|-----------|-------------|
| $C_{19}H_{40}$ | Nonadecan | 109 | 31,8—32 | — |
| $C_{20}H_{42}$ | Eikosan | 117,5 | 36,3—36,6 | 0,7775 |
| $C_{21}H_{44}$ | Heneikosan | 125,5 | 39,9—40,2 | 0,7778 |
| $C_{22}H_{46}$ | Dokosan | 130,5 | 44 —41,5 | 0,7776 |
| $C_{23}H_{48}$ | Trikosan | 138 | 47,2—47,5 | 0,7799 |
| $C_{24}H_{50}$ | Tetrakosan | 145,5 | 50,7—51,3 | 0,7781 |
| $C_{25}H_{52}$ | Pentakosan | 152,5 | 53,8—54 | 0,7785 |
| $C_{26}H_{54}$ | Hexakosan | 160 | 56,8—57 | 0,7787 |
| $C_{27}H_{56}$ | Heptakosan | 167 | ca. 59,4 | 0,7789 |
| $C_{28}H_{58}$ | Octakosan | 173,5 | ca. 61,6 | 0,7792 |
| $C_{29}H_{60}$ | Nonakosan | 179 | 63,6—64,1 | 0,7797 |
| $C_{30}H_{62}$ | Triakontan | 186 | 65,6 | 0,7797 |
| $C_{31}H_{64}$ | Hentriakontan | 193,5 | 68,4 | 0,7799 |
| $C_{32}H_{66}$ | Dotriakontan | 201 | 69,8 | 0,7798 |
| $C_{33}H_{68}$ | Tritriakontan | 208 | 71,8 | 0,7801 |
| $C_{34}H_{70}$ | Tetratriakontan | 215 | ca. 73 | 0,7806 |
| $C_{35}H_{72}$ | Pentatriakontan | 222 | ca. 74 | 0,7813 |
| $C_{36}H_{74}$ | Hexatriakontan | ca. 230 | ca. 76 | 0,7819 |

Für die KW-stoffe $C_{21}H_{44}$ — $C_{35}H_{72}$ wurde die Zus. durch Molekulargewichtsbestst. in Bzl. bestätigt. — Aus dem oben erwähnten Rückstand wurden durch

Fraktionieren weitere drei Fraktionen: 250–260°, 260–275° u. 275–290° erhalten, deren jede noch 2–3 Homologe enthalten dürfte. — Der im Vakuum gegen 300° sd. Rückstand schm. nach dem Umkrystallisieren aus Isobutylalkohol bei 85–93°, so daß die Zahl der Kohlenstoffatome des höchsten Homologen 48–50 betragen dürfte. — In dem oben erwähnten Vorlauf waren geringe Mengen $C_{15}H_{32}$, $C_{16}H_{34}$, $C_{17}H_{36}$, $C_{18}H_{38}$ und Spuren von Olefinen vorhanden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4779–84. 9/12. [23/11.] 1907. Heidelberg. Lab. d. Prof. KRAFFT.) SCHMIDT.

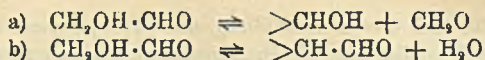
Ernst Cuno, *Über Lösungen in Gemischen von Alkohol und Wasser*. Die Zus. der Schichten, welche sich bei Zusatz von Kaliumcarbonat oder Mangansulfat zu Wasser-Alkoholgemischen bilden, wird pyknometrisch und mittels Leitvermögensbestimmung untersucht. Die Resultate werden graphisch dargestellt (Mengen Salz u. A. auf 100 g W. sind die Ordinaten). Die Temperatur hat auf den Eintritt der Schichtenbildung und auf die Zus. der Schichten nur wenig Einfluß. Die kritische Lsg. hat bei K_2CO_3 von 25–60° die gleiche Zus. K_2CO_3 löst sich noch, wenn bereits Schichtenbildung eingetreten ist; bei $MnSO_4$ erhält man nur dann Schichtenbildung, wenn man zu der wss. Lsg. A. fügt. Sind A , W und S die in 100 cem Lsg. enthaltenen Mengen A, W. u. Salz, so ist für mittleren Alkoholgehalt sowohl $W : \sqrt{S}$ (BODLÄNDER) wie $\frac{(S + A)W}{S + A + W}$ (HERZ und KNOCH) ziemlich gut konstant.

Das Maximum der spezifischen Leitfähigkeit, das bei Lsgg. von $MnSO_4$ oder K_2CO_3 in reinem W. auftritt, verschiebt sich mit steigendem Gehalt an A. zu Lsgg. mit sinkendem Salzgehalt. Mit wachsendem Alkoholgehalt bei gleichem Salzgehalt nimmt das Leitvermögen rasch ab. (Ber. Dtsch. Physik. Ges. 5. 735–38. 15/12. [29/11.*] 1907. Erlangen. Phys. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

W. Denis, *Über das Verhalten verschiedener Aldehyde, Ketone und Alkohole gegen oxydierende Agenzien*. I. Verhalten von Äthylalkohol, Äthyläther u. Acetaldehyd gegen Permanganat allein und bei Ggw. kaustischer Alkalien. Bisher wurde allgemein angenommen, daß ein primärer Alkohol oder der entsprechende Äther bei Einw. oxydierender Agenzien quantitativ unter intermediärer B. des Aldehyds in die entsprechende Fettsäure übergeht. Vf. fand, daß Äthylalkohol, Äthyläther und Acetaldehyd bei der Oxydation mit überschüssigem n. $KMnO_4$ in k. wss. Lsg. als einziges Reaktionsprod. Essigsäure geben. Ist aber KOH im Überschuß zugegen, so ist zwar Essigsäure noch immer das Hauptprod. der Rk., daneben werden aber in mit der Konzentration des Alkalis steigender Menge Kohlen- u. Oxalsäure gebildet. Die B. der beiden letzteren SS. ist nicht auf weitere Oxydation ursprünglich gebildeter Essigsäure zurückzuführen, da Essigsäure bei Ggw. von viel KOH durch überschüssiges $KMnO_4$ auch bei 100° nicht verändert wird. Die B. steigender Mengen CO_2 u. Oxalsäure ist vielmehr auf die folgenden Ursachen zurückzuführen: Acetaldehyd, der in allen Fällen das erste Oxydationsprod. des Äthylalkohols u. Äthers ist, gibt bei der Oxydation mit wss. $KMnO_4$ auch dann ausschließlich Essigsäure, wenn entsprechend der Gleichung:

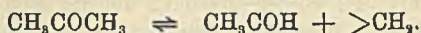


eine kleine Menge KOH gebildet worden ist. Wie MC LEOD (Amer. Chem. Journ. 37. 25; C. 1907. I. 705) gezeigt hat, sind in einer wss. Lsg. von Acetaldehyd, sobald die Konzentration des Alkalis eine gewisse Grenze überschritten hat (0,1%), Moleküle von Vinylalkohol vorhanden, u. zwar in mit der Konzentration des Alkalis steigender Menge. Der gebildete Vinylalkohol wird durch das vorhandene Permanganat sofort zu einer Diose (Glykolylaldehyd) oxydiert. Glykolylaldehyd dissoziiert nach NEF (LIEBIGS Ann. 335. 274; C. 1904. II. 1199) in zweierlei Weise:



und wird deshalb zum Teil (a) unter intermediärer B. von 2 Mol. Ameisensäure zu CO_2 und zum Teil (b) zu Oxalsäure oxydiert.

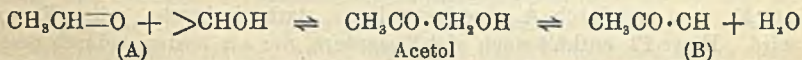
II. Verhalten von Aceton etc. gegen Permanganat. Ganz analoge Resultate wie beim Äthylalkohol u. Äthyläther wurden beim Aceton erhalten. Eine wss. Lsg. von Aceton enthält folgende Moleküle im dynamischen Gleichgewicht:



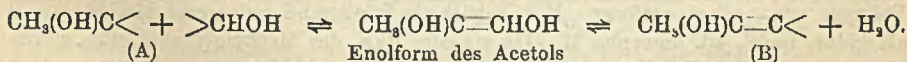
Sie gibt bei der Oxydation mit Permanganat in neutraler oder saurer Lsg. äquimolekulare Mengen Essigsäure u. CO_2 und kann demnach keine Spur von β -Oxypropylenmolekülen (Isoaceton) enthalten. Sowie aber eine bestimmte, sehr kleine Menge KOH zugesetzt wird, läßt sich die Ggw. von Isoacetomolekülen nachweisen, und zwar 1. durch Umwandlung in Quecksilber- β -oxypropylen, $[\text{CH}_3\text{C}(\text{=CH}_2)\text{O}]_n\text{Hg}$, 2. durch Überführung in Diacetonalkohol, $(\text{CH}_3)_2\text{COH}\cdot\text{CH}_2\text{COCH}_3$, und 3. durch die fast quantitative Oxydation der Isoacetonmoleküle in äquimolekulare Mengen CO_2 und Oxalsäure. Im letzteren Falle wird intermediär Trioxypropan, $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})_2\text{CH}_2\text{OH}$, gebildet.

Im Gegensatz zum Äthylalkohol u. Aceton enthält eine wss. Lsg. der *Essigsäure* auch bei Gegenwart eines großen Überschusses von KOH keine Spur von Isoessigsäuremolekülen $[\text{CH}_2 = \text{C}(\text{OH})_2]$, da Essigsäure durch Permanganat nicht weiter oxydiert werden kann. Dieses abweichende Verhalten der Essigsäure macht es erklärlich, warum Kondensationsrkk. mit Ketonen u. Aldehyden bei Ggw. einer Spur Alkali mit so außerordentlicher Leichtigkeit, mit Essigester dagegen bedeutend schwieriger verlaufen. Die B. eines Olefinderivates (Vinylalkohol etc.) ist bei allen diesen Kondensationen, wie NEF (LIEBIGS Ann. 298. 315; C. 98. I. 181) gezeigt hat, unbedingt erforderlich. Es muß jedoch jetzt angenommen werden, daß nicht das Vinylalkoholderivat Keton, Aldehyd oder Essigester absorbiert, sondern daß umgekehrt das dissoziierte Vinylalkoholderivat durch Carbonyladdition von letzteren Substanzen aufgenommen wird unter Umlagerung des Anions (vgl. NEF, Amer. Chem. Journ. 37. 296, Fußnote).

Einw. wss. Lsg. von *Acetol* enthält folgende Moleküle in dynamischem Gleichgewicht (vgl. NEF, LIEBIGS Ann. 335. 275; C. 1904. II. 1284):



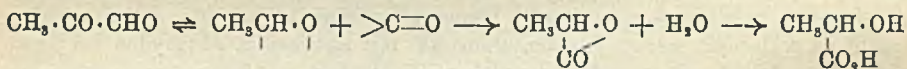
und bei Ggw. von Alkali die Enolmoleküle:



Nach den Verss. des Vfs. entstehen bei der Oxydation mit Permanganat bei Abwesenheit von Alkali äquimolekulare Mengen Essigsäure und CO_2 , aber keine Spur Oxalsäure. Bei Ggw. von kaust. Alkali wird Oxalsäure in mit der Konzentration des Alkalis steigender Menge gebildet, so daß schließlich fast keine Essigsäure mehr gebildet wird. Hieraus geht hervor, daß im ersteren Falle die ungesättigten Moleküle (A) oxydiert werden, im letzteren Falle dagegen vorwiegend die ungesättigten Moleküle (B) unter intermediärer Bildung von *Methylglyoxal*, CH_3COCHO . Um zu ermitteln, welche Stadien die Oxydation des Methylglyoxals zu Oxalsäure und CO_2 durchläuft, hat Verfasser entsprechende Versuche mit *Brenzweinsäure*, *Milch-* und *Mesoxalsäure* ausgeführt. Diese Versuche zeigen, daß unter den gegebenen Versuchsbedingungen Brenzwein-, Oxybrenzwein- u. Mesoxalsäure aufeinander fol-

gende Zwischenprod. bei der Umwandlung des Methylglyoxals in Oxalsäure und CO_2 sind. Zweifelhaft bleibt nur, ob Brenzweinsäure durch direkte Oxydation der Aldehydgruppe oder aus intermediär gebildeter racem. Milchsäure durch Benzilumlagerung entsteht, oder ob beide Rkk. nebeneinander verlaufen.

III. Über das Verhalten von Acetol und Methylglyoxal gegen verschiedene oxydierende Agenzien. *Acetol* wird bei der Einw. von Silberoxyd allein oder bei Ggw. von KOH quantitativ in äquimol. Mengen Essig- und Ameisensäure übergeführt. Es werden demnach nur die nach (A) dissoziierten Moleküle (siehe oben) oxydiert. Besondere Verss. mit wss. Ameisensäure und Ag_2O zeigten, daß auch bei langem Stehen in der Kälte keine Spur CO_2 gebildet wird. Vollkommen abweichend hiervon ist das Verhalten des Acetols gegen Quecksilberoxyd. Eine wss. Lsg. von Acetol bleibt bei wochenlangem Stehen und auch bei längerem Erhitzen mit einer Emulsion von frisch gefällttem u. sorgfältig gewaschenem Quecksilberoxyd auf $100\text{--}120^\circ$ vollkommen unverändert. Sobald aber eine Spur Alkali zugesetzt wird, wird das Oxyd auch in der Kälte sofort reduziert und neben kleinen Mengen Ameisen- u. Essigsäure wird als Hauptprod. rac. *Milchsäure* gebildet. CO_2 konnte auch nicht spurenweise nachgewiesen werden. Hieraus geht hervor, daß durch das Quecksilberoxyd in alkal. Lsg. nur die nach (B) (siehe oben) dissoziierten Moleküle des Acetols oxydiert werden, u. daß als primäres Oxydationsprod. Methylglyoxal gebildet wird, das sofort in racem. Milchsäure umgelagert wird. Die der Gleichung:



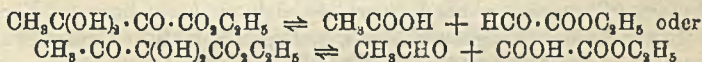
entsprechende Umlagerung des Methylglyoxals verläuft so schnell, daß eine Oxydation der Dissoziationsprod. zu Acetaldehyd u. CO_2 nicht eintreten kann.

Methylglyoxal, CH_3COCHO (vgl. HARRIES u. TÜRK, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 1630; C. 1905. I. 1529), kann leicht aus Acetol und Kupferacetat in folgender Weise erhalten werden: 162 g sehr fein gepulvertes Kupferacetat werden mit einer Lsg. von 30 g Acetol in 220 ccm W. 3—4 Wochen lang unter häufigerem Schütteln bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Dann wird von gebildeten Cu_2O abfiltriert u. aus dem Filtrate W. und Essigsäure soweit als möglich durch Dest. bei 11 mm Druck aus einem auf $35\text{--}40^\circ$ erwärmten Bade entfernt. Es hinterbleibt eine halbfeste M., aus der durch Ä. eine bewegliche, stark riechende, grüne Fl. extrahiert wird. Diese Fl. enthält noch viel Essigsäure, die am besten dadurch beseitigt wird, daß die Fl. in dem gleichen Volumen W. gelöst und mit kleinen Mengen CaCO_3 behandelt wird. Nach 24-stdg. Stehen wird dann das W. durch Dest. im Vakuum wie vorher entfernt. Man erhält als Rückstand polymeres Methylglyoxal als gelbe, in W. sl. amorphe M. Da sie alle Rkk. des Methylglyoxals gibt, wurde nicht versucht, sie in die monomolekulare Form (vergl. HARRIES u. TEMME, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 165; C. 1907. I. 628) überzuführen. Eine wss. Lsg. des polymeren Methylglyoxals ist gegen Lackmus neutral, reduziert aber FEHLINGSche Lsg. in der Kälte. Beim Erhitzen auf 100° wird sie langsam und unvollständig in Milchsäure umgewandelt.

Mesoxalsäure, $\text{CO}(\text{CO}_2\text{H})_2$ (vgl. CURTIUS, Amer. Chem. Journ. 35. 480; C. 1906. II. 320) wird beim Erhitzen in konz. wss. Lsg. auf 100° langsam aber quantitativ in CO_2 und Glyoxylsäure übergeführt, eine Rk., die der Umwandlung von Malonsäure in CO_2 u. Essigsäure vollkommen entspricht. Glyoxylsäure wurde durch Darst. des *Phenylhydrazons* ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2$, gelbe Nadeln, aus 70%ig. A., F. 144°) identifiziert. Aus dem Verhalten der Mesoxalsäure gegen alkal. Permanganat geht hervor, daß diese S. entsprechend der Gleichung: $\text{CO}(\text{CO}_2\text{H})_2 \rightleftharpoons >\text{C}=\text{O} + (\text{CO}_2\text{H})_2$ dissoziiert

ist. Demnach müßte sie durch kaust. Alkalien quantitativ in äquimolekulare Mengen Ameisen- und Oxalsäure übergeführt werden können. Dies ist tatsächlich der Fall, doch geht die Umwandlung erst bei 150° schnell vor sich.

1,2-Diketobuttersäureäthylester, $\text{CH}_3\text{COCOCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ (vgl. BOUVEAULT, Bull. Soc. Chim. Paris [3] **33**, 475; C. 1905. I. 1591) wird in bester Ausbeute durch Einw. von trockenem Salpetrigsäuregas (aus As_2O_3 und konz. HNO_3) auf eine äth. Lsg. von Isonitrosoacetessigester erhalten. Reduziert FÉHLINGSche Lsg. nicht. Als 1,2-Dicarbonylverb. erleidet der Ester leicht Benzilumlagerung. Schon durch sehr verd. Soda- oder Alkalihydroxydlsgg. wird er in der Kälte schnell und quantitativ in Methyltartronsäure (Isoäpfelsäure), $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})(\text{CO}_2\text{H})_2$, übergeführt. Was. Lsgg. der Methyltartronsäure können tagelang auf 65° erhitzt werden, ohne daß Zers. eintritt, bei 100° werden sie dagegen schnell unter CO_2 -Abspaltung in racem. Milchsäure übergeführt. Eine konz. was. Lsg. des Diketobuttersäureesters spaltet dagegen schon beim Erhitzen auf 63–65° langsam CO_2 ab. In der Lsg. läßt sich dann Methylglyoxal, Milch- u. Oxalsäure nachweisen. Die B. von Isoäpfelsäure durch Benzilumlagerung des Diketobuttersäureesters bei Ggw. von Alkali findet auch statt, wenn gleichzeitig Silber- oder Quecksilberoxyd zugegen ist (vergl. dagegen das Verhalten des Benzoylformaldehyds, EVANS, Amer. Chem. Journ. **35**, 115; C. 1906. I. 1092). Es tritt dann aber noch eine andere Rk. auf, die besonders bei Ggw. von Ag_2O die vorherrschende ist und die B. äquimolekularer Mengen Essig- und Oxalsäure veranlaßt. Hieraus geht hervor, daß Diketobuttersäureester zum Teil entsprechend der Gleichung: $\text{CH}_3\text{COCOCO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COCO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + >\text{C}=\text{O}$ dissoziiert ist, wodurch die Benzilumlagerung veranlaßt wird. Zum Teil ist das Hydrat des Esters aber auch entsprechend der Gleichung:



dissoziiert. (Amer. Chem. Journ. **38**, 561–94. Nov. 1907. Kent. Chem. Lab. of the Univ. of Chicago.)

ALEXANDER.

Otto Porges und Ernst Neubauer, *Über die Kolloidreaktionen wässriger Lecithin- und Cholesterinsuspensionen*. Um einen Einblick in das Verhalten der Lipide bei biochemischen Prozessen zu erhalten, stellten Vf. Verss. über die Ausflockung wss. Lecithin- u. Cholesterinsuspensionen durch Salze an. — Die Alkalisalze fällen die Lecithinsuspensionen in mittleren Konzentrationen in einer engumgrenzten Fällungszone, wobei die Breite der Fällungszone u. der Schwellenwert derselben Reihenfolge der Anionen entspricht, wie die von HOFMEISTER und PAULI gefundene Reihe für die Eiweißfällung (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **3**, 225; C. 1903. I. 40). ($\text{F} > \text{SO}_4 > \text{Ac} > \text{Cl} > \text{NO}_3 > \text{Br} > \text{J} > \text{CNS}$). Bei den endständigen Salzen dieser Reihe, den Jod- u. Rhodansalzen, tritt überhaupt keine Fällung auf. Ein großer Überschuß an Salz hat ebenfalls keine fällende, sondern sogar eine aufbellende Wrkg. auf Lecithinsuspensionen, was besonders bei höheren Konzentrationen der Bromide, Jodide und Rhodanide auftritt. Die Kationen K, Na, NH_4 unterscheiden sich in ihrer Wirksamkeit nicht wesentlich voneinander. — Die Salze der Erdalkalien fällen die Lecithinsuspension in zwei getrennten Fällungszonen; das Mg schließt sich dabei, im Gegensatz zu seinem Verhalten bei der Eiweißfällung, den übrigen Erdalkalien an. Die zunehmende Fällung erfolgt in der Reihe $\text{Mg} < \text{Ca} < \text{Sr} < \text{Ba}$. Die Schwermetallsalze fällen bis auf einzelne Ausnahmen in zwei getrennten Fällungszonen. Nur die Hg-Salze fällen in keiner Konzentration.

Die Cholesterinsuspension zeigt die gleichen Fällungsverhältnisse mit Salzen wie die gewöhnlichen Suspensionskolloide. Nur Hg-Salze wirken auch hier

nicht fällend. SS. fallen Lecithinsuspensionen in einer oder zwei Fällungszonen, Cholesterin von einer bestimmten Konzentration ab in ununterbrochener Fällungsreihe. Alkalien fällen nicht. Nichtelektrolyte fällen weder Lecithin-, noch Cholesterinsuspensionen, Harnstoff wirkt auf Lecithinsuspensionen aufhellend. Die Suspensionen beider Körper reagieren mit zahlreichen Kolloidlagg., was durch Fällungserscheinungen oder Nachweis der Kolloidschutzwirkung ermittelt werden konnte; sie bilden mit Eiweiß Kolloidverb. Cholesterinsuspensionen werden durch neutrales Serum ausgeflockt.

Viele der von den Vff. beobachteten Erscheinungen scheinen eine Beziehung zu der hämolytischen Wrkg. zu besitzen. (Wien. klin. Wchschr. 20. 1285—86. 17/10. 1907. Wien. I. Med. Klinik.)

PROSKAUER.

Norman Thomas Mortimer Wilsmore, *Keten*. (Zum Teil unter Mitwirkung von A. W. Stewart.) Unter dem Einfluß eines *Hitzdrahtes* (vgl. LÖB, Ztschr. f. Elektrochem. 10. 504; C. 1904. II. 762) oder eines *Flammenbogens* zwischen Kohle- oder Metallelektroden, welche in *Essigester*, *Aceton* und besonders in *Essigsäureanhydrid* zur Einw. gebracht werden, entweicht aus diesen Fl. ein Gas von der Zus. C_2H_2O , das als einfachstes Glied der Ketene (STAUDINGER, LIEBIGS Ann. 356. 51; C. 1907. II. 1700) anzusehen ist. Nach dem Passieren eines kräftig wirkenden Rückflußkühlers leitet man das Gas durch ein mit fester Kohlensäure und Aceton gekühltes Gefäß u. kondensiert es dann bei ca. -100° . Es ist durch fraktionierte Dest. nicht völlig von CO_2 , Acetylen u. anderen KW-stoffen zu befreien. Die gasanalytische Unters. durch Verpuffen mit Sauerstoff u. die Gasdichte weisen auf die Formel $C_2H_2O = CH_2 : CO$ oder $CH : C.OH$. — Die Verb. ist sehr reaktionsfähig: bei gewöhnlicher Temperatur kondensiert sie sich zu einer braunen Fl.; mit W. bildet sich hauptsächlich Essigsäure, die wss. Lag. zeigt aber Aldehydrkk., so daß wahrscheinlich auch Glykolaldehyd gebildet wird; Alkohole erzeugen die entsprechenden Essigsäureester, Amine Acetamide; Brom addiert sich zu Bromacetyl-bromid. Keten hat einen eigentümlichen penetranten Geruch, ist farblos u. bildet beim Erstarren eine weiße, feste M. (Proceedings Chem. Soc. 23. 229—30. 4/11. 1907; Journ. Chem. Soc. London 91. 1938—41. Nov. 1907. London. Univ. College.)

FRANZ.

J. Th. Bornwater, *Das Mercuriheptylat*. B. bei mehrtägigem Schütteln von 8 g n. Heptylsäure mit 200 ccm W. und 6 g gelbem HgO . Das Salz ist wl. in W., l. in A., Ä., Chlf., ll. in Methylalkohol, aus dem es in perlmutterglänzenden Tafeln (F. 106,5°) kristallisiert. In Lsg. zers. es sich unter B. von HgO . Die Ggw. von wenig freier Heptylsäure verhindert die Zers. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 26. 413. Dez. [Juli.] 1907. Leiden. Lab. de Chimie organ. de l'Univ.)

LEIMBACH.

J. Th. Bornwater, *Über einige Derivate der Undecylensäure*. *Undecylensäure*. Bildung aus Ricinusöl durch Destillation im Vakuum nach KRAFFT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 10. 2035; C. 78. 69). Kp_{17} . 169°. *Methylester*. Bildung nach PERKIN (Journ. Chem. Soc. London 49. 206) durch Sättigen einer alkoholischen Lösung mit HCl , aber mit anderen Konstanten als PERKIN sie angibt. Kp_{750} . 249,5—250°. F. $-27,5^\circ$. D^{15} . 0,889. n_D bei erst um 0,8, dann jeweils um 1° steigender Temperatur von 11,2—25°, bezw. 1,44301, 1,44250, 1,44210, 1,44169, 1,44129, 1,44088, 1,44049, 1,44009, 1,43968, 1,43928, 1,43888, 1,43848, 1,43808, 1,43767, 1,43727. *Äthylester*. Kp_{750} . 263—263,5°. F. $-37,5^\circ$. D^{15} . 0,881. *Amid*. B. nach E. BJÖRCKMAN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 2349; C. 98. II. 1014). F. 85°. *Monomethylamid*, $C_{12}H_{23}ON$. B. durch tropfenweisen Zusatz von Rohchlorid, aus 5 g S. mit 2 g PCl_3 hergestellt, zu einer wss. Lag. von Methylamin. Kleine, weiße Täfelchen, F. 46°. *Dimethylamid*, $C_{12}H_{23}ON$. 2,02 g Dimethylaminchlorhydrat, gel. in 25 ccm

W. mit 14 ccm einer Lsg. von je 97,17 mg KOH pro ccm, werden mit der Hälfte einer äth. Lsg. von Chlorid aus 5 g Undecylensäure versetzt und bis zum Verschwinden der alkal. Rk. geschüttelt, dann wieder mit 7 ccm KOH-Lsg. alkal. gemacht u. mit $\frac{1}{4}$ der Chloridlsg. versetzt, u. so fort mit immer kleineren, einander entsprechenden Mengen, und nach jedem Zusatz von neuem geschüttelt. Farblose Fl. Kp_{20} . 186,5°. F. —16,5°. D^{18}_4 . 0,89278 (Rec. trav. chim. Pays-Bas 26. 409 bis 412. Dez. [Juli.] 1907. Leiden. Lab. de Chimie organ. de l'Univ.) LEIMBACH.

D. Mol, Über die einfachen Estersalzanhydride gesättigter zweibasischer organischer Säuren. *Äthylkaliumoxalat*. B. nach CLAISEN durch Zers. von neutralem Äthylloxalat mit K-Acetat in wss. Lsg. mit sehr gutem Erfolg. *Äthylkaliummalonat*. B. nach FREUND durch Vereinigen einer absol. alkoh. Lsg. von n. Äthylmalonat mit absol. alkoh. Kalium, nach Umkrystallisieren als große, perlmutterglänzende Schuppen. Das Malonat zieht an der Luft rascher W. an als das Oxalat und ist in absol. A. weniger ll. 25 g ließen sich in 200 ccm A. umkrystallisieren. *Äthyl-natriumsuccinat*. B. Nach BLAISE durch langsamen Zusatz unter Schütteln und Kühlen einer Lsg. von Na-Äthylat in absol. A. zu einem Gemisch von Bernsteinsäureanhydrid u. absol. A. Ausbeute 4%, abhängig von der Ggw. von W. *Äthyl-natriumglutarat*. B. wie beim Succinat mittels Glutarsäureanhydrid. Der in A. wl. oder unl. Nd., der sich zuerst bildet, ist vermutlich n. Na-Salz. Das Filtrat hiervon wird im Vakuum eingedampft, der Rückstand mit wenig W. aufgenommen, die wss. Lsg. mit Ä. extrahiert u. der äth. Auszug wieder im Vakuum eingedampft. Man erhält so weiße, in A. swl. hygroskopische Blättchen. *Bernsteinsäureanhydrid*. B. nach ANSCHÜTZ (LIEBIGS Ann. 226. 8; C. 84. 968) unter Verwendung von ein wenig mehr als 2 Mol. Acetylchlorid auf 1 Mol. Säure. Die HCl-Entw. beginnt bei 40° und hört auf, wenn nach ca. 2 Stunden die Temperatur auf 80° gestiegen ist. Ausbeute ca. 95% der Theorie. *Glutarsäureanhydrid*. B. entsprechend durch Erwärmen von Glutarsäure mit ihrem doppelten Gewicht Acetylchlorid auf 40°. Nach Beendigung der HCl-Entw. destilliert man bei 15 mm u. krystallisiert den Rückstand, das Anhydrid, aus Ä. um, in dem es bei 15° wl., beim Sd. aber ll. ist. Lange Nadelchen, F. 56—57°.

Oxaläthylchlorid, $Cl \cdot OC \cdot CO_2 C_2 H_5$. B. 1. Ähnlich wie von HENRY angegeben durch Zusatz von Oxalsäureäthylat und Na-Oxalat in kleinen Mengen zu $POCl_3$. 2. Setzt man das Gemenge von Na-Salz und Äthylat zu PCl_5 , fügt nach der Rk. Bzl. hinzu, filtriert unter Abschluß von Luft und destilliert mehrfach fraktioniert, so erhält man ein reines, P-freies Prod. Kp . 135°. 3. Durch Zusatz von Äthyl-oxalat allein zu PCl_5 . 4. Durch Erhitzen äquimolekularer Mengen Diäthylloxalat und PCl_5 während 10 Stunden im Luftbad unterhalb 130°. Das Prod. wird zuerst durch fraktionierte Dest. im Vakuum P-frei gemacht, dann durch Erhitzen bei Atmosphärendruck in Äthylchlorid und Oxaläthylchlorid zerlegt und schließlich dieses heraus fraktioniert. Kp . 135°. D^{20}_4 . 1,2226. *Succinäthylchlorid*, $ClOC \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 C_2 H_5$. B. umgekehrt wie nach MICHAELIS u. HERMENS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 25. 2747; C. 92. II. 780) durch Zusatz eines Gemenges von Äthyl- und Na-Succinat in kleinen Mengen zu $POCl_3$. Ausbeute 75%. Kp_{20} . 92°.

Oxaläthylanhydrid, $C_2 H_5 O_2 C \cdot CO \cdot O \cdot CO_2 C_2 H_5$. B. 1. Durch tropfenweisen Zusatz des Chlorids der monoäthylierten Oxalsäure zu dem trockenen, mit Ä. über-gossenen Na-Salz. 2. Durch einmaligen Zusatz von 12,5 g $POCl_3$ zu 51 g Na-Salz der monoäthylierten S. in 400 ccm trockenem Ä. und 12-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbad. Das Hauptprod. schm. zwischen 7 und 8°; daneben aber wurden sehr geringe Mengen eines bei 57° schm. Körpers erhalten, der später als der *hydratisierte Äthyläther der Mesoxalsäure* erkannt wurde. 3. Durch 5-stdg. Erhitzen zum Sieden einer Mischung von Äthylloxalat und K-Oxalat mit Acetylchlorid in äqui-

molekularen Mengen in Ä. Farblose, schwach riechende Fl. $K_{p_{16}}$. 140°. F. 7—8°. $D^{15.5}_4$ im Mittel 1,2480. $n_D^{20} = 1,42762$. $n_D^{25} = 1,42592$. Mischbar mit Ä., wl. in PAe., hygroskopisch. Mit W. zers. es sich sehr rasch unter B. von Oxalsäure. Beim Durchleiten von NH_3 durch eine äth. Lsg. des Anhydrids entsteht *Äthyl-oxamat*, $C_2H_7O_5N$, feine Nadelchen, F. 114°, l. in Ä. und W., und *Äthylammonium-oxalat*, $C_4H_9O_8N$, ein weißes, hygroskopisches, in Ä. unl. Salz. Beim plötzlichen Erhitzen des Anhydrids auf 240° entstand neben ca. 1 Mol. CO_2 zur Hälfte eine bei ca. 210° ohne Zers. sd. Fl., die als wasserfreier *Äthyläther der Mesoxalsäure* erkannt wurde u. beim Zusatz von W. leicht in das krystallisierte *Hydrat*, $C_6H_{13}O_6$, F. 57°, übergang; die andere Hälfte des Reaktionsprod. ist eine farblose, sehr dicke Fl., $K_{p_{18}}$. 220°, die mit W. keine Krystalle lieferte und nach ihrem Mol.-Gew. 331 bis 352 und dem Ergebnis der Analyse wohl für ein *Polymeres des Mesoxalsäure-äthyläthers* angesehen werden darf. Die Zers. des Anhydrids bei 150° liefert etwas weniger als 2 Mol. CO_2 , geringe Mengen eines brennbaren Gases, vielleicht CO , u. eine Fl. vom $K_{p_{784}}$. 56°, wohl *Ameisensäureäthylester*.

Die Darst. des Malonäthylanhydrids gelang nicht. — *Succinäthylanhydrid*, $C_{11}H_{19}O_7$. B. analog wie bei dem Oxaläthylanhydrid. Farblose Krystalle. F. 28°, unl. in W., wl. in PAe., all. in Ä. Mit W. erhitzt, erteilt es diesem eine saure Rk. Beim Einleiten von NH_3 -Gas in die äth. Lsg. des Anhydrids entsteht ein in Ä. l., nicht hygroskopischer Körper in Nadelchen, F. 75°, unl. in PAe., ll. in W., *Äthylsuccinamat*, $C_6H_{11}O_5N$, und ein in Ä. unl., sehr hygroskopischer Körper, der mit Lauge übergossen in der Kälte NH_3 entwickelte und auch nach der Analyse des dann hergestellten Ag-Salzes *Äthylammoniumsuccinat* zu sein scheint. Beim Erhitzen des Anhydrids verkohlt es größtenteils; es entsteht aber auch ein Gemisch von viel *Bernsteinsäureanhydrid* mit wenig *Bernsteinsäurediäthylester*.

Glutaräthylanhydrid, $C_{14}H_{22}O_7 = C_5H_9O_4 \cdot (CH_2)_3 \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot (CH_2)_3 \cdot CO_2 C_2H_5$. B. bei 12-stdg. Erhitzen von 27 g monoäthylglutarsaurem Na in 200 ccm trockenem Ä. mit 5,69 g $POCl_3$ in 25 ccm Ä. auf dem Wasserbad. Ausbeute 18 g. Farblose, in Ä. ll. Fl., die beim Abkühlen krystallisiert. F. 7—8°. $K_{p_{15}}$. 150°. $D^{15.5}_4$. 1,1245. $n_D^{20} = 1,44466$. $n_D^{25} = 1,44275$.

Vf. beschreibt dann noch einen App. zur Vakuumdestillation, bei dem außer einer Wasserstrahl- und Quecksilberluftpumpe vor allem eine eingechaltete Röhre mit ausgeglühter Cocosnußholzkohle fast völlige Luftleere erzeugt. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 26. 373—408. Dez. [Juli.] 1907. Leiden. Lab. de Chimie organ. de l'Univ.)

LEIMBACH.

J. R. Phelps, L. H. Weed u. C. R. Housum, *Die Einwirkung von trockenem Ammoniak auf Oxalsäureäthylester*. LIEBIG (LIEBIGS Ann. 9. 129) hat beobachtet, daß trockenes NH_3 auf Oxalsäureäthylester nur mit Schwierigkeit einwirkt, u. daß Oxamäthan und wenig Oxamid gebildet wird. Die Vf. fanden, daß trockenes NH_3 in der Kälte (Eis-Kochsalz) auf trockenen Oxalsäureäthylester in der Weise wirkt, daß eine Mischung von Oxamäthan u. Oxamid nach Maßgabe der Wirkungsdauer und der Möglichkeit des Zutrittes von NH_3 zu Oxalsäureäthylester, so daß, wenn die Berührung von beiden Stoffen durch Verdünnung des Oxalsäureäthylesters mit einem passenden Lösungsmittel (A. Ligroin) erleichtert ist, das Endprodukt ausschließlich Oxamid ist. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 24. 479—82. Dezbr. 1907. Kent. Chem. Lab. of Yale Univ.)

MEUSSER.

H. Rupe und E. Hinterlach, *Über die Einwirkung von Semicarbazid auf ungesättigte Verbindungen*. (Zweite Mitteilung.) Nach RUPE u. LOTZ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 2802; C. 1903. II. 877), bezw. RUPE u. SCHLOCHOFF (Ber. Dtsch. Chem. 36. 4377; C. 1904. I. 454) reagieren α, β -ungesättigte Ketone mit Semicarbazid in der Weise, daß 1 Mol. $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$ an die Doppelbindung angelagert wird,

u. ein zweites Mol. sich mit der CO-Gruppe vereinigt; auf Grund der nachstehend referierten Verss. ist anzunehmen, daß die Entstehung dieser *Semicarbazidsemicarbazone* auf die ungesättigten aliphatischen Ketone beschränkt ist, u. die Additionsfähigkeit des Semicarbazides demnach eine wesentlich geringere ist, als (nach POSNER) diejenige des Hydroxylamins. Ungesättigte cyclische Ketone, ebenso solche Ketone der Fettreihe, die eine *Phenylgruppe* enthalten, setzen sich mit Semicarbazid nur mittels ihrer Carbonylgruppe um; eine Ausnahme scheint nur das Campherphoron zu bilden, das nach WALLACH und COLLMANN (LIEBIGS Ann. 331. 327; C. 1904. I. 1567) ein Semicarbazidsemicarbazon entstehen läßt, allerdings die Doppelbindung in der Seitenkette enthält. — Die aus dem *Äthyliden-, Isovaleryliden- und Önanthylidenacetone* neu dargestellten *Semicarbazidsemicarbazone* sind ziemlich unbeständig und spalten schon beim Kochen mit Alkohol, rascher noch mit W., das ungesättigte Keton, bezw. Zerfallprodd. desselben, wieder ab, während die beiden gleichzeitig freiwerdenden Semicarbazidmoleküle sich zu *Hydrazodicarbonamid*, $\text{NH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$, kondensieren. — Von den α,β -ungesättigten *Ketonsäureestern* reagierte der *Äthylidenacetessigester* (wohl infolge der in ihm angehäuften negativen Gruppen) nur sehr unvollständig mit (2 Mol.) Semicarbazid, während der *Crotonsäureester* relativ leicht 1 Mol. $\text{NH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}_2$ an seine Doppelbindung anlagert, wobei zum allergrößten Teil gleichzeitig die $\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$ -Gruppe in $\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$ übergeht. — Die Doppelbindung des *Zimtsäureesters* ist gegen Semicarbazid indifferent.

Bei der *Kondensation des Acetons mit Acetaldehyd* mittels Kaliumcyanid (CLAISEN, LIEBIGS Ann. 306. 324; C. 99. II. 30) ist beständiges starkes Kühlen u. die Verwendung nur kleiner Mengen Ausgangsmaterial notwendig; das entstandene *Hydracetylaceton*, $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_3$, darf in äther. Lsg. nur mit Na_2SO_4 getrocknet werden. Zur Umwandlung in *Äthylidenaceton*, $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CH}_3$, kocht man es am besten mit Essigsäureanhydrid im CO_2 -Strom. — Als das ungesättigte Keton mit 2 Mol.-Gew. Semicarbazidchlorhydrat u. K-Acetat in wss.-alkoh. Lsg. stehen blieb, schieden sich innerhalb einiger Tage Krystalle des *Äthylidenacetonsemicarbazidsemicarbazons*, $\text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}_2)\cdot\text{CH}_3$, aus, die sich bei mehrmaligem, raschem Umlösen aus A. in bei 126° schm., zu Warzen vereinigte Nadeln verwandelten; l. in verd. HCl, auch in W. zl. — Zur *Darst. von Isovalerylidenacetone*, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$, schüttelt man äquimolare Mengen Isovaleraldehyd u. Aceton unter Eiskühlung 12–24 Stdn. mit dem doppelten Vol. 1%ig. NaOH, äthert aus, trocknet mit Na_2SO_4 und destilliert. Nicht unangenehm riechendes Öl; $K_{p_{12}}$. $72-73^\circ$. — *Semicarbazidsemicarbazon*, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}_2)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{CH}_3)(\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2)$. Rhombische Blättchen aus A.; F. 157° ; scheidet beim Kochen mit W., langsamer auch mit A. ein Öl ab (vermutlich das Keton), während aus dem Filtrat beim Abkühlen viel Hydrazodicarbonamid ausfällt. — Mit Pikrinsäure bilden sich in alkoh. Lsg. nur kleine Mengen des Pikrats: gelbe, bei 146° schm. Nadeln. — *Önanthylidenaceton*, $\text{CH}_3\cdot[\text{CH}_2]_6\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$, in derselben Weise wie das Isovalerderivat dargestellt; Nadeln; F. $16-17^\circ$; $K_{p_{12}}$. $125-126^\circ$. — *Semicarbazidsemicarbazon*, $\text{CH}_3\cdot[\text{CH}_2]_6\cdot\text{CH}(\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}_2)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2)\cdot\text{CH}_3$. Aus äußerst dünnen Nadeln zusammengesetzte Krystallwarzen aus A.; F. $156-157^\circ$; sehr empfindlich gegen W., wird auch von verd. k. HCl nicht leicht und scheinbar nur unter partieller Zersetzung gelöst.

Die Lsg. des *Äthylidenacetessigesters*, $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{C}(\text{CH}:\text{CH}_2)\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$, färbt sich auf Zusatz von Semicarbazid rot und scheidet dann nach einigen Tagen kleine Mengen weißer Körnchen ab, die äußerst zersetzlich und nur schwer zu reinigen sind; durch ganz gelindes Erwärmen mit W. gereinigt, bildet das *Äthylidenacetessigsäuresemicarbazidsemicarbazon*, $\text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2)\cdot\text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)$.

NH·NH·CO·NH₂, winzige, aus Blättchen oder Splittern bestehende Krystalldrusen vom F. 168°; wl. in verd. HCl, auf Zusatz von Soda fällt nichts aus, doch färbt sich die Lsg. violett. Beim Erwärmen des Semicarbazidsemicarbazons für sich, sowie mit W. oder A. tritt stets eine tiefrote Färbung auf; eine solche wss. Lsg., aus der beim Abkühlen und Stehen Hydrazodicarbonamid ausfällt, färbt Baumwolle direkt und waschecht rosa. — Der *Crotonsäureester* liefert mit Semicarbazid zwei verschiedene Verbindungen: Das sich nur in sehr geringer Menge bildende wl. Produkt ist das *Crotonsäureestersemicarbazon*, CH₃·CH(NH·CO·NH·NH₂)·CH₂·COOC₂H₅; würfelförmige, zu Drusen aneinander gelagerte Krystallsplitter aus A.; F. 127°. Das weit leichter lösliche Hauptprod. der Rk., das *Crotonsäuresemicarbazidsemicarbazon*, CH₃·CH(NH·CO·NH·NH₂)·CH₂·CO·NH·NH·CO·NH₂, scheidet sich aus A. in zu Sternen vereinigten Nadelchen ab; F. 151°. — Als eine wss.-alkoh. Lsg. von *Zimtsäureäthylester* mit Semicarbazidchlorhydrat und Na-Acetat mehrere Monate stehen blieb, fiel lediglich *Acetylsemicarbazid* (Krystalle, F. 165°) aus. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40 4764—70. 7/12. [21/11.] 1907. Basel. Univ.-Lab. II.)

STELZNER.

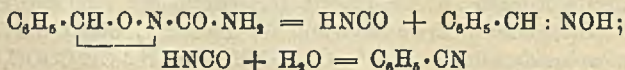
H. Hahn. *Eine bequeme Darstellung von Trimethylen*. Bei der Darst. kleiner Mengen von Äthylen für Vorlesungszwecke durch Einw. von gekörntem Zn auf eine alkoh. Lsg. von Äthylenbromid läßt sich das gekörnte Zn mit Vorteil durch *Zinkwolle* ersetzen. Mit einer kleinen Abänderung gelingt auch die Darst. von *Trimethylen* nach GUSTAVSON unter Verwendung von Zinkwolle, indem man 3,3 g der letzteren, 16 g Amylalkohol und 10 g Trimethylenbromid in einem kleinen Kölbchen mit aufgeschliffenem Rückflußkühler gelinde erhitzt. Nach 5 Minuten beginnt die Gasentw., nach 10 Minuten kann das Trimethylen aufgefangen werden. Letzteres enthält, wie das nach der Vorschrift von GUSTAVSON dargestellte Gas, etwas Propylen, von dem es nach den Angaben von WOLKOW u. MENSCHUTKIN befreit werden kann. (Arch. der Pharm. 245. 518—19. 23/11. 1907. Königsberg. Pharm.-chem. Lab. d. Univ.)

DÜSTERBEHN.

H. Cousin und H. Hérissé, *Oxydation des Thymols durch das oxydierende Pilzferment*. (Vgl. BOUQUELOT, Journ. Pharm. et Chim. [6] 4. 246; C. 96. II. 799.) Wird eine Lsg. von 7,5 g Thymol in 10 l W. mit 200 ccm eines Glycerinauszuges von *Russula delica* oder, weniger gut, mit 200 ccm Saft von *Lactarius controversus* versetzt und die Fl. mit einem kräftigen Luftstrom behandelt, so scheidet sich im Laufe von 4—5 Tagen ein weißlicher Nd. ab, der in W. unl., in A. teilweise l., in Ä. u. Chlf. nahezu völlig l. ist. Durch stark verd., k. Natronlauge wird diesem Prod. *Dithymol*, F. des Hydrates, C₂₀H₂₆O₂ + H₂O, 100—101° (MAQUENNEScher Block), des wasserfreien Prod. 164,5° (korr.) (Capillare), unl. in W., ll. in A. u. Ä., h. Chlf. u. h. Bzl., sowie in verd. Alkalilauge, entzogen. Dieses Dithymol ist identisch mit dem auf chemischem Wege aus Thymol gewonnenen Prod. und sehr rein, da seine Lsg. in verd. Natronlauge nahezu farblos ist. — Das in W. unl. Oxydationsprod. des Thymols vermag die Entw. von Mikroorganismen in Fl. nicht zu verhindern; das Thymol ist daher in manchen Fällen ein schlechtes Antisepticum. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 26. 487—91. 1/12. 1907. Paris. Lab. f. galen. Pharm.)

DÜSTERBEHN.

A. Conduché, *Beitrag zur Kenntnis der Oxyharnstoffe und Carbamidoxime*. (Kurze Referate nach C. r. d. l'Acad. des sciences u. Bull. Soc. Chim. de France s. C. 1905. I. 818; 1906. II. 606.) Nachzutragen ist folgendes. *Benzalcarbamidoxim* spaltet sich beim Erhitzen gemäß der Gleichung:



in α -Benzaldoxim, Benzonitril und Cyansäure, welch letztere sich jedoch sofort weiter zersetzt. (Forts. folgt.) (Ann. Chim. et Phys. [8] 12. 533—74. Dez. 1907.)

DÜSTERBEHN.

Ludwig Gattermann, *Synthesen aromatischer Aldehyde. (Zweite Abhandlung.)* (Fortsetzung von LIEBIGS Ann. 347. 347; C. 1906. II. 602) II. Die Blausäuremethode. Dieselbe dient zur *Einführung der Aldehydgruppe in Phenole, Phenoläther* und deren Derivate. Bei einwertigen Phenolen wird, wenn die p-Stellung zum OH frei ist, ausschließlich diese besetzt (50—90% Ausbeute). Ist die p-Stellung besetzt, so entstehen o-Oxyaldehyde, doch verläuft die Synthese in der Benzolreihe dann nur schlecht (ca. 5% Ausbeute). β -Naphthol liefert glatt einen o-Aldehyd. Bei zweiwertigen Phenolen geht die Rk. besonders leicht, wenn die OH-Gruppen in m-Stellung zueinander stehen, sowie bei β,β -Dioxy-naphthalinen. *Brenzcatechin* und *Hydrochinon* reagieren schlecht oder gar nicht. Stets wurde nur B. eines Monoaldehyds beobachtet. Die dreiwertigen Phenole reagierten leicht unter B. von Monoaldehyden. Aus Pyrogallol entsteht von den beiden möglichen Isomeren nur die 1,2,3,4-Verb. Bei den sauren Äthern zweiwertiger Phenole wird nur die p-Stellung zur freien OH-Gruppe besetzt. Bei den Äthern einwertiger Phenole wird bei freier p-Stellung nur diese substituiert, bei besetzter p-Stellung tritt hier die o-Stellung glatt in Rk. Auch aus *Phenyläther* entsteht nur ein Monoaldehyd. Auch bei den neutralen Äthern der mehrwertigen Phenole entstehen bei freier p-Stellung nur p-Monoaldehyde. Im Gegensatz zu den freien Phenolen reagieren die Äther des *Brenzcatechins*, *Homobrenzcatechins* und *Hydrochinons* gut. Aus den Äthylen- und Trimethylen-äthern der einwertigen Phenole, z. B. $C_6H_5O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OC_6H_5$, entstehen p-Dialdehyde. Auch die neutralen Äther des *Dioxydiphenyls* liefern Dialdehyde, wenn die beiden Oxalkylgruppen in verschiedenen Kernen stehen.

Vf. gibt zunächst eine ausführliche Beschreibung des zweckmäßigsten App. zur Darst. *wasserfreier Blausäure* und der beim Arbeiten nötigen Vorsichtsmaßregeln, sowie genaue allgemeine Angaben über die Ausführung der Blausäuresynthese, bezüglich derer auf das Original verwiesen werden muß. Die Synthese wird, wenn die Stammsubstanz außerordentlich reaktionsfähig ist (nur bei mehrwertigen freien Phenolen), in Ä. mit HCl-Gas, bei freien Phenolen in Ä. mit HCl-Gas und Chlorzink, sonst, d. h. bei allen Phenoläthern u. bei den schwer reagierenden Phenolen, in Bzl. oder ohne Lösungsmittel mit HCl-Gas und Aluminiumchlorid ausgeführt.

p-Oxybenzaldehyd. Ausbeute 30%. — *p-Oxy-m-tolylaldehyd*. Aus o-Kresol. F. 118°. Ausbeute 40%. — *p-Oxy-o-tolylaldehyd*. Aus m-Kresol. F. 110°. Ausbeute bis 50%. — *o-Oxy-m-tolylaldehyd*. Aus p-Kresol. F. 56°. Mit Wasserdampf flüchtig. Ausbeute ca. 5%. — *Azin*, $C_{15}H_{15}N_2O_2$. Gelbe Nadeln aus A. F. 232°. — *p-Oxy-m-äthylbenzaldehyd*, $C_9H_{10}O_2$. Aus käuflichem o-Äthylphenol (Phlorol, MERCK) (4 g), Bzl. (30 g), HCN (5 ccm) und $AlCl_3$ (8 g). Farblose Nadeln aus W. F. 172—173°. Ausbeute 65%. — *Azin*, $C_{15}H_{15}O_2N_2$. Gelbe Nadeln aus Nitrobenzol. F. 262°, wl. in A. — *1,4-Dimethyl-2-oxy-5-benzaldehyd*, $C_9H_{10}O_2$. Aus 5 g p-Xylenol, 5 g HCN, 20 g Bzl. und 10 g $AlCl_3$, bei 40°. Farblose Nadeln aus W. F. 132—133°. Ausbeute 80%. — *Oxim*, $C_9H_{11}NO_2$. Farblose Nadeln aus W. oder verd. A. F. 155°. — *Phenylhydrazon*, $C_{15}H_{15}N_2O$. Farblose Blätter aus verd. Eg. F. 164°. — *Anilinverb.*, $C_{15}H_{15}NO$. Durch Kondensation mit freiem Anilin. Farblose Nadeln aus A. F. 143°. Mit Anilinchlorhydrat in A. entsteht eine *Additionsverb.*, $C_{15}H_{19}NO_2Cl$. Orangegelbe Nadeln. Zers. sich bei ca. 240°. — *Azin*, $C_{15}H_{20}N_2O_2$. Gelbe Nadeln aus A. F. gegen 280° unter Zers. — *Nitroverb.*, $C_9H_8O_4N$ (wahrscheinlich 3-Nitro-1,4-dimethyl-2-oxy-5-benzaldehyd). Mit der theoretischen Menge KNO_3 in konz. H_2SO_4 bei -10° . Farblose Blätter aus A. F. 188°. — *Oxim* der Nitroverb., $C_9H_{10}O_4N_2$. Orangerote Nadeln aus W. Zers. sich bei

160°. — *Verb.* $C_{15}H_{14}O_3N_2$. Aus der Nitroverb. durch Kondensation mit freiem Anilin. Rubinrote Krystalle mit blauer Fluorescenz aus A. F. 136°. — *Azin* der Nitroverb., $C_{18}H_{18}O_6N_4$. Orangefarbige Nadeln aus A. Zers. sich bei 237°. — *Zimtsäureverb.*, $C_{11}H_{12}O_3$. Aus dem Xylenolaldehyd im Rohr bei 130° (4 Stdn.). Farblose Nadeln aus W. F. 171°. — *1,2-Dimethyl-3-oxy-6-benzaldehyd*, $C_9H_{10}O_3$. Aus 5 g 1,2,3-Xylenol, 50 g Bzl., 10 ccm HCN und 15 g $AlCl_3$ (7 Stdn. bis 40°). Farblose Blätter aus Toluol. F. 172°. Ausbeute 60%. — *Phenylhydrazon*, $C_{15}H_{16}ON_2$. Silberglänzende Schuppen aus verdünntem Alkohol. F. 165°. — *Azin*, $C_{18}C_{20}O_4N_2$. Gelbe Nadeln aus Alkohol. F. 254°. — *1,3-Dimethyl-2-oxy-5-benzaldehyd*, $C_9H_{10}O_3$. Aus 8 g *v,m*-Xylenol (Kp. 230°, Nadeln, F. 49°), 80 g Bzl., 10 ccm HCN und 15 g $AlCl_3$. Farblose Nadeln aus verdünntem A. F. 115—116°. — *Oxim*, $C_9H_{11}O_3N$. Farblose Nadeln aus verd. A. F. 167—168°. — *Azin*, $C_{18}H_{10}O_2N_2$. Gelbe Nadeln aus A. F. 262—263°. — *1,3-Dimethyl-5-oxy-2-benzaldehyd*, $C_9H_{10}O_3$. Aus 20 g *s*-Xylenol, 70 g Bzl., 20 ccm HCN u. 30 g $AlCl_3$. Farblose Nadeln aus A. F. 189 bis 190°. Ausbeute fast quantitativ. — *Oxim*, $C_9H_{11}O_3N$. Blätter aus verd. A. F. 196°. — *Azin*, $C_{18}H_{10}N_2O_2$. Gelbe Nadeln aus A. F. 240°. — *1,2-Dimethyl-4-oxy-5-benzaldehyd*, $C_9H_{10}O_3$. Aus 10 g 1,2,4-Xylenol, 60 g Bzl., 20 g $AlCl_3$ und 20 ccm HCN (6 Stdn. bei 30°). Blätter aus verd. A. F. 70°, mit Wasserdampf flüchtig. — *Phenylhydrazon*, $C_{15}H_{16}N_2O$. Farblose Nadeln aus A. F. 195°. — *Azin*, $C_{18}H_{20}N_2O_2$. Gelbes Pulver aus Nitrobenzol. F. 317° unter Zers.

p-Carvacrotinaldehyd. Aus 6 g Carvacrol, 12 g Bzl., 6 ccm HCN u. 5 g $AlCl_3$. Blätter aus Lg. F. 96°. Derbe Nadeln aus verd. Eg. Ausbeute 30%. Identisch mit dem früher aus Carvacrol nach der TREMANN-REIMERSchen Methode erhaltenen Aldehyd. Der von LUSTIG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 19. 14) erhaltene Aldehyd muß demnach der *o*-Reihe angehören. — *Phenylhydrazon*, $C_{17}H_{20}ON_2$. Blätter aus verd. Eg. F. 109°. — *Azin*, $C_{22}H_{20}O_2N_2$. Gelbe Krystalle aus A. oder Nitrobenzol. F. 238—240°. — *Methyläther*. Aus dem Carvacrotinaldehyd mit CH_3J u. KOH. Kp. 275°. — *Azin*, $C_{24}H_{22}N_2O_2$. Gelbe Krystalle aus Nitrobenzol. F. 184—185°. Sintert bei 180°. — *p*-Thymotinaldehyd ist früher beschrieben. — *4-Oxy-1-naphthaldehyd*. Die Darst. ist früher beschrieben. Bildet mit Hydrazinsulfat in wss. alkoh. Lsg. ein *Additionsprod.*, $C_{22}H_{20}O_4N_2$ (dunkelroter Nd., zers. sich zwischen 220—236°), aus dem beim Lösen in A. das normale *Azin*, $C_{22}H_{16}O_2N_2$, entsteht. Gelbe Nadeln. F. 236°. — *Monobrom- α -naphthaldehyd*, $C_{11}H_7O_2Br$. Aus 5 g α -Naphthaldehyd in 25 g Eg. mit 4,6 g Brom in 25 g Eg. Farblose Nadeln. F. 145°. — *Anilid* der Bromverb., $C_{17}H_{12}ONBr$. Rot und grün fluorescierende Blättchen. F. 180° unter Zers. — *p*-Toluid, $C_{18}H_{14}ONBr$. Grün und rot schimmernde Krystalle. F. 168°. — *p*-Xylid, $C_{19}H_{16}ONBr$. Rote, monokline Tafeln. F. 206° unter Zers. — *2-Oxy-1-naphthaldehyd* ist früher beschrieben. — *Aldehyd*, $C_{11}H_{12}O_2$. Aus 5 g *ar*-Tetrahydro- α -naphthol, 25 g Bzl., 12 g $AlCl_3$ u. 10 ccm HCN. Gelbliche Blättchen aus verd. A. F. 138—139°. Ausbeute bis 2 g. Gibt mit $FeCl_3$ gelbgrüne Färbung. — *Anilid*, $C_{17}H_{17}ON$. Gelbe bis orangefarbene Tafeln aus A. F. 189°. — *p*-Toluid, $C_{18}H_{16}ON$. Gelbe Blätter aus A. F. 209—210°. — *Azin*, $C_{22}H_{14}O_2N_2$. Gelbe Nadeln aus A. Zers. sich bei ca. 260°. — *Methyläther*, $C_{12}H_{14}O_2$. Mit Natriummethylat und CH_3J bei 100° im Rohr (12 Stdn.). Farblose Nadeln aus verd. A. F. 58—59°. — *2-Chlor-4-oxybenzaldehyd*, $C_7H_5ClO_2$. Aus 25 g Bzl., 20 g $AlCl_3$, 15 ccm HCN und 12 g *m*-Chlorphenol in 20 g Bzl. bei -10 bis +30°. Farblose Nadeln aus W. F. 146,5°. Ausbeute 50%. — *Oxim*, $C_7H_6NClO_2$. Krystalle aus A. F. 194°. — *Azin*, $C_{14}H_{10}N_2Cl_2O_2$. Gelbe Nadeln aus A. oder Nitrobenzol. F. 255° unter Zers. — *2-Brom-4-oxybenzaldehyd*, $C_7H_5BrO_2$. Aus 30 g *m*-Bromphenol, 100 g Bzl., 35 g $AlCl_3$ u. 30 ccm HCN. Gelbliche Nadeln aus W. F. 159,5°. Ausbeute 10%. — *Oxim*, $C_7H_6NBrO_2$. Krystalle aus A. F. 128,5°. — *Azin*, $C_{14}H_{10}N_2Br_2O_2$. Nadeln aus Xylol. F. 260°.

Resorcyaldehyd (2,4-Dioxybenzaldehyd). Ist früher beschrieben. Ausbeute fast quantitativ. — *Anilid*, $C_{13}H_{11}O_3N$. Citronengelbe Nadeln aus verd. A. F. 131°. — *Additionsprod.*, $C_{13}H_{14}O_3NCl$, mit Anilinchlorhydrat hellgelbe Nadeln. — *Additionsprod.*, $C_{14}H_{14}NClO_6$, mit p-Aminobenzoesäure und HCl. Gelbe Krystalle. — *Mono-nitroresorcyaldehyd*, $C_7H_5O_5N$. Mit rauchender HNO_3 in Eg. Gelbbraune Prismen aus Bzl. F. 148—149°. — *Dinitroresorcyaldehyd*, $C_7H_4N_2O_7$. Mit rauchender HNO_3 ohne Lösungsmittel. Hellgelbe Krystalle aus verd. A. F. 170°. Die Nitroaldehyde bilden mit Alkalien intensiv gelb bis orange gefärbte Salze. — *Chlorresorcyaldehydhydrat*, $C_7H_5O_3Cl, H_2O$. Aus 15 g Chlorresorcin, 60 ccm Bzl., 18 g $AlCl_3$ u. 10 ccm HCN. Weiße Krystalle aus W. Zeigt keinen scharfen F. Liefert beim Erhitzen ein Sublimat des freien *Chlorresorcyaldehyds*, $C_7H_5O_3Cl$. Nadeln. F. 157°. Ausbeute fast quantitativ. — *Oxim*, $C_7H_8NO_3Cl$. Farblose Nadeln aus W. F. 184°. — *Azin*, $C_{14}H_{10}N_2Cl_2O_4$. Hellgelbe Nadeln aus Nitrobenzol. F. über 300°. — *Phenylhydrazon*, $C_{13}H_{11}N_2ClO_3$. Braunrote Nadeln aus verd. Eg. F. 185—193° unter Zers., je nach der Schnelligkeit des Erhitzens. — *Orcyaldehyd*. Ist früher beschrieben. F. 180°. Ausbeute 13,5 g aus 12 g Orcin. — *Kresorcyaldehyd*, $C_8H_8O_8 = C_6H_2(OH)_2^{1,9}(CHO)^4(CH_3)^6$. Aus 7 g Kresorcin, 60 g Bzl., 10 ccm HCN u. 15 g $AlCl_3$. Farblose Nadeln aus Bzl. F. 146,5°. Ausbeute 90%. — *Azin*, $C_{16}H_{16}O_4N_2$. Gelbe Nadeln aus A. oder Nitrobenzol. F. 303° unter Zers. — *1,5-Dioxy-4-naphthaldehyd*, $C_{11}H_8O_8$. Aus 5 g 1,5-Dioxy-naphthalin, 40 ccm Ä., 5 g $ZnCl_2$, 10 ccm HCN. Gelbe Nadeln aus verd. A. F. 195—210°, wl. in h. W. — *1,5-Dioxy-4-naphthylidenanilin*, $C_{17}H_{13}O_2N$. Dunkelrote Krystalle aus A. F. 195—196°. — *2,7-Dioxy-1-naphthaldehydhydrat*, $C_{11}H_8O_8, H_2O$. Aus 5 g 2,7-Dioxy-naphthalin, 40 ccm Ä., 6 g $ZnCl_2$, 8 ccm HCN. Hellgelbe Nadeln aus W. F. 210—215° unter Zers. Verliert bei 120° das Hydratwasser, wobei die Krystalle gelbrot werden. — *Anilid*, $C_{17}H_{13}O_3N$. Goldgelbe Nadeln aus A. F. 195—196° bei schnellem Erhitzen. — *2,6-Dioxy-1-naphthaldehyd*, $C_{11}H_8O_8$. Aus 5 g 2,6-Dioxy-naphthalin, 45 ccm Ä., 5 g $ZnCl_2$, 10 ccm HCN. Hellgelbe Nadeln aus W. F. 185—190° unter Zers. — *Anilid*, $C_{17}H_{13}O_2N$. Orangefarbene Nadeln mit grünem Glanze aus A. Schm. bei 215° unvollständig. — *Phenylhydrazon*, $C_{17}H_{14}O_2N_2$. Gelbe Nadeln aus verd. Eg. F. ca. 230°. Bei 200° beginnt Zers.

Pyrogallolaldehyd, $C_7H_6O_4$. Darst. früher beschrieben; am besten mit $ZnCl_2$. F. 157—158°. Ausbeute 50%. — *Anilid*, $C_{13}H_{11}O_3N$. Rubinrote Nadeln aus A. F. 193°. — *Additionsprod.*, $C_{13}H_{14}O_4NCl$, mit Anilinchlorhydrat. Gelbe Nadeln. F. 245°. Liefert beim Erhitzen mit W. das Anilid. — *Phloroglucinaldehyd*. Ist früher beschrieben. — *Diacetyldioxyumarin*, $C_{18}H_{10}O_8$. Aus 4 g Phloroglucinaldehyd, 6 g Natriumacetat, 20 g Essigsäureanhydrid im Rohr bei 160—175° (5 Stdn.). Nadeln aus A. oder viel W. F. 138°. Liefert beim Erhitzen mit verd. H_2SO_4 das freie *Dioxyumarin*, $C_6H_6O_4$. Gelbe Nadeln aus W. F. über 250° unter Zers. Gibt mit Alkalien gelbe Salze. $FeCl_3$ gibt Grün-, dann Rotfärbung, dann Nd. — *Oxyhydrochinonaldehyd*. Ist früher beschrieben.

o-Methoxy-p-oxybenzaldehyd. Aus 20 g Resorcinmonomethyläther, 40 g Bzl., 20 g HCN, 30 g $AlCl_3$. F. 153°. Ausbeute 75%. — *Aldehyd aus Orcinmonomethyläther*, $C_9H_{10}O_8$. Aus 15 g Orcinmonomethyläther, 30 ccm Bzl., 15 ccm HCN, 22 g $AlCl_3$. Farblose Nadeln aus Bzl. oder W. F. 188°. — *Oxim*, $C_9H_{11}O_5N$. Farblose Nadeln aus Lg. F. 127°. — *Phenylhydrazon*, $C_{15}H_{16}O_3N_2$. Hellgelbe Tafeln aus Eg. F. 159°. — *Azin*, $C_{18}H_{10}O_4N_2$. Gelbe Blättchen aus A. F. 253° unter Zers. Bei 250° Dunkelfärbung. — *Anisaldehyd*. Aus 30 g Anisol, 30 g HCN, 45 g $AlCl_3$. Ausbeute fast quantitativ. — *p-Äthoxybenzaldehyd*, $C_9H_{10}O_4$. Aus 25 g Phenetol, 25 g HCN, 35 g $AlCl_3$. Farbloses Öl. Kp. 249°. D_{21}^{21} , 1,08. Ausbeute fast quantitativ. — *Oxim*, $C_9H_{11}O_5N$. Farblose Nadeln aus Lg. F. 83°. — *Azin*, $C_{18}H_{20}O_2N_2$. Gelbe Blätter. F. 172° (bei 197° klar). Zeigt die Eigenschaft „fließender Krystalle“.



— *Benzidinverb.*, $C_{10}H_{12}O_2N_2$. Gelbe Blätter aus Toluol. F. 248° (über 300° klar). „Fließende Krystalle“. — *m-Chlor-p-methoxybenzaldehyd*, $C_8H_7O_2Cl$. Aus je 30 g o-Chloranisol, HCN u. $AlCl_3$ mit Bzl. Farblose Nadeln aus Lg. F. 53°. — *Oxim*, $C_8H_8NClO_2$. Farblose Nadeln. F. 115°. — *o-Chlor-p-methoxybenzaldehyd*, $C_8H_7ClO_2$. Aus 7 g m-Chloranisol, 30 g Bzl., 11 g $AlCl_3$, 10 ccm HCl. Farblose Nadeln. F. 62,5°. — *o-Chlor-p-äthoxybenzaldehyd*, $C_9H_9O_2Cl$. Aus 15 g m-Chlorphenetol, 40 g Bzl., 15 ccm HCN, 25 g $AlCl_3$. Farblose Nadeln aus verd. A. F. 66,5°. Ausbeute 80%. — *Oxim*, $C_9H_{10}O_2NCl$. Farblose Nadeln aus verd. A. F. 89,5°. — *o-Brom-p-äthoxybenzaldehyd*, $C_9H_9O_2Br$. Aus 10 g m-Bromphenetol, 40 g Bzl., 15 g $AlCl_3$, 10 ccm HCN. Farblose Nadeln aus verd. A. F. 69,5°.

Aldehyd aus β -Bromäthylphenyläther, $C_9H_9O_2Br$. (Der β -Bromäthylphenyläther wurde aus 13 g NaOH in 200 g absol. A. aus 30 g Phenol u. 75 g Äthylenbromid durch Erhitzen dargestellt, Kp₁₇. 125°, Kp₉. 118°.) Aus 10 g Bromäthylphenyläther, 50 ccm Bzl., 15 ccm HCN, 10 g $AlCl_3$. Farblose Nadeln aus Lg. F. 52°. Ausbeute 50%. — *Oxim*, $C_9H_{10}O_2NBr$. Farblose Blätter aus verd. A. F. 168°. — *Phenylhydrazon*, $C_{15}H_{15}ON_2Br$. Nadeln aus Eg. F. 127°. — *Azin*, $C_{18}H_{18}O_2N_2Br_2$. Hellgelbe Nadeln aus Eg. F. 176,5°. — *p, β -Bromäthoxybenzoesäure*, $C_9H_9O_3Br = (Br \cdot CH_2 \cdot CH_2O)^1 C_6H_4(COOH)^4$. Aus dem Aldehyd durch Oxydation mit Kaliumpermanganat. Nadeln aus W. F. 177°. — *β -Oxäthyläther des p-Oxybenzaldehyds*, $C_9H_{10}O_3 = (HOCH_2 \cdot CH_2O)^1 C_6H_4(CHO)^4$. Aus 2 g des vorstehend beschriebenen Bromaldehyds mit 2,5 g Kaliumacetat und 30 ccm absol. A. bei 150° (4 Stdn.). Nadeln. F. 34°. — *Oxim*, $C_9H_{11}O_3N$. Farblose Nadeln aus verd. A. F. 98–99°. — *Phenylhydrazon*, $C_{16}H_{16}N_2O_2$. Farblose Nadeln aus verd. Eg. F. 102–103°. — *Azin*, $C_{18}H_{20}O_2N_2$. Hellgelbe Nadeln aus verd. Eg. „Fließende Krystalle“. F. 184° (bei 207° klar). — *Aldehyd aus o-Kresylmethyläther*, $(CH_2O)^1(CH_3)^2C_6H_3(CHO)^4$. Ist früher beschrieben. Kp. 251°. Ausbeute 90%. — *Oxim*, $C_9H_{11}O_2N$. Farblose Krystallbüschel aus Bzl. + Lg. F. 68–70°. — *Azin*, $C_{18}H_{20}O_2N_2$. Gelbe Blätter aus A. + Chlf. F. 172–173°. — *Aldehyd aus o-Kresyläthyläther*. Analog dem vorhergehenden dargestellt. Kp. 258–260°. Nadeln aus Lg. F. 33–34°. Ausbeute 90–95%. — *Aldimchlorhydrat*, $C_{10}H_{14}ONCl$. Krystalle. — *Oxim*, $C_{10}H_{15}O_2N$. Farblose Nadeln aus verd. A. F. 92–93°. — *Azin*, $C_{20}H_{24}O_2N_2$. Gelbe Blätter. F. 155–156°. — *Benzidinverb.*, $C_{13}H_{14}O_2N_2$. Fließende Krystalle. Gelbe Blätter aus Bzl. F. 238°. (β -Bromäthyl-o-kresyläther, $C_9H_{11}OBr$. Farblose Fl. Kp₉. 123–125°) — *Aldehyd aus β -Bromäthyl-o-kresyläther*, $C_{10}H_{11}O_2Br$. Darst. analog dem Bromäthylphenylätheraldehyd. Farblose Nadelchen aus Lg. F. 39°. Ausbeute 50%. — *Oxim*, $C_{10}H_{12}O_2NBr$. Farblose Nadeln aus verd. A. F. 73°. — *Azin*, $C_{20}H_{24}N_2O_2$. Hellgelbe Nadeln aus verd. Eg. F. 136°. — *Aldehyd aus β -Oxäthyl-o-kresyläther*, $C_{10}H_{12}O_3$. Aus vorstehendem Bromäthylätheraldehyd beim Erhitzen mit Kaliumacetat. Gelbliche Nadeln aus Bzl. F. 61–62°. — *Oxim*, $C_{10}H_{13}O_3N$. Farblose Nadeln aus verd. A. F. 115°. — *Azin*, $C_{20}H_{24}O_2N_2$. Gelbe Nadeln aus A. F. 184°. — *Aldehyd aus m-Kresylmethyläther*, $C_9H_{10}O_2 = (CH_3O)^1(CH_2)^2C_6H_3(CHO)^4$. Farblose Fl. Kp. 257°. Ausbeute 90%. — *Oxim*, $C_9H_{11}O_2N$. Farblose Nadeln aus Lg. F. 81°. — *Azin*, $C_{18}H_{20}O_2N_2$. Goldgelbe Nadeln aus A. u. Chlf. F. 141°. — *Benzidinverb.*, $C_{10}H_{12}O_2N_2$. Gelbe Blätter aus Xylol. F. 171° (über 300° klar). — *Aldehyd aus m-Kresyläthyläther*, $C_{10}H_{12}O_2$. Fl. Kp. 260–262°. — *Oxim*, $C_{10}H_{13}O_2N$. Derbe Krystalle aus Lg. u. Chlf. F. 84°. — *Azin*, $C_{20}H_{24}O_2N_2$. Goldgelbe Blätter. F. 142°. — *Benzidinverb.*, $C_{13}H_{14}O_2N_2$. Goldgelbe Blätter aus Xylol. F. 167° (klar über 300°). — *Aldehyd aus p-Kresylmethyläther*, $(CH_3O)^1(CH_2)^3C_6H_3(CHO)^4$. Kp. 250°. Ausbeute 80%. — *Oxim*, $C_9H_{11}O_2N$. Farblose Nadeln aus W. F. 144–145°. — *Aldehyd aus p-Kresyläthyläther*, $C_{10}H_{12}O_2$. Kp. 257°. Farblose Nadeln aus Lg. F. 32–33°. — *Oxim*, $C_{10}H_{13}O_2N$. Farblose Nadeln aus Lg. F. 87°. — *Azin*, $C_{20}H_{24}O_2N_2$. Gelbe Prismen aus A. + Chlf. F. 154–155°.

s-Xylenylmethyläther. Aus *s*-Xylenol mit methylalkoh. KOH u. CH_3J bei 140° . Farblose Fl. Kp. $194,5^\circ$. — *Aldehyd aus s-Xylenylmethyläther*, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2 = (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CHO})^4$. Aus 8 g Xylenylmethyläther, 30 ccm Ä., 20 ccm HCN u. 5 g ZnCl_2 . Gelbliches Öl. Kp. $271\text{--}272^\circ$. Farblose Nadeln. F. 18° . — *Oxim*, $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$. Farblose Blätter aus Lg. F. $121,5^\circ$. — *Aldehyd aus s-Xylenyläthyläther*, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$. Darst. analog Kp. $279\text{--}280^\circ$. Ausbeute fast quantitativ. (*s*-Xylenyläthyläther. Darst. analog dem Methyläther. Farbloses Öl. Kp. 208°). — *Oxim*, $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$. Farblose Nadeln aus W. F. 100° . — *Aldehyd aus v,m-Xylenylmethyläther*, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$. Kp. 257° . Ausbeute schlecht. (*v,m*-Xylenylmethyläther. Kp. 182 bis 183°). — *Aldehyd aus v,m-Xylenyläthyläther*, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$. Kp. $265,5^\circ$. Ausbeute schlecht. (*v,m*-Xylenyläthyläther. Kp. $194,5^\circ$).

Aldehyd aus Phenylxyd, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2 = \text{C}_6\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_4(\text{CHO})^4$. Aus 17,5 g Phenylxyd, 18 ccm HCN, 30 g Bzl., 27 g AlCl_3 . Hellgelbes Öl. Kp., $191\text{--}193^\circ$. Ausbeute 50%. — *Oxim*, $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$. Krystallinisches Pulver aus Lg. F. 86° . — *Azin*, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$. Schwefelgelbe Blätter aus Eg. F. 143° . — *Phenylhydrazon*, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{ON}_2$. Hellgelbe Blättchen aus Eg. F. 123° . — *Aldehyd des α -Naphthylmethyläthers*. Durch Methylierung des oben beschriebenen α -Naphtholaldehyds dargestellt. Farblose Fl. Kp., 212° . — *Hydrazinadditionsprod.*, $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{N}_2$. Dunkelroter, krystallinischer Nd. mit blauer Fluorescenz. Zers. sich bei ca. $160\text{--}182^\circ$. Liefert beim Erwärmen mit A. das *Azin*, $\text{C}_24\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2$. Hellgelbe Nadeln. F. 182° . Liefert mit verd. SS. das Hydrazinadditionsprod. zurück. — *Aldehyd des α -Naphthyläthyläthers*, $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_2$. Aus 5 g α -Naphthyläthyläther, 20 g Bzl., 7 ccm HCN, 7 g AlCl_3 . Ausbeute fast quantitativ. Hellgelbe Krystalle aus Eg. F. 75° . — *Azin*, $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_2$. Gelbe Nadeln aus Nitrobenzol + A. F. 209° . — *Aldehyd des β -Naphthylmethyläthers*, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_2$. Aus 5 g Naphthylmethyläther, 15 g Bzl., 7 ccm HCN, 5 g AlCl_3 , oder durch Methylierung des 2-Oxy-1-naphthaldehyds. Prismatische Krystalle aus Lg. und Eg. F. $83,5^\circ$. — *Azin*, $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2$. Goldgelbe, prismatische Krystalle mit blauem Oberflächenschimmer. F. $255\text{--}256^\circ$. — *Aldehyd des β -Naphthyläthyläthers*, $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_2$. Analog dem Methyläther Nadeln aus Eg. F. 110° . — *Azin*, $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_2$. Goldgelbe Krystalle aus Nitrobenzol und A. F. 184° .

Aldehyd aus Veratrol. Aus 25 g Veratrol, 20 g Bzl., 30 g HCN, 25 g AlCl_3 , oder durch Methylieren von Vanillin. Gelbliche Nadeln aus Lg. F. $43\text{--}44^\circ$. — *Oxim*, $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$. Kuglige Aggregate aus Lg. und Bzl. F. $88\text{--}89^\circ$. — *Azin*, $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_2$. Gelbe Blätter aus A. + Chlf. F. $189\text{--}190^\circ$. — *Additionsprod.*, $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{NCl}$. Aus vorstehendem Aldehyd u. Anilinchlorhydrat. Hellgelbe Nadeln. F. 112° .

Aldehyd aus Brenzcatechindiäthyläther. Farbloses Öl. Kp. $278\text{--}280^\circ$. Ausbeute 75%. — *Azin*, $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{N}_2$. Gelbe Blätter aus A. + Chlf. F. $169\text{--}170^\circ$. — *Aldehyd des Resorcindimethyläthers*, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3$. Aus 20 g Resorcindimethyläther, 20 g HCN, 30 g Bzl., 30 g AlCl_3 . Farblose Nadeln aus Lg. F. 71° . — *Oxim*, $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$. Farblose Nadeln aus W. F. 106° . — *Azin*, $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_2$. Gelbe Nadeln aus A. + Chlf. F. 195° . — *Aldehyd aus Hydrochinondimethyläther*, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3$. Aus 10 g Hydrochinondimethyläther, 60 g Bzl., 10 ccm HCN, 15 g AlCl_3 . Farblose Nadeln aus verd. A. F. 53° . — *Aldehyd aus Hydrochinondiäthyläther*. Aus 10 g Hydrochinondiäthyläther, 12 ccm HCN, 80 g Bzl., 18 g Aluminiumchlorid. Farblose Nadeln aus verd. A. F. $62,5^\circ$. — *Aldehyd aus Homobrenzcatechindimethyläther*, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_3 = (\text{CH}_3)_2\text{C}^{1,2}\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_2)_4(\text{CHO})^5$. Aus 15 g des Dimethyläthers, 20 g Bzl., 17 g HCN, 25 g AlCl_3 . Farblose Nadeln aus Lg. F. 76° . Ausbeute fast quantitativ. (Liefert bei der Oxydation mit KMnO_4 neben etwas *m*-Hemipinsäure die Säure $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4 = (\text{CH}_3)_2\text{C}^{1,2}\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_2)_4(\text{COOH})^5$. Farblose Nadeln aus verd. A. F. $146\text{--}147^\circ$.) — *Oxim*, $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$. Farblose Nadeln aus verd. A. F. 124° . — *Azin*, $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{N}_2$. Gelbe, rhombische Tafeln aus Bzl. F. 228° . — *Aldehyd aus Homobrenzcatechin-*

methyläthyläther, $C_{11}H_{14}O_3$. Darst. analog. Kp. 293—294°. F. 33—34°. — *Oxim*, $C_{11}H_{16}O_3N$. Farblose Blättchen aus verd. A. F. 116,5°. (*Kresorcyldimethyläther*. Aus Kresorcain. Kp. 211°) — *Aldehyd aus Kresorcyldimethyläther*, $C_{10}H_{13}O_3$. Aus 4 g des Ä., 20 g Bzl., 5 ccm HCN, 7 g $AlCl_3$. Farblose Nadeln aus verd. A. F. 116,5°. Ausbeute fast quantitativ. — *Oxim*, $C_{10}H_{15}O_3N$. Blätter aus verd. A. F. 145°. — *Aldehyd aus Orcindimethyläther*, $C_{10}H_{13}O_3$. Aus 20 g Orcinäther, 40 ccm Bzl., 20 ccm HCN, 30 g $AlCl_3$. Farblose Nadeln aus Lg. F. 62°. Ausbeute 15 g. — *Azin*, $C_{10}H_{12}O_4N_2$. Gelbe Blätter aus A. F. 193°. — *Phenylhydraxon*, $C_{16}H_{18}O_3N_2$. Gelbliche Nadeln aus Eg. F. 100—101°.

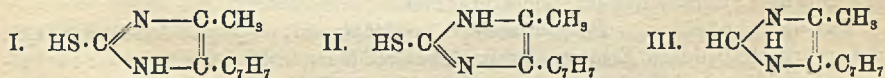
Asarylaldehyd. Ist früher beschrieben. *Additionsprod.*, $C_{16}H_{20}O_4NCl$, mit salzsaurem Anilin. Orangegelbe Nadeln. F. 188°. (*Brenzcatechinäthylenäther*. Aus 10 g Brenzcatechin, 20 g KOH, 5 ccm W. und 25 g Äthylenbromid bei 100°. Kp.₁₇. 99—100°. Kp.₂₁. 110—111°) — *Aldehyd aus Brenzcatechinäthylenäther*, $C_9H_9O_3$. Aus 12 g des Ä., 5 g Bzl., 10 g HCN, 15 g $AlCl_3$. Farblose Nadeln aus Lg. F. 51,5°. Ist geruchlos. — *Azin*, $C_{18}H_{16}O_4N_2$. Gelbe Nadeln aus Eg. F. 190—191°.

Dialdehyd aus dem Äthylenäther des Phenols, $C_{10}H_{14}O_4$. Aus 10 g des Ä., 60 g Bzl., 20 g $AlCl_3$, 15 ccm HCN. Farblose Nadeln aus A. F. 117—118°. — *Anilid*, $C_{18}H_{24}O_2N_2$. Große Blätter. F. 183—184°. Läßt sich nicht umkrystallisieren. — *Phenylhydraxon*, $C_{18}H_{26}O_2N_4$. Bräunliche Blätter. Zers. sich bei 217—218°. — *Dialdehyd aus dem Trimethylenäther des Phenols*, $C_{17}H_{16}O_4$. Aus 10 g des Ä., 60 g Bzl., 20 g $AlCl_3$, 20 ccm HCN. Gelbliche Nadeln aus verd. A. F. 135—136°. Ausbeute 30%. Entsteht auch aus p-Oxybenzaldehyd, NaOH und Trimethylenbromid. — *Dioxim*, $C_{17}H_{18}O_4N_2$. Farblose Nadeln aus A. F. 153—154°. — *Disemicarbazon*, $C_{19}H_{22}O_4N_6$. Farblose Nadeln aus Eg. F. 297—298°. — *Azin*, $C_{17}H_{16}O_2N_2$. Gelb. F. über 360°, unl. in allen Lösungsmitteln, also wohl ein Polymeres. — *Dialdehyd aus dem Äthylenäther des o-Kresols*, $C_{16}H_{18}O_4$. Analog der vorstehenden Verb. Farblose Nadeln aus Eg. F. 150°. Ausbeute fast quantitativ. — *Oxim*, $C_{18}H_{20}O_4N_2$. Gelbliche Nadeln aus verd. A. F. 191—192°. — *Phenylhydraxon*, $C_{20}H_{26}O_2N_4$. Gelbliche Krystalle aus Eg. F. 231°. — *Anilid*, $C_{20}H_{26}O_2N_2$. Farblose Nadeln aus A. F. 161°. — *o-Toluid*, $C_{23}H_{30}O_2N_2$. Farblose Nadeln aus A. F. 156°. — *Dialdehyd aus dem Trimethylenäther des o-Kresols*, $C_{19}H_{20}O_4$. Farblose Nadeln aus A. F. 114°. (*Trimethylenäther des o-Kresols*. Farbloses Öl. Kp.₂₈. 225°. Kp. 341—343°) — *Dialdehyd aus dem Äthylenäther des m-Kresols*, $C_{18}H_{18}O_4$. Aus 10,5 g des Ä., 125 g Bzl., 20 ccm HCN, 20 g $AlCl_3$. Gelbliche Blätter aus Eg. F. 125—126°. Ausbeute 33%. (*Äthylenäther des m-Kresols*, $C_{16}H_{18}O_2$. Farblose Blätter aus A. oder Ä. F. 91°) — *Dialdehyd aus dem Äthylenäther des p-Xylenols*, C_2 , $H_{12}O_4$. Analog. Farblose Nadeln aus A. F. 163°. (*Äthylenäther des p-Xylenols*, $C_{18}H_{22}O_2$. Farblose Nadeln aus A. F. 82—83°) — *Dialdehyd des Trimethylenäthers des α-Naphthols*, $C_{25}H_{30}O_4$. Gelbe Nadeln aus Eg. F. 159—160°. Ausbeute 75%. (*Trimethylenäther des α-Naphthols*. Farblose Nadeln aus A. F. 103—104°) — *Oxim*, $C_{25}H_{32}O_4N_2$. Blättchen aus A. F. 192—193°. — *Anilid*, $C_{27}H_{30}O_2N_2$. Gelber, krystallinischer Nd. F. 188—189°. — *Dialdehyd aus dem Trimethylenäther des β-Naphthols*, $C_{25}H_{30}O_4$. Bräunliche Nadeln aus Eg. F. 186—187°. (*Trimethylenäther des β-Naphthols*, $C_{25}H_{30}O_2$. Farblose Blätter aus Eg. F. 148—149°. Ausbeute 50%.)

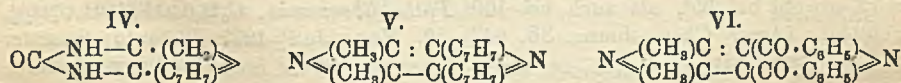
Äthylenäther des Guajacols, $C_{16}H_{18}O_4$. Farblose Nadeln aus Eg. F. 139—140°. — *Trimethylenäther des Guajacols*, $C_{17}H_{20}O_4$. Farblose Blätter aus A. F. 111°. Beide Äther lieferten mit HCN keine Aldehyde. — *Vanillintrimethylenäther*, $C_{19}H_{20}O_6$, wurde daher aus Vanillin mit $NaOC_2H_5$ u. Trimethylenbromid dargestellt. Nadeln aus A. F. 145—146°. — *Oxim*, $C_{19}H_{22}O_6N_2$. Farblose Nadeln aus A. F. 161—162°. — *Anilid*, $C_{21}H_{30}O_4N_2$. Gelbe Nadeln aus A. F. 183—184°. — *Dialdehyd aus o,o'-Dimethoxydiphenyl*, $C_{16}H_{14}O_4$. Aus 3 g des Äthers, 40 g Bzl., 10 g $AlCl_3$, 10 ccm HCN. Farblose Nadeln aus verd. A. F. 130°. — *Dialdehyd aus o,o'-Di-*

äthoxydiphenyl, $C_{18}H_{16}O_4$. Analog. Farblose Nadeln aus Methylalkohol. F. 128°. Ausbeute 50%. — *o,o'*-*Diäthoxydiphenyl*, $C_{16}H_{14}O_2$, wurde aus *o*-Jodphenetol mit Cu-Pulver erhalten. Farblose Blättchen aus A. F. 36—37°. (LIEBIGS ANN. 357. 313—83. 21/11. [22/8.] 1907.) POSNER.

Adolf Sonn, *Über Benzylaminoacetone*. Im Anschluß an ältere Arbeiten GABRIELS hat Vf. den Benzylacetessigester, $CH_3 \cdot CO \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot COOC_2H_5$, durch Schütteln in 3 Mol.-Gew. 2½%ig. KOH gel., dann 24 Stdn. HNO_2 einwirken lassen u. mit verd. H_2SO_4 den entstandenen *Isonitrosobenzylacetessigester*, $CH_3 \cdot CO \cdot CH(COOC_2H_5) \cdot C : N \cdot OH \cdot C_6H_5$, gefällt. Die Rohausbeute an bald erstarrendem Prod. betrug hierbei 80—90% der Theorie. — Nach der Reduktion mit $SnCl_2$ (+Sn) und konz. HCl wurde mit H_2S entzint u. im Vakuum bei 45° eingedampft. Das zurückbleibende *salzsaure α -Benzyl- α -aminoacetone*, $CH_3 \cdot CO \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot NH_2 \cdot HCl$, krystallisierte aus A. + Ä. in Blättchen, die bei 124° sinterten, bei 126—127° schm.; sl. in W., A., unl. in Ä.; reduziert FEHLINGSche Fl., sowie alkal. Ag- u. Hg-Salzlsgg. — Pt-Salz, $(C_{10}H_{13}ON)_2 \cdot H_2PtCl_6$. Spießförmige, orangefarbene Krystalle; F. 185—186° unter Zers. — Au-Salz, $C_{10}H_{13}ON \cdot HAuCl_4$. Rotbraunes, bald krystallinisch erstarrendes Öl; F. 136° nach voraufgehendem Sintern. — Pikrat, $C_{10}H_{13}ON$, $C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Oktaeder, F. 147°. — Beim Erwärmen mit Rhodankalium liefert die wss. Lsg. des salzsauren Aminoketons das *Methylbenzylimidazolyl- μ -mercaptan* (I. oder II.); Blättchen aus Alkohol, die sich bei ca. 260° zers.; wl. in h., unl. in k. W.; schmeckt bitter; $PtCl_4$ färbt die saure Lsg. tief dunkelrot, mit $AuCl_3$ entsteht ein rotbrauner Nd., mit konz. H_2SO_4 entwickelt sich SO_2 ; HNO_3 oxydiert zu α,β -*Methylbenzylimidazol* (III.). Nadelbüschel aus verd. A.; F. 132°; ll. — Au-Salz,



$C_{11}H_{13}N_2 \cdot HAuCl_4$. Gelbe, wl. Nadeln; F. 157°. — Pikrat, $C_{11}H_{13}N_2$, $C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Tafeln aus verd. A.; F. 147°. — α -*Methyl- β -benzimidazolone* (IV.), aus salzsaurem Benzylaminoacetone u. K-Cyanat in wss. Lsg.; Blättchen aus A., die sich von 220° ab bräunlich färben und bei 270° schm. — Wird eine konz., wss. Lsg. des salzsauren Aminoketons unter Eiskühlung mit NaOH versetzt, so färbt sie sich intensiv gelb und scheidet bald ein gelbliches Harz aus; letzteres oxydiert sich langsam von selbst, weit rascher mit $FeCl_3$ in verd. H_2SO_4 zum *2,5-Dimethyl-3,6-dibenzylpyrazin* (V.). Stäbchen aus A.; F. 97—98°; unl. in W., ll. in A., Ä. — Pt-Salz, $(C_{20}H_{29}N_2)_2 \cdot H_2PtCl_6$. Rotgelbe Krystalle; F. 197—198°. — Au-Salz, $C_{20}H_{29}N_2 \cdot HAuCl_4$. Rhombische Prismen aus A.; F. 164—165° unter Schäumen. — Pikrat, $C_{20}H_{29}N_2$, $C_6H_3O_7N_3$. Krystalle aus A.; F. 125—126°. — Von CrO_3 in Eg. wird die Base V. zum *2,5-Dimethyl-3,6-dibenzylpyrazin* (VI.) oxydiert; Blättchen



aus A.; F. 159—160°. — *Dioxim*, $C_{20}H_{18}O_2N_4$. Nadeln, die sich bei 233° zers. und in A., Aceton, Essigester, ll., in Ä. swl., in Bzl. unl. sind. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4666—70. 7/12. [11/11.] 1907. Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

L. Golodetz, *Über den Salicylsäureester des Cholesterins*. Vf. berichtet über den unter Leitung von Unna dargestellten *Cholesterinsalicylsäureester*, $OH \cdot C_6H_4 \cdot COO \cdot C_{26}H_{43}$. Man verreibt die Komponenten, erhitzt 4 Stdn. lang auf 160—170°, kocht und wäscht das zerkleinerte Rk.-Prod. mehrfach mit h. A. von 90 Vol.-%.

und krystallisiert aus Chlf., Ä. oder, am besten, aus Ä. + A. um. Große Kry-
 stalle vom F. 173°; wl. in A. (ca. 1 : 500); viel leichter in Ä. und Chlf.; 50 Tle.
 A. + 50 Tle. Ä. lösen in der Wärme 1 Tl. Ester. Durch 2-stdg. Kochen mit
 alkoh. n. KOH findet vollständige Verseifung statt. (Chem.-Ztg. 31. 1215. 7/12.
 1907. Hamburg. Dr. UNNAS Dermatologicum.) JOST.

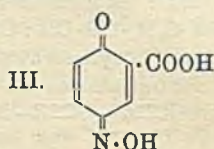
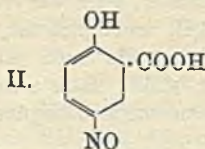
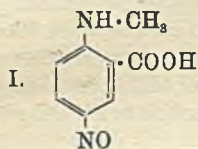
T. Bishop Tingle und B. F. Lovelace, *Intramolekulare Kondensation der Phthalanilsäure und einiger verwandter Verbindungen. II.* TINGLE u. CRAM (Amer. Chem. Journ. 37. 596; C. 1907. II. 393) haben gezeigt, daß Succinanilsäure sich mit Anilin leicht unter B. des Anilids vereinigt, während Phthalanilsäure nur schwierig in das Anilid übergeführt werden kann u. im allgemeinen bei Ggw. von Anilin und A. in Phthalanil übergeht. Vf. berichten über eine Fortsetzung dieser Verss. Anilin kann in dreierlei Weise auf Phthalanilsäure einwirken. Erstens könnte die Carboxylgruppe reagieren, so daß phthalanilsaures Anilin entsteht. Am Modell ist ersichtlich, daß diese Verb. unbeständiger sein muß, als die freie S. und leicht W. und Anilin abspalten kann. Zweitens könnte die CO-Gruppe reagieren und eine Orthoverb., $C_6H_4[C(OH)(NHC_6H_5)]CO_2H$, entstehen, und drittens könnte das Anilinsalz dieser Orthoverb. gebildet werden. Auch die letzteren Verb. müßten sehr unbeständig sein. Da bei der Einw. tertiärer Basen, wie Pyridin u. Chinolin, bei denen nur Salzbildung, aber kein Angriff der CO-Gruppe möglich ist, aus Phthalanilsäure unter ähnlichen Bedingungen quantitativ Phthalanil gebildet wird, so muß angenommen werden, daß die intramolekulare Kondensation unter intermediärer B. des Anilinsalzes verläuft. Entsprechende Resultate wurden bei der Einw. von Anilin, β -Naphthylamin, Pyridin u. Chinolin auf Phthalsäure- β -naphthylamid und auf Phthalsäurebenzylamid erhalten.

Experimentelles. *Phthalsäure- β -naphthylamid*, $C_6H_4(CONHC_{10}H_7)CO_2H$, wurde dargestellt durch Erhitzen äquimolekularer Mengen Phthalsäure oder Phthalsäureanhydrid und β -Naphthylamin im Ölbade und Einw. alkoh. KOH auf das gebildete Phthal- β -naphthylimid. Durch Anilin, Chinolin u. Pyridin wird es bei 100° in *Phthal- β -naphthylimid*, $C_6H_4(CO)_2NC_{10}H_7$, übergeführt. Beim Erhitzen mit β -Naphthylamin (in Bzl.) auf 100° wird eine in A. l., bei 250° unter Zers. schm. Verb. gebildet, die wahrscheinlich *Phthaldi- β -naphthylamid*, $C_6H_4(CONHC_{10}H_7)_2$, darstellt. Beim Erwärmen mit Benzylamin entsteht sowohl bei 65°, als auch bei 100° *Phthaldibenzylamid*, $C_6H_4(CONHCH_2C_6H_5)_2$, farblose Nadeln (aus A.), F. 178 bis 179°.

Phthalsäurebenzylamid, $C_6H_4(CONHCH_2C_6H_5)CO_2H$ (B. analog, wie bei dem β -Naphthylaminderivat, F. 154°), wird durch Anilin bei 65 u. 100°, durch Chinolin und Pyridin bei 100° in *Phthalbenzylimid*, $C_6H_4(CO)_2NCH_2C_6H_5$, übergeführt. Bei der Einw. von β -Naphthylamin entsteht bei 100° eine Verb., F. 180—185°, die wahrscheinlich Phthal- β -naphthylimid darstellt. Beim Erwärmen mit Benzylamin wird sowohl bei 65°, als auch bei 100° *Phthaldibenzamid*, $C_6H_4(CONHCH_2C_6H_5)_2$, gebildet. (Amer. Chem. Journ. 38. 642—52. Nov. [Juli] 1907. Toronto, Kanada. MC MASTER Univ.) ALEXANDER.

J. Houben u. Walter Brassert, *Über Chinonoximcarbonsäure*. Wie bekannt, verlieren p nitrosierte Arylamine beim Kochen mit Alkalien den Aminrest u. gehen in (unbeständige) p-Nitrosophenole über, die dann leicht in p-Chinonoxime umgewandelt werden können. Diese Rk. läßt sich unter gewissen Vorsichtsmaßregeln auf die p-Nitroso-N-methylanthranilsäure (I.) übertragen, welche auf dem gleichen Wege über die Zwischenstufe II. die Chinonoximcarbonsäure (III.) liefert; letztere ist als β -Ketonsäure sehr zersetzlich, indem sie leicht infolge der „Ketonspaltung“ CO_2 verliert; ob sie auch die „Säurespaltung“ erleiden kann, die in diesem Fall

mit einer Aufspaltung des Benzolringes verbunden sein müßte, steht noch nicht fest. — Aus der *N-Methylantranilsäure* bildet sich beim Nitrosieren in wss.-mineralsaurer Fl. die bei 129° schm. *o-Methylnitrosaminobenzoessäure*, $\text{CH}_3 \cdot \text{N}(\text{NO}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH}$; bleibt diese in der zur Lsg. eben genügenden Menge mit HCl in Eis gesättigten A. oder Eg. so lange stehen, bis der ausfallende, gelbe Nd., das *Chlorhydrat der 5-Nitroso-N-methylantranilsäure*, sich nicht mehr vermehrt, so gewinnt man aus letzterem mit der äquivalenten Menge Sodalg. die freie S. I. Dunkel-



grüne, blau schimmernde Prismen oder Blättchen aus A., grüne Nadeln aus Eg., die sich oberhalb 100° langsam dunkel färben und dann plötzlich vollständig zers.; swl. in Ä., unl. in PAe. (dementsprechend läßt sich manchmal beigemischte Methylantranilsäure durch Extrahieren mit PAe. oder Lg. rasch entfernen). In mineralsaurer, wie in alkal. Lsg. ist die S. leicht reduzierbar unter B. eines farblosen, sich an der Luft jedoch rasch bläuenden Prod., das schon in geringer Menge W. intensiv blau färbt; bei der Kondensation mit β -Naphthol entsteht eine tief violettblaue Verb. — Besonders schön (in grünen, atlasglänzenden Blättern) krystallisieren die Ester der Nitrosomethylantranilsäure, die auch, im Gegensatz zur S. selbst, scharfe FF. besitzen.

Die Darst. der Benzochinonoximcarbonsäure (III.) gelingt nur beim Innehalten der folgenden Vorschrift: 3 g der S. I. werden in 80 cem W. + 20 g Soda gel. und dann unter Einleiten von CO_2 1 Stde. gekocht; nach dem Erkalten wird mit 150 cem verd., eiskalter H_2SO_4 vermischt und der dunkelgrüne, amorphe oder pulvrigkrystallinische Nd. in Ä. aufgenommen; bei vorsichtigem Eindampfen der über Na_2SO_4 getrockneten Lsg. erhält man dann etwa 90% der theoretischen Menge Chinonoximcarbonsäure, die sich bei raschem Umlösen aus W. in breiten, dunkelgrünen Nadeln ausscheidet. Versucht man, die wss. Lsg. durch Papier zu filtrieren, so erfolgt unter Aufbrausen und Auftreten eines Geruchs nach Caprinsäure Zers.; die Benzollsg. der S., welche diese in dunkelgrünen Schuppen ausfallen läßt, ist dagegen filtrierbar und auch sonst beständiger. Langsam erhitzt, zers. sich die S. bei 156°, rasch erhitzt, bei 162—163° mit explosionsartiger Heftigkeit; der Luftsauerstoff verändert die Lsgg. unter Abscheidung schmutzigbrauner Flocken; mit Semicarbazid, Phenylhydrazin (2 Mol.), Hydroxylamin und Anilin erfolgt rasche Umsetzung, deren Prodd. jedoch noch nicht näher untersucht sind. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4739—43. 7/12. [14/11.] 1907. Berlin. Chem. Inst. d. Univ.)

STELZNER.

Heinrich Wieland u. Hans Stenzl, *Über Phenylisocrotophenon*. Zu diesem neuen Vertreter der bisher nur wenig bekannten β, γ -ungesättigten Ketone sind Vff., nachdem die Darst. desselben aus der Phenacylzimtsäure, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{COOH}) : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, durch CO_2 -Abspaltung von THIELE (LIEBIGS Ann. 306. 123; C. 99. II. 38) vergeblich versucht worden war, auf folgendem Wege gelangt: Das 1,4-Diphenylbutadien-(1,3), $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} : \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, addiert 2 Mol. Stickstoffdioxid in 1,4-Stellung unter B. von 1,4-Diphenyl-1,4-dinitrobuten-(2), $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{NO}_2) \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{NO}_2) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$; letzteres verliert bei der Einw. von Alkalien 1 Mol. salpetrige S. u. geht glatt in 1,4-Diphenyl-1-nitrobutadien-(1,3), $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{NO}_2) : \text{CH} : \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, über, wobei die Doppelbindung wieder in ihre ursprüngliche Stellung zurückwandert.

Vers., aus diesem doppelt ungesättigten Nitrokörper das zugehörige Amin durch Reduktion zu gewinnen, schlugen fehl; dagegen entstand, sehr wahrscheinlich unter primärer B. des Oxims $C_6H_5 \cdot C(: N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$, bei der Anwendung von $SnCl_2 + HCl$, das gesuchte *Phenylisocrotophenon*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$. — Von den drei isomeren α, δ -Diphenylbutenonen ist bisher nur die Verb. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$ (aus Phenylaceton und Benzaldehyd), bekannt; von dieser ist das neue Keton verschieden. Da ferner mit Rücksicht auf dessen Fähigkeit, unter Enolisierung Salze zu bilden, auch das Vorliegen des α, β -ungesättigten Ketons $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ unmöglich ist, so bleibt nur die obige Formel für das Phenylisocrotophenon übrig, die auch mit den Anschauungen THIELES über *Partialvalenzen* im Einklang steht, nach welchen unter den Isomeren das System $R-\overset{\vdots}{\underset{\vdots}{|}}{R}-\overset{\vdots}{\underset{\vdots}{|}}{R}$ als das am meisten begünstigste erscheint; auch die Vor-

aussage THIELES, daß die β - γ -ungesättigten Ketone infolge des leichten Übergangs in die Enolform: $-\overset{\vdots}{\underset{\vdots}{|}}{C}(\overset{\vdots}{\underset{\vdots}{|}}{O}) \cdot \overset{\vdots}{\underset{\vdots}{|}}{CH_2} \cdot \overset{\vdots}{\underset{\vdots}{|}}{CH} = \overset{\vdots}{\underset{\vdots}{|}}{CH} \cdot \overset{\vdots}{\underset{\vdots}{|}}{CH} \cdot \overset{\vdots}{\underset{\vdots}{|}}{CH} \cdot$ sich im

Verhalten den 1,3-Diketonen nähern sollten, hat sich erfüllt. Ebenso wie bei den letzteren sind die Alkalisalze des Phenylisocrotophenons intensiv gelb gefärbt u. lassen sich leicht hydrolytisch spalten; sie zeigen die $FeCl_3$ -Rk. und scheiden mit Cu-Acetat ein Kupfersalz aus, aus dem sich bei der Wegnahme des Metalls die Ketoform zurückbildet. Durch CH_3J können sie direkt methyliert, durch $C_6H_5 \cdot CO \cdot Cl$ benzyliert werden. Das Benzylderivat des Phenylisocrotophenons ist allerdings wesentlich schwächer als die Alkalisalze gefärbt, und zeigt (im Gegensatz zu den O-Acylderivaten der 1,3-Diketone) keine Neigung, sich zum C-Acylderivat zu isomerisieren. Bemerkenswert ist der stark *auxochrome Charakter des Hydroxyls* beim Diphenylbutadien; die Tatsache, daß die Alkalisalze soviel intensiver gefärbt sind als das Acylderivat, deutet darauf hin, daß das Enolion als solches für die Farbvertiefung in Betracht zu ziehen ist; ferner liegt hierin — ähnlich wie dies bei den Derivaten gewisser Chinonoxime der Fall ist — ein Widerspruch gegen den von HANTZSCH aufgestellten Satz, daß analoge Salze u. Acylderivate gleich gefärbt seien. — Infolge der Strukturähnlichkeit mit dem Glutaconsäureester, $ROOC \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot COOH$, läßt sich das Phenylisocrotophenon in seiner Methylengruppe leicht mit Amylnitrit, Äthylnitrat, Aldehyden, Benzoldiazoniumsalzen oder Nitrosodimethylanilin kondensieren. — Brom wird, ebenso wie bei den 1,3-Diketonen, unter HBr-Entw. aufgenommen.

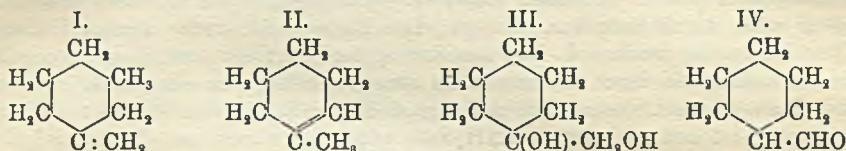
Das 1,4-Diphenyl-1,4-dinitrobuten-(2) entstand durch Zutropfen einer Ä.-Lg.-Lsg. des Stickstoffdioxyds zu einer stark gekühlten äth. Lsg. von 1,4-Diphenylbutadien-(1,3); zu sechszackigen Sternchen vereinigte Nadelchen aus Bzl. + Ä. oder Lg.; F. 158° unter Zers.; zll. in Chlf., Bzl., Aceton, schwerer in Eg., A., wl. in Ä., unl. in Lg. — In den orangegelben sirupösen Mutterlaugen finden sich reichliche Mengen eines öligen, wahrscheinlich stereoisomeren Diphenyldinitrobutens, sowie eine amorphe, in Alkalien mit blutroter Farbe l. S. — Die Umwandlung des Dinitrokörpers in *Diphenyl-1,4-nitro-1-butadien-(1,3)* verläuft fast quantitativ, wenn man eine äth. Suspension auf verd. wss. Ammoniak schichtet und unter öfterem Durchschütteln einige Stunden stehen läßt; goldgelbe, vierseitige Säulen aus Eg. oder A.; F. 111–112°; sil. in Aceton, ll. in Bzl., Chlf., zll. in Eg., Ä., wl. in h. A.; die tiefrote Lsg. in konz. H_2SO_4 wird bald schmutzigbraun. — Bei der Überführung in *Phenylisocrotophenon* sind die von den Vff. angegebenen Bedingungen genau einzuhalten, weil sonst Verharzung eintritt; zu Kugeln gebalzte Nadelchen aus wenig Spieße aus viel A.; F. 93°; ll. in Chlf., Bzl., Aceton, h. Alkoholen; zll. in Ä., swl. in Lg., unl. in W.; gibt keine $FeCl_3$ -Rk.; Lsg. in konz. H_2SO_4 farblos; $KMnO_4$ wird sofort zerstört, doch ließ sich statt der erwarteten Benzoylessigsäure auch

beim Arbeiten mit der berechneten Menge in Aceton nur *Benzoessäure* isolieren. — Auf Zusatz von wss. NaOH färbt sich die alkoh. Lsg. sofort tief grünstichgelb; durch Zugeben von viel (oder, falls man das freiwerdende Keton immer wieder durch Ausäthern entfernt, auch schon durch wenig) W., sowie beim Einleiten von CO_2 tritt unter Entfärbung der Fl. Hydrolyse ein; die Isomerisationsgeschwindigkeit des sich vorübergehend bildenden Enols ist so groß, daß sein Nachweis mittels FeCl_3 nicht gelang; wohl aber fiel ein tiefrotes Fe-Salz aus, wenn FeCl_3 zu der mit einer Spur Alkali versetzten Ketonlsg. hinzugegeben wurde. Das braunrote Cu-Salz wird durch Essigsäure zerlegt. Das Na-Salz fiel unter starker H-Entw. aus, wenn in die trockne Ä.-Lsg. des Ketons Na-Draht eingetragen wurde; gelbbraune Flocken, die durch W. momentan zerlegt werden, sich aber in A. mit tiefgelber Farbe unzers. lösen. Die Abhängigkeit der Enolisationsfähigkeit von der Temperatur ließ sich am besten am NH_4 -Salz zeigen: Erwärmt man dessen tiefgelbe alkoh. Lsg., so wird sie nahezu farblos, um beim Abkühlen sich von neuem zu färbten. — *O-Benzoylphenylisocrotophenon*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{O} \cdot \text{COC}_6\text{H}_5) : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, aus den berechneten Mengen Keton und Alkali durch Schütteln mit Benzoylchlorid in eisgekühltem Aceton oder Pyridin leicht darstellbar; hellgelbe Körner aus Aceton; F. 128—129°; ll. in Chlf., Bzl., schwerer in Eg., h. A., mäßig l. in Ä., h. Lg.; ist in Alkalien unl. und gibt mit FeCl_3 keine Färbung, wird aber durch alkoh. Kali rasch in Benzoessäure und das tiefgelbe Enolsalz gespalten; die Isomerisation zum *C-Benzoylderivat*, dem Styryldibenzoylmethan, $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO})_2\text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, gelang weder mit K_2CO_3 in Essigester, noch durch 4-stünd. Kochen mit Na in Bzl. — Beim Zutropfen von alkoh. Kali zu einer h., Methyljodid enthaltenden Lsg. des Phenylisocrotophenons in Methylalkohol fiel das *Methylderivat* als gelbes Öl aus. — *Phenylisocrotophenonoxim*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Prismen aus wenig Bzl., die bei 104° trübe und bei 106° klar schm.; ll. in A., Chlf., schwerer in Bzl., swl. in Lg., W.; Lsg. in NaOH farblos; wird durch kurzes Kochen mit 20%ig. H_2SO_4 gespalten. — Durch 4-stünd. Erwärmen mit Benzaldehyd u. etwas Piperidin ging das Keton in *Dibenzalpropiophenon*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, über; hellgelbe, zu Büscheln vereinigte Nadelchen aus A.; F. 117°; unl. in alkoh. Kali; Lsg. in konz. H_2SO_4 tief orangegeb. — Das Na-Salz des *Isonitrosophenylisocrotophenons*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{ONa}) \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, fiel beim Behandeln der äth. Lsg. des Ketons mit Amylnitrit und Na als gelber, in W. mit gleicher Farbe nur partiell l. Nd. aus, der durch Alkali leicht in Benzoessäure und *Zimtsäurenitril*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CN}$, gespalten wurde. — Das *Kuppelungsprodukt des Phenylisocrotophenons mit Diazobenzol* in alkal. Lsg. schied sich in dunkelroten Flocken aus. — Beim Zufügen von 2 Mol. *Brom* zur Bzl.-Lsg. des Phenylisocrotophenons trat rasch HBr-Entw. ein, u. beim Verdampfen der Lsg. im Vakuum hinterblieb eine farblose Verb., die aus viel A. in fächerartig gruppierten Nadeln vom F. 82° krystallisierte. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4825—33. 7/12. [25/11.] 1907. München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.)

STELZNER.

Al. Faworski u. I. Borgmann, *Zur Frage über isomere Umwandlungen*. Die Vf. haben das *Methylencyclohexan* (I) eingehend untersucht; dieser KW-stoff ist zwar schon von SABATIER (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 350 (?); C. 1905. I. 742), WALLACH (LIEBIGS Ann. 347. 329; C. 1906. II. 599), sowie von ZELINSKY u. GUTT (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 38. 1289) beschrieben, aber, wie sich aus den Unterss. der Vf. ergibt, nicht in reinem Zustande abschieden, vielmehr im Gemisch mit dem Methylcyclohexan-(1,2) (II) erhalten worden. — Zur Dest. des KW-stoffs wurde zunächst das Phenol nach SABATIER zu Cyclohexanol (F. 20°; Kp. 161°) reduziert, dieses mittels konz. HBr in das entsprechende Bromid (Kp. 163—165,5°; D_4^{20} 1,3604) übergeführt. Aus dem Bromid wurde mittels Mg und Oxymethylen in

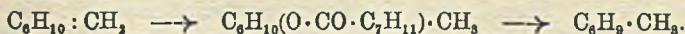
äth. Lsg. das *Cyclohexylcarbinol*, $C_7H_{14}O$, erhalten; $K_{p_{78.1}}$ 184—186°, D_0° 0,9445. — *Acetat*. $K_{p_{7.10}}$ 199—201° — Der Alkohol gab mit HJ das entsprechende *Jodid*, $C_6H_{11} \cdot CH_2J$; $K_{p_{23.}}$ 102—104°; $K_{p_{7.13.}}$ 213°, D_0° 1,555. — Durch Kochen des Jodids mit alkoh. KOH wurde neben dem gemischten Äther des Cyclohexylcarbinols das *Methylencyclohexan* (I.) erhalten; $K_{p_{76.}}$ 102—103°, D_0° 0,8184. — Mit Br in Äther lieferte der KW-stoff das *Dibromid*, $C_7H_{13}Br_2$; $K_{p_{17.}}$ 121,5—123°; D_0° 1,7156. — Dieses ging beim Erwärmen mit 10%ig. K_2CO_3 -Lsg. in das α -*Glykol*, $C_7H_{14}O_2$ (III.)



über; Tafeln aus A. + Ä., F. 76°. — Aus dem Glykol wurde durch Erhitzen mit 1%ig. wss. H_2SO_4 der *Aldehyd* (IV.) gewonnen, der auch bei der Einw. von PbO u. W. auf das Dibromid entstand. Durch diese Reaktionsfolge ist die Konstitution des Dibromids und damit auch die des KW-stoffs C_7H_{12} als Methylencyclohexan bewiesen. — Aus dem KW-stoff wurde durch HCl und $NaNO_2$ das *Nitrosochlorid*, $C_7H_{12}ONCl$, erhalten; Tafeln (aus Bzl.), schm. bei langsamem Erhitzen bei 118°, bei schnellem Erhitzen bei 145° unter Zers. — Aus dem Nitrosochlorid und Piperidin wurde das *Piperidid*, $C_7H_{12}ON \cdot NC_5H_{10}$, erhalten; Krystalle aus A., F. 127,5—128°. — Durch $KMnO_4$ ließ sich der KW-stoff zu dem oben erwähnten α -Glykol und Adipinsäure oxydieren.

Die Umwandlung des Methylencyclohexans in Methylcyclohexen-(1,2). Der von ZELINSKY u. GUTT aus dem Jodid des Cyclohexylcarbinols durch Chinolin erhaltene KW-stoff C_7H_{12} vom Kp. 110°, der von den genannten Autoren als Methylencyclohexan aufgefaßt wird, ist seiner Siedetemperatur nach vermutlich das von MARKOWNIKOW (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 36. 58; C. 1904. I. 1213) beschriebene Methylcyclohexen-(1,2) (II.). Seine B. bei obiger Rk. kann durch die Einw. von Chinolin oder Chinolinjodhydrat auf das primär entstandene Methylencyclohexan erklärt werden. Der Vers. bestätigt diese Annahme. Während das Methylencyclohexan beim Kochen mit Chinolin allein nicht verändert wird, gibt es mit Chinolin + Chinolinjodhydrat einen KW-stoff C_7H_{12} , der sich durch seinem Kp. (110°) u. sein Nitrosochlorid (F. 97,5) als das Methylcyclohexen-(1,2) von MARKOWNIKOW erwies, und dessen Bildungsweise bei dieser Rk. sich nach folgendem Schema erklärt läßt: $C_6H_{10} : CH_2 \rightarrow C_6H_{10}J \cdot CH_3 \rightarrow C_6H_9 \cdot CH_3$. — Der von SABATIER durch Erhitzen von Cyclohexylcarbinol mit $ZnCl_2$ erhaltene KW-stoff C_7H_{12} vom Kp. 105° ist wahrscheinlich ein Gemisch gewesen.

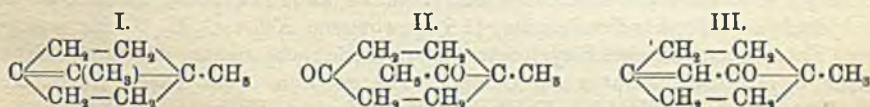
Durch Zers. der Cyclohexanessigsäure haben WALLACH, sowie ZELINSKY und GUTT einen KW-stoff C_7H_{12} von Kp. 105—106°, bezw. 106—107° erhalten. Dieser liefert bei der Oxydation nach WALLACH das oben beschriebene α -Glykol, $C_7H_{14}O_2$, nach ZELINSKY u. GUTT neben dem Lacton das Cyclohexanon und die δ -Acetylvaleriansäure. Diese Oxydationsprodd. deuten darauf hin, daß in dem obigen KW-stoff ein Gemisch von Methylencyclohexan und Methylcyclohexen-(1,2) vorgelegen hat. Hierfür spricht auch seine Bildungsweise. Bei dem allmählichen Zerfall der Cyclohexylessigsäure entsteht nämlich primär das Methylencyclohexan, dieses addiert zum Teil die Elemente der S. unter B. eines Esters, der sich dann unter B. des Methylcyclohexens-(1,2) zersetzt:



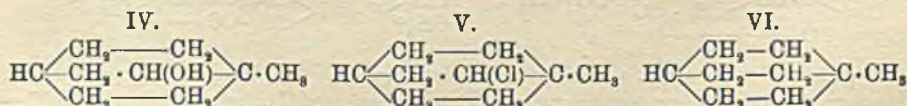
Diese Annahme wird durch die Verss. von ZELINSKY u. GUTT selbst bestätigt,

die nach ihrer Ansicht verschiedene KW-stoffe C_7H_{14} , vom Kp. 106—107°, bezw. 110° erhielten, je nachdem sie die Säure im offenen Gefäße oder im Rohr bei 300° zers. Im ersten Falle erhielten sie aber ein Gemisch von KW-stoffen, indem ein Teil des primär entstandenen Methylencyclohexan der Einw. der S. entzogen wird, im zweiten Falle bleibt dieser KW-stoff mit der noch unzers. S. in Berührung und erleidet eine faßt vollständige Isomerisation in das Methylcyclohexen-(1,2). Um Aufklärung über das Verhalten des Methylencyclohexan gegen S. bei höherer Temperatur zu erhalten, wurde dieser KW-stoff mit Benzoesäure im Rohr auf 150°, bezw. 170° erhitzt, und hierbei das Methylcyclohexen-(1,2) als hauptsächliches Reaktionsprodukt erhalten. — Eine Isomerisation des Methylencyclohexans durch alkoh. Kalilauge tritt nicht ein, da es beim Erhitzen mit alkoh. KOH auf 170° unverändert bleibt. — Die Auffassung des von den Vff. dargestellten KW-stoffs vom Kp. 102—103° als bicyclische Verb., wie dies von ZELINSKY u. GUTT geschehen ist, wird als irrtümlich zurückgewiesen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4863—75. 7/12. [25/11.] 1907. St. Petersburg. Chem. Lab. d. Univ.) SCHMIDT.

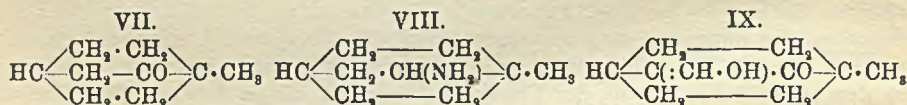
F. W. Semmler u. K. Bartelt, *Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle. (Weitere Derivate des Santens C_9H_{14} , und Darstellung eines neuen bicyclischen, gesättigten Systems, des Bicyclo-(2,2,2)-octans)*. Für das sich im Vorlauf des ostindischen Sandelholzöls findende Santen hat SEMMLER (S. 132) die Formel I. aufgestellt, nach welcher dieser KW-stoff bicyclisch einfach ungesättigt ist, aber in naher Beziehung zu dem tricyclischen System der Teresantalsäure steht, die in dem gleichen Naturprod. vorkommt. — Falls Formel I. für das Santen zutrif, erschien es möglich, aus dem bei der Einw. von Ozon auf den KW-stoff sich bildenden Diketon II. durch intramolekulare Wasserabspaltung zwischen dem Ringcarbonyl und den Methyl der $CH_3 \cdot CO$ -Gruppe zu dem bicyclischen, ungesättigten Keton III. zu gelangen; dies konnte nun tatsächlich durch 10 Min. langes Kochen mit verd. alkoh. $NaOC_2H_5$ -Lsg. erreicht werden, wenn auch die Ausbeute durch partielle Verharzung u. wohl auch infolge einer sterischen Hinderung, die sich bisher bei allen Vers., derartige bicyclische Systeme zu synthetisieren, geltend gemacht hat, eine mangelhafte war. Das 1-Methyl-bicyclo-(2,2,2)-octen (8)-on-(7) (III.) zeigt folgende Konstanten: Kp. 100 bis 105°; D_{20}^{20} . 1,01; n_D^{20} = 1,50387; Mol.-Refrakt. 40,26, ber. für $C_9H_{12}O$ 39,12; das Semicarbazon, $C_9H_{12} : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$, schm. bei 205°.



Die Umwandlung des Diketons II. in das neue bicyclische System gelingt weit glatter, wenn man mit der Kondensation gleichzeitig eine Reduktion verbindet und in eine sd. alkoh. Lsg. des Diketons langsam Natrium einträgt; man gewinnt dann das 1-Methyl-bicyclo-(2,2,2)-octanol-(7) (IV.) als Öl vom Kp. 98—100°; D_{20}^{20} . 1,001; n_D^{20} = 1,49668; Mol.-Refrakt. 40,98, ber. für $C_9H_{16}O$ 40,85; wird von $KMnO_4$ nicht angegriffen. — Dafür, daß ein sekundärer, neben der OH-Gruppe kein tertiäres H-Atom enthaltender Alkohol vorliegt, spricht auch, daß die Verb. IV. durch Kochen mit Acetahydrid + Na-Acetat quantitativ in das Acetat, $C_{11}H_{18}O_2$, übergeführt wird; Kp. 104—106°; D_{20}^{20} . 1,011; n_D^{20} = 1,47151; Mol.-Refrakt. 50,41, berechnet für $C_{11}H_{18}O_2$ 50,24. — 1-Methyl-7-chlor-bicyclo-(2,2,2)-octan (V.), entsteht beim Zutropfen

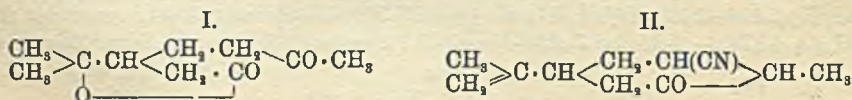


einer petrolätherischen Lsg. des Alkohols IV. zu mit PAe. überschichtetem PCl_5 ; Kp_b . 82–84°; D^{20} . 1,019; $n_D = 1,49097$. — Mittels $\text{Na} + \text{A}$. läßt sich das Chlorid zum *1-Methyl-bicyclo-(2,2,2)-octan* (VI.) reduzieren, das jedoch vielleicht noch nicht in völlig reiner Form vorliegt, da der gleichzeitig entstehende Äthyläther des Alkohols IV. durch Fraktionieren nur sehr schwer abzutrennen ist. Der KW-stoff siedet bei 149–151°; D^{20} . 0,875; $n_D = 1,46900$; Mol.-Refrakt. 39,2, ber. für C_9H_{16} 39,33. — Von CrO_3 in Eg. wird der Alkohol IV. glatt zum *1-Methyl-bicyclo-(2,2,2)-octanon-(7)* (VII.) oxydiert; Kp_b . 91–94°; D^{20} . 1,002; $n_D = 1,48950$; Mol.-Refrakt. 39,80, ber. für $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$ 39,51. — *Semicarbazon*, $\text{C}_9\text{H}_{14}:\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$. Krystalle aus Methylalkohol; F. 214°. — *Oxim*, $\text{C}_9\text{H}_{14}:\text{N}\cdot\text{OH}$. Kp_{10} . 132–135°; D^{20} . 1,051; $n_D = 1,52058$; Mol.-Refrakt. 44,30, ber. für $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{ON}$ 43,83. — Bei der Reduktion mit $\text{Na} + \text{A}$. liefert das Oxim das *1-Methyl-7-aminobicyclo-(2,2,2)-octan* (VIII.) als mit Wasserdämpfen flüchtiges Öl, welches, über das Oxalat gereinigt, den Kp_b . 76–77° zeigt; D^{20} . 0,940; $n_D = 1,49097$; Mol.-Refrakt. 42,82, ber. für $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{N}$ 42,82. — Pikrat, $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{N}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3$. F. 206°. — Bringt man auf eine äther., mit Na versetzte und auf 0° abgekühlte Lsg. des Ketons VIII. Isoamylformiat zur Einw., fügt nach 12 Stdn. Eiswasser hinzu, entfernt Verunreinigungen etc. durch Ausäthern u. säuert die alkal. Fl. an, so erhält man die *Oxymethylenverb.* IX. als Öl vom Kp_{11} .



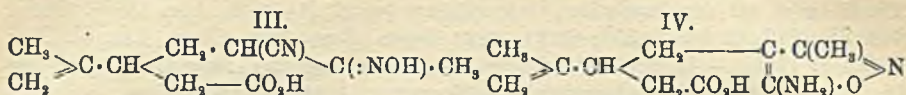
114–116°; D^{20} . 1,098; $n_D = 1,5263$; Mol.-Refrakt. 46,41, ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$ 45,34 (das hier besonders große Inkrement ist auf die Nachbarstellung der CO-Gruppe zur Doppelbindung zurückzuführen); färbt sich mit FeCl_3 intensiv violett. — Unter den physikalischen Daten der eine Aneinanderlagerung zweier Sechsringe darstellenden Bicyclo-(2,2,2)-octanverb. liegen Dichte und Kp . höher als bei analogen Ringen, z. B. bei den *Campherderivaten*, die sich vom Bicycloheptan ableiten, das durch Vereinigung zweier Fünfringe entsteht. Das gesättigte bicyclische System der ersteren steht in naher Beziehung zu dem einen bicyclischen Kern der *Chinaalkaloide* — ein neuer Fall, der auf ähnliche Konstitution bei den Bestandteilen *ätherischer Öle* und gewissen *Alkaloiden* hinweist. — Das von BARBIER u. GRIGNARD (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 255; C. 1907. II. 1069) durch *Dest. des Anhydrids der Menthandicarbonsäure-(1,8)* gewonnene *Keton* $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}$, für welches seine Entdecker auch eine Bicyclooctanformel in Betracht ziehen, dürfte auf Grund seiner physikalischen Daten zur Campherreihe gehören. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4844–49. 7/12. [27/11.] 1907. Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

Arthur Lapworth u. Elkan Wechsler, *Die Reaktion zwischen Cyandihydrocarvon, Amylnitrit und Natriumäthylat*. II. Teil. *Die Konstitution der Produkte*. (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 91. 977; C. 1907. II. 537.) Die früher beschriebenen Verb. geben bei der Einw. von Ferrohydroxyd in Ggw. von Alkali NH_3 ab. Aus der als „Lactonsäure“ bezeichneten Verb. $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}$ entsteht hierbei eine neutrale Verb. $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3$, welche identisch ist mit d-Methöäthylheptanonolid (I.). Der Vergleich mit dem Cyandihydrocarvon (II.) läßt erkennen, daß das Amylnitrit nicht,

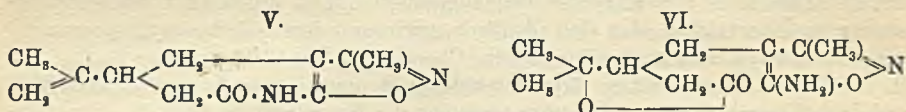


wie gewöhnlich in Ggw. von Natriumäthylat, die $\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ -Gruppe angegriffen hat, sondern unter Ringsprengung primär eine Oximsäure (III.) gebildet hat, ein Ver-

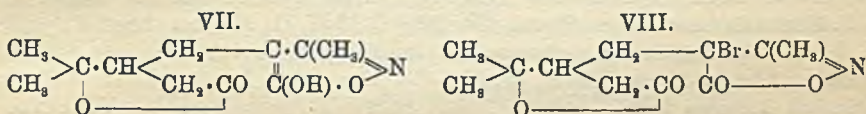
halten, das auch von anderen cyclischen Ketonen mit der Gruppe :CH·CO·CH₂· gezeitigt wird; die Oximsäure isomerisiert sich aber als β -Cyanketoxim zu einem Isooxazonimid, für das die Aminoform vorzuziehen ist (Aminosäure C₁₁H₁₆O₈N₂ IV.),



während das erste Rk.-Prod., das Lactam C₁₁H₁₄O₂N₂, bei dem völligen Fehlen von W. als inneres Anhydrid (V.) erhalten werden muß, dessen Übergang in die „Lactonbase“ C₁₁H₁₆O₈N₂ (VI.) als B. des Lactons aus einer γ, δ -ungesättigten Säure erklärt



werden kann. Daß in dieser Verb. die NH₂-Gruppe enthalten ist, folgt aus der B. einer Benzalverb. beim Erhitzen mit Benzaldehyd. Durch Hydrolyse geht nun das Isooxazonimid in das Isooxazon (VII.) über, dessen Zus. C₁₁H₁₆O₄N von der der „Lactonsäure“ um H₂O verschieden ist, deren Verhalten über H₂SO₄ oder gegen Brom, das Verb. VIII. erzeugt, aber deutlich darauf hinweist, daß die Differenz auf



ein Mol. relativ fest haftendes Krystallwasser zurückzuführen ist. Die Lactonsäure verhält sich gegen Reduktionsmittel wie andere Isooxazolone; beim langen Erhitzen mit verd. SS. zerfällt sie wie die Verb., aus denen sie erhalten wird, in Hydroxylamin u. Methoäthylheptanonolid, das ohne Zweifel durch Abspaltung von CO₂ aus der primär entstehenden β -Ketonsäure gebildet wird.

Die „isomere Lactonbase“ gibt beim Erhitzen mit verd. SS. rac. Methoäthylheptanonolid und ist selbst inaktiv. (Die frühere Angabe bezieht sich offenbar auf die „Lactonbase“.) Da d-Methoäthylheptanonolid unter den Versuchsbedingungen nicht racemisiert wird, so muß die „isomere Lactonbase“ die Racemverb. sein. Die Konstitution des „isomeren Lactams“ konnte nicht aufgeklärt werden.

Experimentelles. Zu einer Lsg. der Lactonsäure in Eg. setzt man in Ggw. von Natriumacetat so lange Brom in Eg. hinzu, wie die Farbe des Br noch schnell verschwindet; auf Zusatz von W. scheidet sich das Bromderivat C₁₁H₁₄O₄NBr (VIII.), farblose Krystalle aus A., F. 153° (Zers.), ab; es ist der Lactonsäure sehr ähnlich, ist aber unl. in Alkali u. gibt die Farbenrkk. nicht. — Bei der Oxydation mit verd. H₂SO₄ u. Kaliumdichromat nimmt die Lactonsäure 1 Atom Sauerstoff auf; das aus A. umkrystallisierte Prod. gibt Analysenwerte, die am besten durch die Formel 4(C₁₁H₁₇NO₅ + O) — 7H₂O ausgedrückt werden; es ist fast amorph, unl. in W., wl. in Chlf., Bzl., Ä., ll. in anderen Mitteln; beim Erhitzen mit verd. Mineralsäuren entstehen blaue Lsgg., mit konz. SS. gelbe Lsgg., die beim Verdünnen blau werden; durch Alkali im Überschuß werden die blauen Lsgg. gelb, beim Wiederansäuern langsam wieder blau. — Zu einer Lsg. von 18 g Lactonsäure in 600 ccm n. NaOH-Lsg. fügt man 36 g FeCl₂ in ca. 350 ccm W. und erhitzt das Gemisch, bis der Geruch nach NH₃ verschwindet; man filtriert, wäscht den Nd. mit h. W. wiederholt aus, dampft die Filtrate auf 200 ccm ein, kühlt ab, fügt 30 ccm konz. HCl hinzu und zieht mit Bzl. aus; dieses hinterläßt 96% der berechneten Menge an d-Metho-

äthylheptanonolid, $C_{10}H_{16}O_3$, Nadeln oder Tafeln aus W., F. 47—48°, Kp. ca. 300°, $[\alpha]_D = 59^\circ$ (0,5252 g in 20 cem der absol. alkoh. Lsg. bei 15°); gibt Ndd. mit essigsaurem Phenylhydrazin oder Semicarbazid, liefert CHJ_3 bei der Einw. von Jod u. Alkali, gibt bei der Oxydation Terpenylsäure (vergl. BAEYER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 3216; C. 99. I. 350; GODLEWSKI, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 31. 203; C. 99. I. 1241). — In der Mutterlauge der Lactonsäure bei ihrer Darst. aus der Lactonbase läßt sich Hydroxylamin in Form von Acetoxim nachweisen, während man derselben mittels Bzl. ebenfalls d-Methoäthylheptanonolid entziehen kann. — Bei der Hydrolyse der „isomeren Lactonbase“ mit der 15-fachen Menge n.- H_2SO_4 während 5 Stdn. und darauffolgender Oxydation mit Ferrohydroxyd in Ggw. von Alkali kann man der filtrierten und angesäuerten Lsg. durch $CHCl_3$ ein leicht erstarrendes Öl entziehen, das sich identisch erwies mit dem r-Methoäthylheptanonolid von TIEMANN u. SEMMLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 23. 1778), farblose Nadeln aus Ä., F. 63°. — Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen Lactonbase u. Benzaldehyd auf dem Wasserbad während 3 Stdn. entsteht die *Benzalverb.* $C_{15}H_{20}O_3N_3$, fast farblose Krystalle aus A, F. 120°, zl. in Bzl., Aceton, $CHCl_3$, Eg., wl. in Ä., CCl_4 , CS_2 , k. A.; unl. in verd. SS. oder Basen; beim Kochen mit W. zerfällt sie in die Komponenten. (Proceedings Chem. Soc. 23. 252. 16/11; Journ. Chem. Soc. London 91. 1919—26. Nov. 1907. New Cross, S. E. GOLDSMITHS' College.) FRANZ.

Frank Tutin, *Synthetischer Campher*. Bezugnehmend auf die Arbeit von L. F. KEBLER (Amer. Journ. Pharm. 79. 349; C. 1907. II. 984) berichtigt Vf. einige in dieser Veröffentlichung vorkommende Ungenauigkeiten bezüglich der Strukturformeln. (Amer. Journ. Pharm. 79. 551—53. Dez. 1907. London. E. C. Wellcome Chemical Research Lab.) VOLLAND.

James F. Norris, *Über die Basen bildenden Eigenschaften des Kohlenstoffs*. In einer Abhandlung von NORRIS u. FRANKLIN (Amer. Chem. Journ. 29. 141; C. 1903. I. 715) hat Vf. darauf hingewiesen, daß Triphenylcarbinol den Hydroxyden gewisser Elemente gleiche, die im Grenzgebiet der gut definierte SS. und Basen bildenden Elemente liegen. Später hat v. BAEYER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 569; C. 1905. I. 821) beobachtet, daß gewisse tertiäre, aromatische Alkohole stark gefärbte Sulfate geben, und hat deren B. durch Aufstellung der Carboniumtheorie erklärt. Bei der vorliegenden Unters. beabsichtigte Vf. zunächst, den Einfluß zu studieren, den *wässrige Lösungen von HCl und HBr auf Benzylalkohol, Diphenyl-, Triphenyl- und Tritolylcarbinol* ausüben. Da gefunden wurde, daß in gewissen Fällen leicht Salzbildung eintritt, wurde die Unters. auf die Einw. wss. Lsgg. von HCl, HBr u. HJ auf Alkohole der Fettreihe ausgedehnt.

Wird *Triphenylcarbinol* mit HCl (D. 1,20) behandelt, so geht es in der Kälte quantitativ in *Triphenylmethylchlorid* über. Da sowohl das Carbinol, als auch das Chlorid in der S. unl. ist, muß das Carbinol sehr fein verteilt sein, was am besten dadurch erreicht wird, daß man der S. allmählich eine Lsg. des Carbinols in einem mit W. mischbaren Lösungsmittel (Eg., Aceton, A.) zusetzt. Bei der Einw. von HBr (D. 1,49) und HJ (D. 1,7) entstehen in gleicher Weise *Triphenylmethylbromid* und *Triphenylmethyljodid*. Da sich die Basizität des *p,p',p''-Tritolylcarbinols* als größer erwies als die der entsprechenden Phenylverbindung, so wurden die Rkk. bei der crsteren Verb. eingehender studiert. Verd. HCl (D. 1,12) wandelt Tritolylcarbinol in das Chlorid um, was bei der Triphenylverb. nicht der Fall ist. Die größere Basizität der Tolylverb. zeigt sich auch darin, daß sie mit HNO_3 (D. 1,42) ein *Nitrat*, $(CH_3C_6H_4)_3CNO_3 \cdot 2HNO_3$, gibt. Triphenylcarbinol wird unter gleichen Bedingungen nicht verändert. Es löst sich in rauchender HNO_3 u. wird aus dieser Lsg. durch W. unverändert gefällt. In konz. H_2SO_4 löst sich Triphenyl-

carbinol, wahrscheinlich unter B. eines Sulfats, das jedoch schon durch eine kleine Menge W. zers. wird. Tritolylocarbinol dagegen löst sich in einem Gemisch gleicher Volumina W. u. konz. H_2SO_4 . Aus einer solchen, auf dem Wasserbade gesättigten Lsg. scheidet sich beim Abkühlen im Kältegemisch das *Sulfat*, $(CH_3C_6H_4)_3CHSO_4 \cdot H_2SO_4$ (seidenglänzende Nadeln) aus. Dieses Salz ist tieforangefarbig. Seine Eigenschaften u. Zus. gleichen denen der von v. BAEYER dargestellten Sulfate. Es ist aber beständiger, so daß zu seiner Darst. die von v. BAEYER angewandten Vorsichtsmaßregeln nicht erforderlich sind. Tritolylocarbinol reagiert demnach als Base, da es mit wss. Lsg. der entsprechenden SS. ein Chlorid, Bromid, Jodid, Nitrat und Sulfat bildet. Die Basen bildenden Eigenschaften des C sind jedoch nicht stark entwickelt, da alle diese Salze nur in verhältnismäßig konz. Säurelsgg. entstehen und durch W. mehr oder weniger leicht hydrolysiert werden. Es besteht eine gewisse Analogie in dem Verhalten dieser Salze mit denen des Wismuts. Diese Verb. aus Tritolylocarbinol reagieren wie wirkliche Salze. Eine Lsg. des Chlorids in Aceton leitet den elektrischen Strom. Wird durch eine solche Lsg. ein direkter Strom geleitet, so scheidet sich an der Kathode eine rote Substanz aus, die an der Luft farblos wird. Ihre Zus. entspricht wahrscheinlich der des GOMBERGSchen Triphenylmethyls. Bei Einw. von Silbernitrat oder -sulfat auf eine Lsg. des Tritolylmethylchlorids in Aceton findet doppelte Umsetzung unter Abscheidung von AgCl statt. Tritolylmethylsulfat ist das einzige der dargestellten Salze, das sich bei Ggw. von viel überschüssiger S. in W. löst. Diese Lsg. verhält sich wie die Lsg. eines anorganischen Salzes. Durch NaCl wird aus derselben unl. Tritolylmethylchlorid, scheinbar quantitativ, gefällt. Tritolylmethylchlorid wird durch konz. H_2SO_4 , wie NaCl, bei Zimmertemperatur entsprechend der Gleichung:



zers. Die Rk. ist umkehrbar. Mit viel überschüssigem A. reagiert Tritolylmethylchlorid unter B. von *Tritolylmethyläthyläther*, $(CH_3C_6H_4)_3COC_2H_5$, und HCl. Auch diese Rk. ist umkehrbar.

Der Ersatz einzelner Phenylgruppen durch H hat keinen großen Einfluß auf die Basizität der Verb.; denn auch Diphenylcarbinol und Benzylalkohol werden durch konz. wss. Lsgg. der SS. in das Chlorid, Bromid und Jodid umgewandelt. Beim Benzylalkohol ist zur Beschleunigung der Rk. gelindes Erwärmen erforderlich.

Von aliphatischen Alkoholen wurde zuerst tertiärer Butylalkohol untersucht. Dieser gibt mit konz. HCl in der Kälte quantitativ *tertiäres Butylchlorid*. Bei der Einw. von HBr u. HJ auf die aliphatischen Alkohole ist Erwärmen erforderlich. Es liefern deshalb nicht die ganz konz. wss. Lsgg., sondern die konstant sd. Gemische von S. und W. die besten Resultate. Destilliert man ein Gemisch aus 1 Mol. tertiärem Butylalkohol u. 2 Mol. der S., so erhält man *tertiäres Butylbromid*, bzw. *tertiäres Butyljodid*, in Ausbeuten von 91, bzw. 89% der Theorie. Sekundärer Butylalkohol gibt bei der Dest. mit 3 Mol. HBr 95% der berechneten Menge *sekundäres Butylbromid*. Dieses Resultat ist besonders bemerkenswert, weil, wie NORRIS u. GREEN (Amer. Chem. Journ. 26. 293; C. 1901. II. 1113) gezeigt haben, sekundärer Butylalkohol nicht in das Bromid übergeführt wird, wenn man in den sd., geschmolzenes $ZnCl_2$ enthaltenden A. HBr einleitet. Durch konz. wss. HCl wird sekundärer Butylalkohol nicht in das Chlorid übergeführt. Destilliert man dagegen den A. mit einem großen Überschuß des konstant sd. Gemisches aus HCl und W., so erhält man das Chlorid in einer Ausbeute von 50%, die auf 72% gesteigert werden kann, wenn man den aus dem wss. Teil des Destillates durch KOH abgeschiedenen A. in den Destillationskolben zurückbringt. Isopropylchlorid konnte auf diese Weise nicht erhalten werden, leicht und in guten Ausbeuten dagegen *Isopropylbromid* und *Isopropyljodid*.

Von primären Alkoholen wurden Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Isobutyl-, Isoamyl- und Allylalkohol untersucht. In allen Fällen wurde ein Gemisch des Alkohols mit HBr (D. 1,49) oder HJ (D. 1,70) langsam destilliert. Bei Anwendung von 3 Mol. S auf 1 Mol. des Alkohols wurden erhalten: *Methylbromid* (50%), *Methyljodid* (86%), *Äthylbromid* (86%), *Äthyljodid* (85%), *n-Propylbromid* (84%), *n-Propyljodid* (87%), *Isobutylbromid* (55%), *Isobutyljodid* (64%), *Isoamylbromid* (85%), *Isoamyljodid* (80%), *Allylbromid* (61%), *Allyljodid* (58%). Diese Methode zur Darst. von Alkylbromiden und -jodiden ist die beste und bequemste aller bisher bekannten Methoden. Die Ausbeuten sind fast quantitativ, wenn ein großer Säureüberschuß angewendet wird. Auch ein Säureverlust tritt nicht ein, da die S. von neuem verwendet werden kann, wenn man nach dem Überdestillieren des Bromids oder Jodids langsam destilliert, bis der Kp. des konstant sd. Gemisches aus S. und W. erreicht ist. Chloride primärer Alkohole konnten auf diese Weise nicht erhalten werden.

Aus den ermittelten Tatsachen läßt sich ein Schluß auf die *Basizität* der verschiedenen Klassen von *Alkoholen* ziehen. Primäre Alkohole können durch wss. HCl überhaupt nicht in die Chloride übergeführt werden, einige sekundäre Alkohole bei erhöhter Temperatur, während tertiäre Alkohole schon bei gewöhnlicher Temperatur mit wss. HCl reagieren. Die Temperatur, bei welcher die Glieder einer Reihe isomerer Alkohole mit HBr reagieren, variiert gleichfalls mit dem Typus des Alkohols. So reagiert z. B. Isobutylalkohol mit HBr bei 105°, sekundärer Butylalkohol bei 65° und tertiärer Butylalkohol bei 35°. Betreffs des Reaktionsverlaufes lassen sich aus den bisherigen Resultaten noch keine bestimmten Schlüsse ziehen. (Amer. Chem. Journ. 38. 627—42. Nov. 1907. Boston, Mass. SIMMONS Coll.)

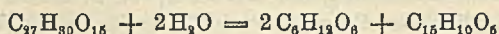
ALEXANDER.

Marcel Godchot, *Beitrag zur Kenntnis der Hydroanthracene und ihrer Derivate*. (Kurze Referate nach C. r. d. l'Acad. des sciences und Bull. Soc. Chim. de France; s. C. 1904. II. 1573; 1905. I. 679; 1906. I. 367; II. 248; 1907. I. 1422; II. 1171. 1172.) Nachzutragen ist folgendes. Die Lsgg. des *Octohydroanthracens* fluorescieren anfangs nicht, sondern erhalten diese Eigenschaft erst nach u. nach, anscheinend infolge einer teilweisen Oxydation des KW-stoffs. An der Luft färbt sich das Octohydroanthracen allmählich rosa. Pikrat, $2C_{14}H_{18} \cdot C_6H_5O_7N_3$, orangefarbene Nadeln, F. 80° unter Zers., ll. in Bzl., Aceton, Lg., wird durch W. in seine Komponenten zersetzt. — *Phenyl-γ-hexahydro-β-anthracen*, $C_{30}H_{30} = C_6H_{10} \left\langle \begin{array}{c} C(C_6H_5) \\ | \\ CH \end{array} \right\rangle C_6H_4$, aus Phenylmagnesiumbromid u. Hexahydroanthron, grünlichgelbes Öl, Kp_{15} . 235°, krystallisiert bei -20° noch nicht, ll. in Ä. u. Bzl.; die Lsgg. fluorescieren schön blau. — *Perhydroanthracen*, $C_{14}H_{24}$, Kp. 270° ohne Zers., ziemlich leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. (Ann. Chim. et Phys. [8] 12. 468—533. Dez. 1907.)

DÜSTERBEHN.

O. A. Oesterle u. Ed. Tisza, *Zur Kenntnis des Morindins*. (Vgl. Arch. der Pharm. 245. 287; C. 1907. II. 824.) Das durch Extraktion der grob zerkleinerten Wurzelrinde von *Morinda citrifolia* mittels sd. 90%ig. A. gewonnene Roh-Morindin wurde durch Krystallisation, anfangs aus 50%ig., später aus 70%ig. A. gereinigt. Hellgelbe, außerordentlich voluminöse, schwach bitter schmeckende Nadeln, F. 245° unter vorherigem (235°) Sublimieren, unl. in Ä., Chlf., Bzl., PAe., sl. in Aceton, Eg., Essigsäureanhydrid, Xylol u. Pyridin, weniger leicht in verd. A., noch weniger in absol. A., l. in konz. H_2SO_4 mit purpuroter, in HCl mit gelber, in HNO_3 mit dunkelbrauner Farbe, unl. in verd. SS., sl. in Alkalien mit roter Farbe. In der wss. und alkoh. Lsg. erzeugen Erdalkalien, Bleiessig und Aluminiumsalze einen roten, lackartigen Nd., $FeCl_3$ eine dunkelbraune Färbung. Ammoniakalische Silber-

lsg. und FEHLINGSche Lsg. werden durch Morindin nicht reduziert. Morindin ist etwas hygroskopisch, enthält aber kein Krystallwasser. Die Zus. des Morindins entspricht der Formel $C_{27}H_{30}O_{15}$. Emulsin, Hefe, W. von 100° unter Druck und Alkalicarbonate wirken auf das Morindin nicht ein, ebenso ist letzteres gegen elektrolytische Reduktion beständig, dagegen wird es durch längeres Kochen mit Alkalilaugen zers., durch konz., k. H_2SO_4 langsam, durch verd. Mineralsäuren und Essigsäure in sd. alkoh. Lsg. rasch im Sinne der Gleichung:



in Morindon und Zucker gespalten.

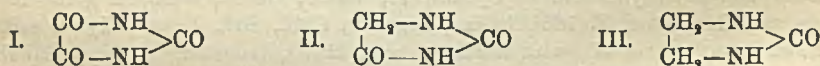
Nonacetylmorindin, $C_{27}H_{31}O_{15}(COCH_3)_9$, durch Kochen der konz. Morindin-Pyridinlsg. mit Essigsäureanhydrid während einiger Minuten, kurze, dicke, hellcitronengelbe Nadeln aus verd. Essigsäure, orangegelbe Nadeln aus einem Gemisch von Pyridin und W., F. 236° , ll. in A., Aceton, Chlf., Bzl., Essigester, Eg. und Pyridin, weniger leicht in Holzgeist, unl. in Ä. u. PAe., zerfällt bei der Verseifung in Morindon, Zucker und Essigsäure. — *Morindinbenzoat*, $C_{27}H_{31}O_{15}(COC_6H_5)_9$, aus Morindin und Benzoylchlorid in Pyridinlsg., kurze, derbe, schwach gelbgefärbte Nadeln aus Essigester, F. 186° , ll. in Essigester, Chlf., Bzl., Toluol, Xylol, swl. in Ä., A. u. PAe., unl. in W., wird durch k. konz. H_2SO_4 langsam, durch sd. Alkalien und verd. SS. rasch gespalten.

Der durch die Hydrolyse des Morindins u. seiner Derivate neben dem Morindon entstehende Zucker reduzierte ammoniakalische Silberlsg. und FEHLINGSche Lsg., war nicht vergärbbar, zeigte bei 20° das $[\alpha]_D = -2,18^{\circ}$ (D. der wss. Lsg. 1,019), gab weder die Furfurol-, noch die Phloroglucinrk., bildete ein Osazon vom F. 197° und ein α -Benzylphenylhydrazon vom F. $140-141^{\circ}$. — Der andere Spaltling des Morindins, das *Morindon*, krystallisiert aus 70%ig. A. in Form eines rotbraunen, metallisch bronzeeähnlich glänzenden Krystallpulvers, aus Toluol in kurzen, derben, zinnoberroten Nadeln, durch Sublimation erhält man es in langen, orangerothen Nadeln, F. 272° , ll. in A., Ä., Holzgeist, Essigester, Bzl., Xylol, Pyridin und Eg., unl. in PAe. u. W., wird durch $FeCl_3$ grünschwarz gefärbt, l. in Alkalien u. konz. H_2SO_4 mit blauvioletter Farbe. Die alkal. Lsg. wird auf Zusatz von K_2CO_3 rötlich und verblaßt langsam. Aus der ammoniakalischen Lsg. scheiden sich allmählich blauviolette Flocken aus; auf Zusatz von Barytwasser fällt das Ba-Salz als flockiger, kobaltblauer Nd., auf Zusatz von Alaunlsg. ein roter Lack aus. Schm. KOH überführt das Morindon in einen den Nigrinen analogen Körper, woraus gefolgert werden könnte, daß von den 3 Hydroxylgruppen des Morindins 2 sich in der Alizarinstellung befinden. Aus der von TSCHIRCH ausgeführten spektroskopischen Unters. des Morindons in ammoniakalischer, alkoh. und konz.-schwefelsaurer Lsg. ergab sich die Nichtidentität des Morindons mit dem Alizarin; Morindon zeigte sowohl in ammoniakalischer, wie auch in konz.-schwefelsaurer Lsg. 3 charakteristische Bänder. — *Triacetylmorindon*, citronengelbe Nadeln aus Eg., F. 222° , ll. in A., Ä., Bzl., Chlf., Xylol und Eg., unl. in PAe. u. W. — *Morindontrimethyläther*, $C_{15}H_7O_4(OCH_3)_3$, aus Morindon, Alkali u. Dimethylsulfat, goldgelbes Krystallpulver aus Essigester, F. 229° , ll. in Ä., A., Aceton, Chlf., Essigester, Bzl., Xylol, Eg., swl. in PAe., swl. in h. W., unl. in k. W. Zum Schluß berichten Vff. über das Färbevermögen des Morindons.

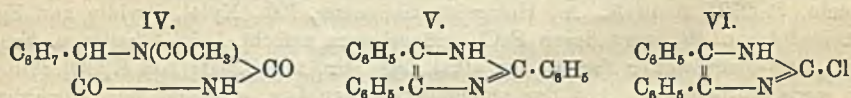
Die Frage, in welcher Weise der Zuckerrest im Morindin gebunden ist, kann mit Sicherheit noch nicht entschieden werden, daher sind für das Morindin die beiden Formeln $C_{15}H_7O_4(OH)[OC_6H_7O(OH)_4]_2$ und $C_{15}H_7O_4(OH)_2 \cdot OC_{12}H_{14}O_8(OH)_7$ in Betracht zu ziehen. Die Verss., die Anzahl der freien Phenolhydroxyle zu ermitteln, verliefen resultatlos. Für die Annahme, daß im Morindin 2 freie Phenolhydroxyle enthalten sind, und daß der Zuckerrest als Hexobiose mit dem dritten

Hydroxyl verbunden ist, spricht die Tatsache, daß Morindin Beizen anfärbt. (Arch. der Pharm. 245. 534—53. 23/11. 1907. Bern. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERB.

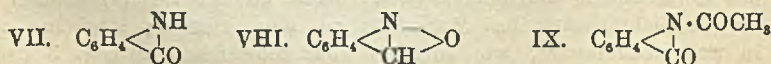
Heinrich Biltz, *Zur Kenntnis der Glyoxalone (nach Versuchen von P. Horrmann)*. Die *Glyoxalone (Imidazolone)* stellt man am besten nach dem Verf. von BILTZ u. STELLBAUM (LIEBIGS Ann. 339. 264; C. 1905. II. 46) durch Kochen von α -Oxyketonen (Benzoinen, Ketolen) mit Harnstoff, bezw. dessen Alkylderivaten in Eg. dar. — Beim Studium der Frage, wie weit diese Basen *acetylierbar* sind, zeigte es sich, daß ganz allgemein eine zwischen zwei Carbonylen stehende *Imidgruppe* in ihrer basischen Natur so weit geschwächt ist, daß sie entweder überhaupt nicht mehr acetylierbar ist, oder das sich bildende Acetylderivat doch leicht wieder gespalten wird. Ganz ähnliche Erfahrungen sind von FRANCHIMONT und KLOBBIE (Rec. trav. chim. Pays-Bas 7. 236; 8. 307) auch in bezug auf die *Nitrierung* am Stickstoff gemacht worden: *Parabansäure* (I.) liefert weder ein Acetylderivat, noch ein Nitrimin, *Hydantoin* (II.) ein Mononitroprod. und ein beständiges Monoacetylderivat, während das Diacetylprod. schon durch W. verseift wird; *Äthylurein* (III.)



bildet ein Dinitroprod.; dem *Acetylderivat des Styrylhydantoins* muß an Stelle der von PINNER u. SPILKER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 22. 691) angenommenen die Formel IV. zukommen. Ganz allgemein lassen sich bei den Glyoxalonen sämtliche H-Atome der vorhandenen Imidgruppen durch Acetyl ersetzen; die Beobachtung, daß *Triphenylglyoxalin* (V.) nicht acetylierbar ist, dürfte nicht allein auf die negative Natur der Phenylreste, sondern auch auf *sterische Hinderungen*, wie sie auch bei den Diureinen (vgl. das folgende Ref.) zutage treten, zurückzuführen sein, denn das analoge *Diphenyl- μ -chlorglyoxalin* (VI.) ist nach BILTZ und EDLEFSEN (Ber. Dtsch.



Chem. Ges. 40. 2632; C. 1907. II. 339) acetylierbar. — Die schwere Acetylierbarkeit des *Anthranils* wird bei Annahme der Formel VII. durch die Nachbarstellung einer Carbonyl- u. einer Phenylgruppe zum Imidrest genügend erklärt, zumal sich auch die ähnlich konstituierten Verbb. Isatin und Indigo nur schwer acetylieren lassen; die Formel VIII., welche bei der Entstehung des *N-Acetylanthranils* (IX.)



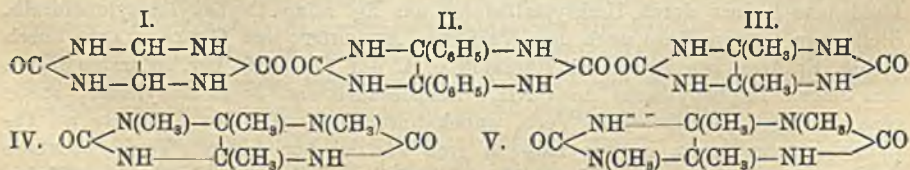
das Eintreten einer Umlagerung erforderlich machen würde, ist für die Anhydro-aminobenzoesäure deshalb wenig wahrscheinlich.

α,β -*Dimethylglyoxalon* $\text{C}_6\text{H}_8\text{ON}_2$, wird durch 2-stdg. Kochen von *Dimethylketol*, $\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$, mit *Harnstoff* in wasserfreier Essigsäure erhalten; Krystalle aus A., die sich bei etwa 290° bräunen, oberhalb 300° ein Sublimat bilden u. sich bei etwa 354—355° unter Aufschäumen völlig zers.; ll. in W., Anilin, Amylalkohol, Eg.; wl. in A., unl. in Chlf., Bzl., Ä.; ist mit dem von KÜNNE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28. 2040) aus Aminomethyläthylketon u. Cyansäure erhaltenen Prod., dem die gleiche Formel zugeschrieben wird, nicht identisch. — Liefert bei 4-stdg. Kochen mit Acetanhydrid + Na-Acetat das *N,N'*-*Diacetylderivat*, $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{ON}_2(\text{COCH}_3)_2$; Nadeln aus A., die sich zu Gittern zusammenlagern; F. 117—118°; wl. in Lg., fast

unl. in W. — Mit *Mono-* oder *symm. Dimethylharnstoff* ließ sich Dimethylketol nicht kondensieren. — α, β -*Diphenyl-N-methylglyoxalon*, $C_{18}H_{14}ON_2$, durch 3-stdg. Kochen von *Benzoin* mit *Methylharnstoff* in Eg. dargestellt; Krystalle aus A.; F. 274 bis 275°, bezw. am kurzen Thermometer 289—290°; ll. in Eg., swl. in W., Ä., Lg., Chlf.; 100 Tle. sd. A. nehmen 1,4 Tle. Base auf; die alkoh. Lsg. fluoresciert blau. Das *Monoacetylderivat*, $C_{19}H_{16}O_2N_2$, entsteht nur bei 5-stdg. Kochen mit Acetanhydrid unter Zusatz von Na-Acetat; Nadelchen aus Essigsäureanhydrid; F. 134°; ll. in Bzl., all. in Essigester, Lg., schwerer in A., Ä. — α, β -*Diphenyl-N,N'-dimethylglyoxalon*, $C_{17}H_{16}ON_2$, aus *Benzoin*, *symm. Dimethylharnstoff* und Eg. durch 4-stdg. Erhitzen auf 140—150° dargestellt; derbe Nadeln aus A., flache, dachartig zugespitzte Prismen aus Eg. + etwas W.; F. 185°; unl. in W., Lg., wl. in sd. Äther, ll. in Chlf., Eg., A.; blieb bei 5-stdg. Erhitzen mit Acetanhydrid + Na-Acetat unverändert. — *Benzoin* und *asymm. Dimethylharnstoff* reagieren bei 5-stdg. Kochen mit Eg. in der Weise aufeinander, daß unter Eliminierung der Methylgruppen α, β -*Diphenylglyoxalon*, $C_{16}H_{14}ON_2$, entsteht, welches durch den F. 324° u. die blaue Fluorescenz der alkoh. Lsg. charakterisiert ist. Die Angabe von ANSCHÜTZ und SCHWICKERATH (LIEBIGS Ann. 284. 22), daß die Lsg. dieser Base in konz. H_2SO_4 kirschrot gefärbt sei, trifft für die völlig reine Substanz nicht zu, vielmehr gibt diese eine farblose, nach Zusatz von HNO_3 gelb werdende Lsg. in Vitriol. In k. $\frac{1}{1}$ -n. NaOH ist das Diphenylglyoxalon kaum l., auch von der h. Lauge wird es nur schwer aufgenommen; dagegen löst es sich reichlich und mit tief gelber Farbe in sd., NaOH enthaltendem A. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4799—4806. 7/12. [14/11.] 1907. Kiel. Chem. Univ.-Lab.)

STELZNER.

Heinrich Biltz, *Zur Kenntnis der Diureine*. (Zum Teil nach Versuchen von P. Horrmann.) Bei der Einw. von 2 Mol. *Harnstoff* auf 1 Mol. *Diketon* bilden sich hochschm., wl. und wenig reaktionsfähige Verb., deren einfachsten Vertreter, das *Acetylendiurein* (I), SCHIFF 1877 aus Glyoxal und Harnstoff erhalten hat. Im Anschluß an die im voranstehenden Ref. beschriebenen Verss. haben Vf. auch diese *Doppelglyoxalone* hinsichtlich ihres Verhaltens bei der *Acetylierung* untersucht; hierbei trat ebenfalls wieder die Analogie mit dem Verlauf der *Nitrirung* (*Nitriminbildung*) zutage: *Diphenylacetylendiurein* (II.) (ANGELI, Gaz. chim. ital. 19. 563) liefert mit Acetanhydrid + Na-Acetat bei 180° nur ein Diacetylderivat, während es bei noch höherer Temperatur unter B. von Diphenylglyoxalon zers. wird; aus dem Acetylendiurein konnte dagegen eine Tetraacetylverb. gewonnen werden. *Dimethylacetylendiurein* (III.) bildet — wofür eine Erklärung noch fehlt — überhaupt kein Acetylprod., *Dimethylacetylen-N,N-dimethylurein* (IV. oder V.) gab nur ein Monoacetat; in keinem Falle gelang — vermutlich infolge *sterischer Hinderungen* — die Einführung von mehr als 2 Acetylresten, die immer in denselben Kern eintreten dürften, wie dies FRANCHIMONT und KLOBBIE auch für die Nitrogruppen wahrscheinlich gemacht haben.



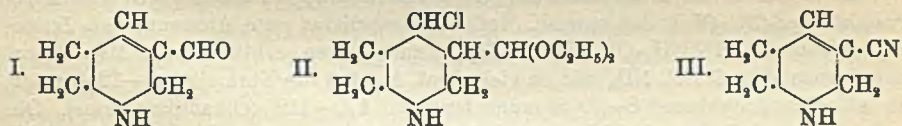
Acetylendiurein (I.) erhält man durch mehrtägiges Stehenlassen einer mit fünf Tropfen konz. HCl versetzten wss. Lsg. von *Glyoxal* u. *Harnstoff* zu 62% der angewandten Diketonmenge; versucht man, letzteres durch die billigere *Disulfitverb.* zu ersetzen, so wird die Ausbeute geringer. Bei der Darst. aus *Trichlormilchsäure*,

Harnstoff und W. hat Vf. die von PINNER erwähnte hohe Ausbeute niemals erreicht; am besten (2,8 g aus 20 g S. und 12 g Harnstoff) war das Ergebnis bei 12-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade; als Nebenprod. traten größere Mengen *Dichlorvinylharnstoff* und Salmiak auf. Das Acetylendiurein krystallisiert aus W. (Löslichkeit bei 100° 1,5, bei 17° nur 0,1 : 100 g Lsg.) in rhombischen Doppelkeilen oder kurzen Prismen, bei langsamer Ausscheidung in Spießen; aus alkal. Lsgg. erhält man bei rascher Krystallisation 6-seitige Tafeln, sonst kurze, derbe u. flächenreiche Formen; ein bestimmter F. ist bis zu 400° nicht zu beobachten: bei 280 bis 290° tritt Bräunung, bei 300° stärkere Zers. unter B. eines Destillats aus später erstarrenden Tropfen ein; in A. und Eg. ist Acetylendiurein unl.; mit konz. H₂SO₄ gibt es (wie seine Analogen) eine farblose Lsg., die sich auch auf Zusatz eines Tropfens konz. HNO₃ nicht färbt. — Bei 4-stdg. Erhitzen mit Acetanhydrid + Na-Acetat entsteht das *Tetraacetylderivat*, C₁₁H₁₄O₆N₄; Nadeln aus A.; F. 236—238°; ll. in Chlf., Essigester, schwerer in Eg., A., Bzl., kaum l. in W., Lg.; wird von alkoh. KOH zu Acetylendiurein verseift. — *Dimethylacetylendiurein* (III.) entsteht aus *Diacetyl* und Harnstoff in wss. Lsg. mit guter Ausbeute; häufig elliptisch umgrenzte, zuweilen sternförmig gruppierte Blättchen aus viel W., 6-seitige Täfelchen aus verd. NaOH; bräunt sich bei 325°, schäumt bei 350—355° auf; wurde weder bei 15-stdg. Kochen mit Acetanhydrid, noch beim Erhitzen unter Zusatz von Na-Acetat auf 190° im Rohr verändert, oberhalb 200° dagegen vollständig zerstört. — *Dimethylacetylen-N,N-dimethylidiurein* (IV. oder V.) aus *Monomethylharnstoff* u. *Diacetyl* in W. bei Ggw. von etwas HCl; spröde, meißelförmig zugespitzte Prismen, bezw. bei raschem Abkühlen oft sternförmig vereinigte Nadelchen aus A., die sich bei 290° bräunen und bei 305—306° (aus Acetanhydrid umgel. Präparate erst bei etwa 345°) aufschäumen. — Bei 6-stdg. Kochen mit Acetanhydrid bildete sich ein *Monoacetylderivat*, C₁₀H₁₆O₃N₄; Kryställchen aus Aceton + wenig Ä.; F. 174 bis 175°; sll. in Eg., ll. in A., Aceton, W., wl. in Ä. — Das aus *symm. Dimethylharnstoff* und *Diacetyl* durch mehrwöchiges Stehen in wss. Lsg. gewonnene *Dimethylacetylen-N,N-tetramethylidiurein* gab auf die Formel C₁₀H₁₈O₃N₄ nicht völlig stimmende Zahlen. Kryställchen aus etwa 4 Tln. Aceton, die bei 165° aufschäumen, sich aber schon bei längerem Erhitzen auf nur 100—110°, sowie beim Versetzen der Lsgg. mit etwas S. zers.; ll. in W., Eg., zl. in Chlf., Essigester, A.; kaum l. in Bzl., Ä., Lg. — *Diphenylacetylendiurein* (II.) stellt man am besten nach ANGELI durch 15 Min. langes Erhitzen von *Benzil* mit Harnstoff auf 120°, Auskochen des Prod. mit W. (wobei etwas Biuret, Cyanursäure, cyanursäures Biuret (?), sowie ein aus W. in Krystallen vom F. 127—128° ausfallender Körper in Lsg. gehen), u. Behandeln des getrockneten Rückstandes mit sd. Bzl. dar. Die Bzl.-Lsg. gab beim Einengen Krystalle von *Triphenylglyoxalin*, C₃₁H₁₈N₂ (F. 275—276°), das sich aus Benzil, Benzaldehyd u. NH₃ gebildet hatte; als die Benzolmutterlauge mit A. verkocht wurde, resultierte *Triphenyloxazol*, C₃₁H₁₅ON (F. 115°), das auf diesem Wege vom Glyoxalinderivat fast quantitativ getrennt werden kann. Das auch in Bzl. Unlösliche liefertere fast umkrystallisieren aus Eg. reines Diphenylacetylendiurein. Stellt man letztere Base nach dem Verf. von ANSCHÜTZ und GELDERMANN durch 5-stdg. Erhitzen von Benzil mit Harnstoff u. A. auf 170—180° her, so treten neben den obigen Triphenylbasen noch NH₃, Benzoesäure und deren Äthylester, sowie eine aus Lg. krystallisierende Verb. unbekannter Art auf. Die Ausbeute an Diphenylacetylendiurein ist nur halb so groß wie bei dem ersteren Verf.; ebenfalls geringer ist sie, wenn man Harnstoff und Benzil 6—8 Stdn. in Eg. kocht. Diphenylacetylendiurein ist in sd. A. wl., in W. und zahlreichen organischen Solvenzien unl.; aus Eg. erhält man es in rechteckigen Tafeln oder Nadeln, bei raschem Erkalten übersättigter Lsgg. in zu Büscheln vereinigten Fasern, die sich bei 360° nach $\frac{1}{2}$ —1 Min. zers. — Durch 4-stdg. Erhitzen mit Acetanhydrid + Na-Acetat auf

140° ergab sich ein *Diacetyl*derivat, $C_{20}H_{18}O_4N_4$; dachförmig endigende Prismen aus A., breite Prismen oder Blättchen aus Eg.; F. 299—301°; wird durch alkoh. NaOH leicht verseift. — Als bei dem Vers., die Acetylierung noch weiter zu treiben, die Temperatur auf mehr als 200° gesteigert wurde, ließen sich aus der stark zers. M. nur noch kleine Mengen *Diphenylglyoxalon* (vgl. das voranstehende Ref.) isolieren. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4806—16. 7/12. [14/11.] 1907. Kiel. Chem. Univ.-Lab.)
STELZNER.

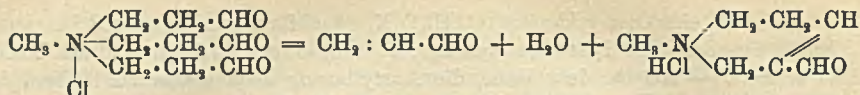
A. Wohl, *Zur Kenntnis der Aminoacetale und Aminoaldehyde*. (Vgl. die folgenden Referate.) Aus *Iminodipropionacetal*, $HN[CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2]$, erhält man nach wesentlich derselben Arbeitsmethode, die bei den äthylirten Verbb. zur Anwendung kam (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 4154; C. 1906. I. 446), das salzsaure Salz des *Tetrahydropyridinaldehyds*-(3) (I.). Der freie Aldehyd läßt sich hieraus nicht durch K_2CO_3 und Ä. gewinnen, wohl aber durch Diäthylamin (BREUER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 2193); derselbe ist polymolekular und amorph. Sehr beständig und leicht krystallisierbar sind der am *N* benzoyleierte u. nitrobenzoyleierte freie Aldehyd, deren basische Eigenschaften so weit abgeschwächt sind, daß sie sich aus verd. Säurelsgg. frei und nicht als Salze abscheiden. — Durch Reduktion des *Tetrahydro-4-chlorpyridinaldehydacetals*-(3) (II.) gelangt man zum *Acetal* des *Piperidinaldehyds*; der *Aldehyd* selbst besitzt bimolekulare Form. — Es gelang nicht, im Chloracetal oder seinem Benzoylederivat mittels KCN oder Natriummalonester etc. das Cl durch eine C-Bindung zu ersetzen, da stets HCl-Abspaltung eintritt; auch Verss., Natriummalonester an die Doppelbindung des sehr beständigen Benzoylealdehyds anzulagern, waren erfolglos.

Dagegen gelingt die Anlagerung bei dem vom Tetrahydropyridinaldehyd abgeleiteten, ungesättigten *Nitril* (III.); das Rk.-Prod. verliert beim Verseifen mit



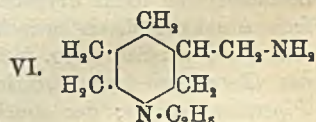
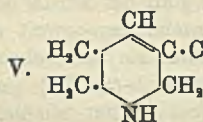
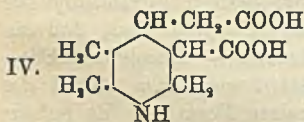
wenig Baryt zunächst eine Carboxylgruppe. Je nach der weiteren Behandlung erhält man dann Nitrilsäure, Säureamidcarbonsäure oder zwei Dicarbonsäuren (IV.). Zus., Eigenschaften und Abbau der letzteren zum γ -Methylpyridin zeigen, daß in ihnen die beiden inaktiven Formen der *rac. Cincholoiponsäure* vorliegen; es ist also ein Piperidinderivat, das als Prod. der oxydativen Spaltung dem Loiponrest des Chinins zugehört, wenn auch zunächst in inaktiver Form, erhalten worden. Durch die feststehende Struktur der Cincholoiponsäure wird auch in den Tetrahydropyridinaldehydderivaten die Lage der Doppelbindung außer Zweifel gesetzt. — In gleicher Weise gelangt man vom *N-methylierten Iminodipropionacetal* zum *methylierten Tetrahydropyridinaldehyd*. Die diesem Aldehyd entsprechende *N-methylierte* Δ^3 -*Tetrahydropyridincarbonsäure*-(3) erwies sich als identisch mit dem von JAHNS entdeckten *Arecaidin*, einem Alkaloid der Betelnuß. Die auf Reduktion der β -Pyridincarbonsäure beruhende bisherige Synthese dieser Substanz läßt die Lage der doppelten Bindung ungewiß; letztere ist nunmehr gemäß Formel V. festgelegt.

Die bei Einw. von Chlorpropionacetal auf NH_3 neben der primären u. sekundären Base entstehende *tertiäre Acetalbase*, $N[CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2]$, gibt durch Addition von CH_3J ein krystallisiertes *Methylammoniumjodid*, das durch $AgCl$ in das entsprechende *Chlorid* übergeht. Die Spaltung des letzteren mit HCl verläuft unter Verseifung der drei Acetalgruppen u. Abspaltung von Acrolein in folgender Weise:



Das entstehende salzsaure Salz des Methyltetrahydropyridinaldehyds erhält man, wie erwähnt, auch durch Verseifung der Methylodiacetalbase, $\text{H}_3\text{C} \cdot \text{N}[\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2]_2$. Der daraus dargestellte freie *Arecainaldehyd* ist, wie die entsprechende Äthylverb. monomolekular. Es lassen sich also bei tertiärem N Aminoaldehyde in freier Form und monomolekular erhalten; die Beständigkeit ist um so größer, je schwächer basisch die tertiäre Aminogruppe ist. Ist am basischen N beweglicher H, so findet, event. unter Wasserabspaltung, intermolekulare Addition dieses H-Atoms an die Aldehydgruppe statt.

Durch Reduktion des *N-Äthyltetrahydropyridinaldoxims* entsteht unter gleichzeitiger H-Anlagerung an die Oximgruppe und an die Doppelbindung *ω-Pipecolinamin* (VI). — Das N-arylierte Aminoacetal, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, aus CH_2Cl .



$\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ und Natriumanilin, liefert bei der hydrolytischen Spaltung nicht Indol, sondern ein polymeres Anhydroprod. des Phenylaminoacetaldehyds. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4679—84. 7/12. [11/11.] 1907. Danzig. Organ.-Chem. Lab. d. Techn. Hochsch.) JOST.

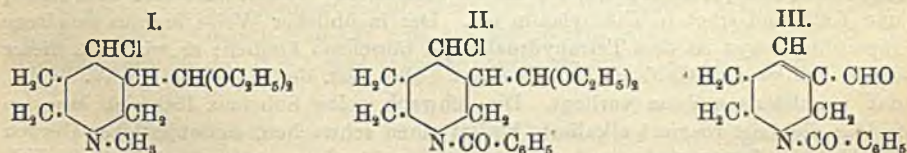
A. Wohl u. M. S. Losanitsch, *Über Tetrahydropyridinaldehyd-(3) und Piperidinaldehyd-(3)*. (Vgl. das vorsteh. Ref.) Um möglichst gute Ausbeuten an *Iminodipropionacetal*, $\text{HN}[\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2]_2$, zu erhalten, erhitzt man 1 Mol. Chlorpropionacetal u. 6 Mol. NH_3 mit so viel absol. A., daß die Normalität 9—12 beträgt, im eisernen Autoklaven 8—10 Stunden lang auf 110—112° (Ölbadtemperatur). Die weitere Verarbeitung geschieht nach Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 4154; C. 1906. I. 446. Bei der fraktionierten Dest. des Gemenges der drei Acetalbasen fängt man die erste Rohfraktion auf bis Kp_{12-15} , ca. 145°, die zweite im hohen Vakuum bis $\text{Kp}_{0.1-0.8}$, 110°, die dritte darüber. 250 g Chloracetal geben etwa 100 g Fraktion I, 70 g II und 15 g III. Die beträchtlichen Mengen primärer Acetalbase kann man durch 8—10-stdg. Erhitzen auf 110—115° mit Chlorpropionacetal auf sekundäre u. tertiäre verarbeiten. Die sekundäre Base ist eine farblose, blauviolett fluorescierende Fl., die mit der Zeit schwach gelblich wird. Etwa auftretende gelbe oder rote Farbe läßt sich nur durch erneute Behandlung mit Alkali beseitigen. — Die *tertiäre Base*, $\text{N}[\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2]_3$, bildet ein citronengelbes, dickfl. Öl; Kp_{11} , 209—210° (Bad 230°), $\text{Kp}_{0.06}$, 127—128° (Bad 160—190°); schwimmt auf W., ohne sich merklich darin zu lösen; mischbar mit den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

A⁹. *Tetrahydropyridinaldehyd-(3)*, $\text{C}_6\text{H}_9\text{ON}$ (Formel I, S. 375). Man läßt in gut gekühlte, konz. HCl (doppelt soviel wie zur Salzbildung nötig) sekundäre Base langsam eintropfen, bringt das ausgeschiedene Salz durch gelindes Erwärmen in Lsg. u. dampft im Vakuum ein. Der salzsaure Aldehyd bildet Nadeln aus h. absol. A. oder viel sd. Aceton + sehr wenig W. (100 ccm + 1 ccm). F. 144—145° (korr.) unter Zers.; sl. in k. W. u. h. A., viel weniger in k. A.; unl. in Ä. u. trockenem Aceton. — Das Chlorhydrat des *Oxims*, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{ON}_2$, krystallisiert aus verd. A. (1:1); zers. sich, langsam erhitzt, bei 252° (korr.); ll. in k. W. und h. verd. A.; unl. in absol. A. und Ä. Man erhält aus ihm das freie Oxim durch Einw. von K_2CO_3 auf

die k., konz. wss. Lsg. Farblose, zu Rosetten vereinigte Krystalle aus h. Bzl.; aus W. umkrystallisiert, erweicht es bei langsamem Erhitzen bei 142°; F. 144,5—145,5° (korr.). — Zur Darst. des freien Tetrahydropyridinaldehyds trägt man den salzsauren Aldehyd portionsweise in abgekühltes Diäthylamin ein, verrührt, saugt vom Diäthylaminchlorhydrat ab, wäscht mit Diäthylamin nach und dampft das Filtrat im Vakuum bei 25—30° ein. Die Reinigung geschieht durch wiederholtes Ausfällen aus Chlf. durch Ä. Schwach gelbliche Substanz; l. in A. u. Methylalkohol; leichter noch in Chlf.; gibt, mit wenig W. übergossen, allmählich eine sirupöse Lsg., die stark alkalisch reagiert u. FEHLINGSche, sowie ammoniakalische Ag-Lsg. reduziert.

Diäthylacetal des 4-Chlorpiperidinaldehyds-(5), $C_{10}H_{20}O_2NCl$ (vgl. Formel II, S. 375). Man löst den rohen salzsauren Tetrahydropyridinaldehyd in w., absol. A., leitet HCl in die durch Kältemischung abgekühlte Lsg., läßt über Nacht stehen, entfernt einen Teil HCl durch Evakuieren, trägt portionsweise in eine abgekühlte, alkohol. Lsg. von Na-Äthylat ein, versetzt vorsichtig mit W. u. engt im Vakuum bei 40—50° ein. Das durch Ausäthern gewonnene Chloracetal ist ein wasserhelles Öl vom $K_{p_{0,15}}$ 74° (Bad 105°, Steighöhe 6 cm); mischt sich mit A., Ä., Bzl., Chlf., Aceton u. PAe.; wl. in W. Wird nach einigen Wochen gelb u. dickfl. u. spaltet HCl ab; in der Hitze wird die Abspaltung beträchtlich beschleunigt. Noch leichter, schon in salzsaurer Lsg., erfolgt dieser Zerfall, wenn an Stelle der Acetalgruppe die freie Aldehydgruppe tritt. Aus diesem Grunde erhält man durch die hydrolytische Spaltung des Chloracetals keinen Chloraldehyd, sondern das Hydrochlorat des Tetrahydropyridinaldehyds. Es scheint, daß die spontane HCl-Abspaltung bei den 4-Chlorderivaten dieser Körperklasse allgemein auftritt, wenn das 3-C-Atom eine reaktive Gruppe trägt. — Analog dem Äthylderivat entsteht das *Dimethylacetal*, $C_8H_{16}O_2NCl$; wasserhelles Öl; $K_{p_{0,15}}$ 68—69° (Bad 100°); l. in W. u. den organischen Lösungsmitteln. Spaltet beim Stehen HCl ab; durch Einw. von konz. HCl bildet sich gleichfalls der salzsaure Tetrahydropyridinaldehyd.

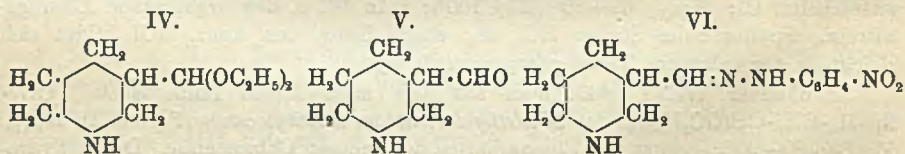
In üblicher Weise erhält man aus dem methylierten Iminodiacetal, $CH_2 \cdot N[CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2]_2$, das *N-Methylderivat des Diäthylacetals* (Formel I); $K_{p_{0,15}}$ 66° (Bad 80—90°); besitzt alle Eigenschaften der anderen Chloracetale. Durch hydrolytische Spaltung mit HCl entsteht das Hydrochlorat des Arecaidinaldehyds, das nach dem Umkrystallisieren aus 96%ig. A. bei 194—195° (korr.) schmilzt (Oxim-



chlorhydrat: F. 241° (korr.). — Das *N-Benzoylderivat des Diäthylacetals* (II) erhält man durch Einw. von Benzoylchlorid auf Chloracetal in überschüssiger, gekühlter Sodalg. Weiche, schwach gelbgefärbte M., die sich nicht umkrystallisieren läßt; F. unscharf 35—40°; unl. in W. u. PAe., sonst l. FEHLINGSche Lsg. wird schwach reduziert; spaltet beim Erhitzen für sich oder mit wasserfreiem NaJ HCl ab. — Durch Hydrolyse mit HCl entsteht *N-Benzoyl-Δ³-tetrahydropyridinaldehyd*-(5) (III). Am besten versetzt man zur Darst. desselben Iminodiacetal, $HN[CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2]_2$, mit Pyridin oder K_2CO_3 , tropft unter Kühlung Benzoylchlorid hinzu u. erwärmt mit HCl auf dem Wasserbade. Krystalle aus viel W. oder Lg.; F. 90,5—91,5°; ll. in A., Aceton, Bzl., Chlf.; wl. in k. Lg. und Ä.; noch weniger in W.; unl. in PAe. — In analoger Weise erhält man *N-m-nitrobenzoyltetrahydropyridinaldehyd*, $C_{13}H_{13}O_4N_2$. Farblose Prismen aus ziemlich viel sd. Aceton; sintert bei 160°, schm. bei 161—162° (korr.); unl. in k. W., Ä., PAe. und CCl_4 ; wl. in h. W.; leichter l.

in A., Aceton, Bzl., Chlf.; löst sich in starker HCl und fällt beim Verdünnen mit W. als Öl aus, das bald zu in Rosetten gruppierten Nadeln erstarrt. Läßt man die Verb. 48 Stdn. mit fl. HBr bei Zimmertemperatur im Rohr stehen, so ist das Reaktionsprod. Br-haltig; es zers. sich indessen schon beim Stehen im CaCl_2 -Exsiccator unter Abspaltung von HBr; mit w. W. wird m-Nitrobenzoylaldehyd regeneriert. — Der F. des *m*-Nitrobenzoesäureäthylesters wurde bei ganz langsamem Erhitzen zu 41° festgestellt (KOPP: 47° ; CHANCEL: 42°). — Durch Einw. von m-Nitrobenzoylchlorid auf Chlorpiperidinacetal erhält man einen Sirup, offenbar benzoilyliertes Acetal.

Das *Piperidindiäthylacetal*-(β) (IV), $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}$, entsteht, wenn man eine sd. Lsg. von Chlorpiperidinacetal in absol. A. mit Na reduziert, die abgekühlte Fl. mit W. versetzt, den A. im Vakuum abdampft und ausäthert. Wasserhelle Fl., $\text{Kp}_{0,15}$ 55° (Bad 80 – 85°), $\text{Kp}_{9,5}$ $104,5$ – 105° ; mischbar mit den gebräuchlichen Lösungsmitteln; zieht an der Luft CO_2 an; FEHLINGSche Lsg. wird erst nach der Hydrolyse mit HCl reduziert. — Durch diese Hydrolyse entsteht ein Sirup, aus dem jedoch das Chlorhydrat des *Piperidinaldehyds*-(β) (V) nicht im kristallisierten Zustande erhalten werden konnte. — $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{ON})_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$, Nadeln oder Rhomboeder aus verd. HCl im Vakuum; zers. sich, je nach Schnelligkeit des Erhitzens, zwischen 168 und 178° . Ist in W. und verd. HCl in der Wärme mehr l. als in der Kälte, scheidet sich jedoch beim Abkühlen der wss. Lsg. amorph aus; unl. in A., Ä., Aceton. — Das salzsaure *m*-Nitrophenylhydrazon des *Piperidinaldehyds*-(β), $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_4$ (VI), erhält man durch Einw. von salzsaurem m-Nitrophenylhydrazin auf das mit konz. HCl gespaltene Piperidinacetal; goldgelbe Kristalle aus A.; Zersetzungspunkt 232 – 233° (korr.) unter starkem Schäumen; l. in A. und W.; unl. in Ä. — Zur Darst. des



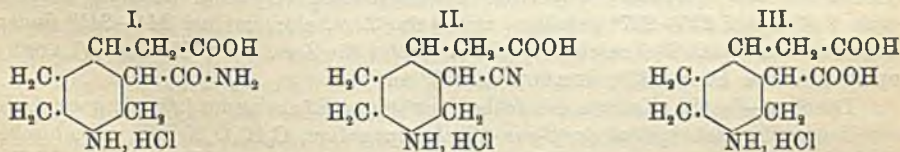
freien Piperidinaldehyds mischt man das Hydrolyseprod. des Acetals mit ausgeglühtem Sand, verdampft u. trocknet sorgfältig im Vakuumexsiccator über H_2SO_4 und Kalk und trägt in Diäthylamin ein. Der in üblicher Weise hieraus erhaltene Piperidinaldehyd ist dem Tetrahydroaldehyd täuschend ähnlich; er wird wie dieser durch Fällen aus Chlf. mit Ä. gereinigt. Die Best. des Mol.-Gew. in W. ergibt, daß bimolekulare Form vorliegt. Die schwach gelbe Substanz löst sich langsam in W.; die Lsg. reagiert alkalisch, besitzt einen schwachen, eigentümlichen Geruch u. reduziert FEHLINGSche und ammoniakalische Ag-Lsg.; beim Ansäuern mit HCl tritt Erwärmung ein. Die eingedampfte salzsaure Lsg. kristallisiert nicht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4685–98. 7/12. [11/11.] 1907. Danzig. Organ.-Chem. Lab. der Techn. Hochsch.) JOST.

A. Wohl und M. S. Losanitsch, *Synthese der racemischen Cincholoiponsäuren*. (Vgl. das Referat S. 375.) Die beim oxydativen Abbau des Chinins u. Cinchonins auftretenden Loiponderivate, welche sich vom Piperidin ableiten, haben sich bisher der Synthese nicht zugänglich erwiesen. Nun eröffnet die Kondensation des Iminodipropionaldehyds einen bequemen Weg zu einem 3-Piperidinaldehyd mit einer Doppelbindung, und zwar mit einer solchen Lage der letzteren, daß Additionen an dieselbe zu einer C-Bindung in 4, also zu 3,4-Piperidinderivaten, führen, wie sie nach SKRAUP und KÖNIGS in den SS. der Loiponreihe vorliegen. In der Tat gelangt man vom Δ^3 -Nitril-3 des Piperidins zu 2 stereoisomeren 4-Pipecolin-3- ω -di-

carbonsäuren, also zu den beiden möglichen inaktiven Formen der Cincholoiponsäure. — Das 4-Chlorpiperidin-3-nitrilchlorhydrat, $C_6H_9N_2Cl \cdot HCl$, entsteht, wenn man das salzsaure Oxim des β -Tetrahydropyridinaldehyds in gut gekühltes Thionylchlorid allmählich einträgt; die erst nach einiger Zeit beginnende Rk. verläuft unter starker Gasentw. Farblose Tafeln oder derbe Prismen aus W.; ändert die Farbe bei 188° , zers. sich bei 192 – 193° (korr.); ll. in W.; weniger in h., absol. A.; unl. in Ä., Aceton. — Durch Behandeln der mit Ä. überschichteten wss. Lsg. mit K_2CO_3 wird das Chlornitril in Freiheit gesetzt; es zerfällt jedoch beim Isolieren. — Versetzt man die konz., gekühlte Lsg. allmählich mit 40%ig. NaOH, so erhält man, da das im Kern befindliche Cl-Atom außerordentlich leicht abgespalten wird, Δ^3 -Tetrahydropyridinnitril(3), $C_6H_8N_2$. Farblose, beim Stehen gelb werdende Fl.; $K_{p_{0.3}}$ 48° , $K_{p_{12}}$ $107,5^\circ$ (korr.); mischbar mit W., A., Ä., Bzl.; nicht mit PAe. — $(C_6H_8N_2)_2 \cdot H_2PtCl_6$; lange, goldgelbe Nadeln; zers. sich bei langsamem Erhitzen, bei 268 – 209° (korr.); löst sich mehr in h. W. als in k.; wl. in verd. A.; unl. in absol. A. oder Aceton. — Dampf man Chlornitrilchlorhydrat auf dem Wasserbade mit konz. HCl ein, erwärmt mit überschüssigem $Ba(OH)_2$ und fällt dann das Ba mit etwas weniger als der berechneten Menge H_2SO_4 aus, so erhält man das salzsaure Salz der Tetrahydropyridincarbonsäure(3), $C_6H_9O_2N \cdot HCl$. Farblose Prismen oder Nadeln aus h. W.; löst sich in W. und verd. A. in der Hitze leichter als in der Kälte; unl. in absol. A., Ä., Aceton; färbt sich von 220° an; zers. sich, je nach der Art des Erhitzens, bei 309 – 314° (korr.). — $(C_6H_9O_2N)_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$, goldgelbe Nadeln aus W.; schm. unter Schäumen, je nach der Art des Erhitzens, zwischen 215 u. 224° (korr.). — $C_6H_9O_2N \cdot HCl \cdot AuCl_3$, citronengelbe Prismen oder zu Rosetten vereinigte Nadeln; zers. sich schon wenig bei 105 – 106° ; wird, langsam erhitzt, bei 185° dunkler; F. unter Zers. 190° (schnell erhitzt 196° [korr.]); l. in W., A., Ä.; unl. in Bzl. und absol. Ä.

Erhitzt man das Nitril mehrere Stunden auf dem Wasserbade mit alkoh. NaLsg. und Malonester, neutralisiert das abgekühlte Rk.-Prod. mit n. H_2SO_4 , macht mit verd. Sodalslg. schwach alkal., setzt W. zu und äthert aus, so erhält man beim Verdampfen des Ä. einen Rückstand (A), der, je nach der Behandlung mit konz. HCl oder mit mehr oder weniger Baryt, oder je nach der Dauer der Einw., Nitrilsäure, Säureamidcarbonsäure oder die zwei stereoisomeren Dicarbonsäuren liefert.

α -rac.-Piperidincarbonsäureamid(3)-essigsäure(4)-chlorhydrat, $C_8H_{14}O_4N_2 \cdot HCl$ (I). Durch $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen von (A) (aus $\frac{1}{4}$ Mol. Nitril) mit $\frac{3}{20}$ Mol. Baryt in W., Ausfällen des Ba mit H_2SO_4 und schwach Ansäuern mit HCl, Lange Nadeln oder



Prismen aus W. oder verd. A.; sintert bei langsamem Erhitzen bei 242° ; zers. sich bei 244 – 245° (korr.); schneller erhitzt, bei 251° ; löst sich mehr in w. als in k. W.; unl. in A., Ä., Aceton. Liefert bei der Hydrolyse mit HCl glatt α -Cincholoiponsäurechlorhydrat. — Das Chlorhydrat der α -rac.-Nitrilsäure, $C_8H_{12}O_4N_2 \cdot HCl$ (II), entsteht unter den gleichen Bedingungen wie die vorige Verb., wenn man 1– $1\frac{1}{2}$ Stdn. erhitzt. Lange, farblose Spicße aus schwacher HCl u. W.; färbt sich von 300° ab braun, zers. sich gegen 330° (korr.); sl. in w. W., weniger in k. W.; swl. in A. — Durch 4-stdg. Kochen mit rauchender HCl erhält man α -rac.-Cincholoiponsäurechlorhydrat, $C_8H_{16}O_4N \cdot HCl$ (III). Die gleiche S. entsteht fast ausschließlich bei 12-stdg. Erhitzen des obigen Rückstandes (A) mit Baryt. Farblose Tafeln

mit rauen Flächen oder Prismen aus HCl-haltigem W.; ändert sich, langsam erhitzt, bei 208°, erweicht bei 210° u. zers. sich unter Schäumen bei 212—213° (korr.); ll. in w., sowie in k. W.; wl. in k., absol. A., in sd. A. erst nach einiger Zeit. Die Lsgg. werden nach dem Eindunsten leicht sirupös u. erstarren dann krystallinisch. Bleibt bei 6-stdg. Erhitzen auf 170—180° mit 8 Tln. KOH und 1 Tl. W. unverändert. — $(C_8H_{13}O_4N)_2H_2PtCl_6 + 2H_2O$, orangefarbene Tafeln oder flache Prismen; zers. sich, bei raschem Erhitzen, zwischen 160 und 170°; in w. W. oder A. mehr l. als in k.; unl. in Ä.; das goldgelbe, entwässerte Salz sintert bei langsamem Erhitzen bei 205° und schäumt bei 210° (korr.) auf; rasch erhitzt, zers. es sich bei 215—217° (korr.). Bei 110° entweicht das W. vollständig. — *N-Nitroso- α -rac-cincholoiponsäure*, $C_8H_{13}O_5N_2$, durch Einw. von verd. HCl auf eine gekühlte Lsg. von α -Cincholoiponsäurechlorhydrat und überschüssigem Natriumnitrit. Fast farblose, zu Sternen gruppierte Prismen aus W. beim Eindunsten im Vakuum über H_2SO_4 ; sl. in h. W., A., Aceton; weniger in Ä., noch weniger in Bzl. oder Chlf.; unl. in PAe., Lg.; ändert sich, bei langsamem Erhitzen, bei 147°, sinkt bei 151° zusammen; F. unter Gasentw. 152—153° (korr.). Die Substanz gibt die LIEBERMANNsche Nitroso-reaktion wie die aktive Nitrososäure; durch längeres Erwärmen mit konz. HCl wird das α -Chlorhydrat regeneriert.

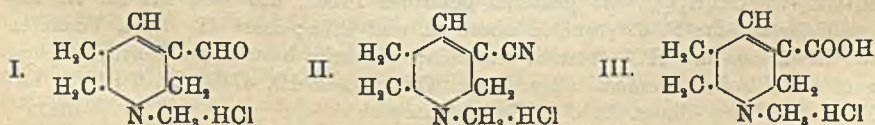
Die freie α -rac-Cincholoiponsäure, $C_8H_{13}O_4N$, gewinnt man aus dem Hydrochlorid durch Behandeln mit überschüssigem Silbercarbonat. Farblose, große Prismen mit 1 Mol. H_2O ; erweicht bei 144°, zers. sich bei 145°; sl. in W., weniger in 96%ig A.; unl. in absol. A., Ä., Aceton. Die getrocknete S. erweicht, bei langsamem Erhitzen bei 207° u. zers. sich bei 208—209° (korr.); das W. entweicht bei 110°, wird aber beim Stehen an der Luft innerhalb 24 Stdn. völlig wieder aufgenommen. — $C_8H_{13}O_4N \cdot HBr$, körnige Krystalle oder Prismen aus verd. HBr; erweicht bei 218° (bei langsamem Erhitzen bei 210°); F. 224—225° (korr.) unter Gasentw. Ein Gemisch von α - und β -Bromhydrat ändert sich vor 200°, zers. sich vor 210°. — Erhitzt man α -Säurechlorhydrat mit konz. H_2SO_4 2 $\frac{1}{2}$ —3 Stdn. lang auf 270—280°, verd. nach dem Erkalten mit W., übersättigt mit Alkali und destilliert mit Wasserdampf, so kann man aus dem mit HCl stark angesäuerten Destillat das Chloroplatinat des *p-Methylpyridins*, $(C_5H_7N)_2H_2PtCl_6$, fällen. Dasselbe bildet vier- oder sechseckige Tafeln oder derbe Prismen und ist identisch mit dem durch Abbau der rac- α -Cincholoiponsäure gewonnenen, was auch durch den krystallographisch-optischen Vergleich (v. WOLFF) nachgewiesen wurde. Beide Platinate, sowie ihre Mischprobe verhalten sich beim Erhitzen genau gleich. Innerhalb 5 Min. auf 230° gebracht, wobei die orangefarbenen Krystalle hellgelb werden, dann 2 Min. auf 235—237° gehalten, tritt keine Zers. ein; erst bei 244—245° findet Aufschäumen statt. Bei raschem Erhitzen erfolgt die Zers. bei 258° (korr.) (LADENBURG gibt den F. zu 231°, SKRAUP zu 237° an).

Durch 4—5-stdg. Kochen des früher erwähnten Rückstandes (A) mit konz. HCl erhält man das Chlorhydrat der β -rac-Cincholoiponsäure, $C_8H_{13}O_4N \cdot HCl$, rhombische (DIETRICH) Prismen aus verd. HCl; ändert sich bei langsamem Erhitzen, bei 217°, erweicht bei 221°, zers. sich bei 223—224° (korr.); schneller erhitzt, schäumt es bei 229° auf; sl. in W.; swl. in A.; unl. in Aceton, Ä.; wird bei längerem Aufbewahren trübe. Bleibt bei 4-stdg. Kochen mit konz. HCl oder Baryt unverändert; nach 15-stdg. Kochen mit Baryt hat sich zum Teil α -Säure gebildet. — Vollständiger erfolgt die Umwandlung in die α -Säure durch 6-stdg. Erhitzen mit KOH + W. auf 180—190°. Das Gemisch von α - u. β -Säurechlorhydrat zers. sich bei 200 bis 201°. — $(C_8H_{13}O_4N)_2H_2PtCl_6 + 2H_2O$, Tafeln oder Prismen; bei mäßigem Erhitzen ändert es sich bei 218° und zers. sich nach einiger Zeit bei dieser Temperatur; bei weiterem Erhitzen tritt die Zers. bei 225° (korr.) ein; sl. in h. W., etwas weniger in k.; wl. in absol. A. — Die analog der α -Säure erhaltene β -rac-Cincho-

loiponsäure bildet krystallwasserfreie Prismen; ändert sich bei schnellem Erhitzen bei 243°, zers. sich bei 248—249° (korr.); langsam erhitzt, findet Änderung statt vor 240°, Erweichen bei 240—241°, Zers. bei 242° (korr.); sl. in W., unl. in absol. A. — $C_8H_{13}O_4N \cdot HBr$, körnige Krystalle; ändert sich, langsam erhitzt, bei 210°, erweicht bei 221°, zers. sich bei 226° (korr.). Läßt sich, wie die α -Säure, zu γ -Methylpyridin abbauen. — *N-Nitroso- β -rac.cincholoiponsäure*, $C_8H_{13}O_5N_2$, entspricht in Darst. und Eigenschaften der α -Verb., ist aber aus W. besser umkrystallisierbar, da in der Kälte sehr viel weniger l. als in der Wärme; langsam erhitzt, ändert es sich bei 154°, erweicht bei 156° und schm. unter Aufschäumen bei 157—158° (korr.). Im Gegensatz zu der sehr beständigen α -Verb. wird es bereits durch einmaliges Eindampfen mit konz. HCl in die β -Säure übergeführt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4698—4711. 7/12. [11/11.] 1907. Danzig. Org.-Chem. Lab. d. Techn. Hochsch.)
JOST.

A. Wohl und A. Johnson, *Über Arecaidin und Arecolin*. (Vgl. das Referat S. 375.) Die Synthese des Arecaidins geht aus vom *Methylamino- β -dipropionaldehydtetraäthylacetal*, $H_3C \cdot N[CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2]$. Man erhält dasselbe, gleichzeitig mit der sekundären Base, durch Erhitzen von wasserfreiem Methylamin und β -Chlorpropionaldehydacetal in Bzl. im Autoklaven auf 125—135°. Bei 15 mm Druck geht bis 110° hauptsächlich sekundäre Base, von 140—160° tertiäre über. Die Ausbeute an letzterer beträgt aus 300 g Chlorpropionacetal ca. 210 g. Die tertiäre Base bildet ein fast farbloses, mit der Zeit gelb werdendes Öl von aminartigem Geruch; $Kp_{0,46}$. 112° (Bad 141°); mischbar mit A., Ä. und Aceton; fast unl. in W. Die Substanz reagiert stark alkal., löst sich aber in konz. HCl nur langsam unter Erwärmung. — Die sekundäre Base, das *Methylamino β -propionaldehyddiäthylacetal*, $CH_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2$, ist ein farbloses, bewegliches, stark alkalisch reagierendes Öl, das aminartig riecht; sl. in den organischen Lösungsmitteln, auch in W. (im Gegensatz zur tertiären Base). Eine längere Zeit aufbewahrte Probe trübte sich und erstarrte.

Läßt man zu abgekühlter, konz. HCl tertiäre Base langsam zulaufen, so erhält man nach $1\frac{1}{2}$ -stünd. Stehen beim Einengen auf dem Wasserbade *N-Methyl- Δ^3 -tetrahydropyridinaldehyd-(β)-chlorhydrat*, $C_7H_{11}ON \cdot HCl$ (I.); weiße Krystalle aus w., verd. A.; F. 194,5° (korr.); ll. in W. unter starker Abkühlung, schwerer in h., verd. A.; wl. in absol. A.; unl. in Ä., Bzl. u. Aceton. Die Substanz reduziert FEHLINGSche und ammoniakalische Ag-Lsg.; gibt mit Phenol oder β -Naphthol und konz. H_2SO_4 rotbraune Färbungen. — Durch Einw. von Hydroxylaminchlorhydrat in W. entsteht *N-Methyl- Δ^3 -tetrahydropyridinaldoxim-(β)-chlorhydrat*, $C_7H_{13}ON_2 \cdot HCl$; farblose, luftbeständige Nadeln aus verd. A.; F. 249,5° (korr.); ll. in W. und h., verd. A., weniger in stärkerem und fast unl. in absol. A.; unl. in Ä., Chlf., Bzl. — Trägt man Oximchlorhydrat allmählich in gut gekühltes Thionylchlorid ein u. verdampft, nachdem die heftige Rk. beendet ist, auf dem Wasserbade bei höchstens 60°, so erhält man aus h., verd. A. farblose Nadeln von *N-Methyl- Δ^3 -tetrahydropyridin-nitril-(β)-chlorhydrat*, $C_7H_{10}N \cdot HCl$ (II.); F. 230,5° (korr.); sl. in k. und h. W.; ll. in h., verd. A.; wl. in k., absol. A.; unl. in Ä. und Aceton.



Durch Eindampfen von Nitrilhydrochlorid mit der fünffachen Menge konz. HCl auf dem Wasserbade, Übersättigen und Erhitzen mit $Ba(OH)_2$, Ausfällen des Ba mit H_2SO_4 , Eindampfen und Ausziehen mit viel absol. A. gewinnt man das *Chlor-*

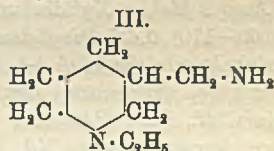
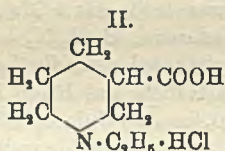
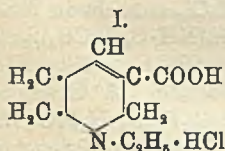
hydrat des *Arecaidins* oder der *N-Methyl- Δ^3 -tetrahydropyridin-3-carbonsäure*, $C_7H_{11}O_2N \cdot HCl$ (III.). Feine, farblose Nadeln; bei langsamem Erhitzen tritt Dunkelfärbung ein bei 240–250°, F. 257–258° unter Aufschäumen; Zersetzungspunkt bei schnellem Erhitzen 262–263° (korr.). — $(C_7H_{11}O_2N \cdot HCl)_2PtCl_4$, gelbe Oktaeder; F. (schnell erhitzt) 225–226° (korr.). JAHNS gibt 208–209° an. — $C_7H_{11}O_2N \cdot HCl \cdot AuCl_3$, vierseitige Prismen aus sehr verd. h. HCl; F. 197–198° (korr.); l. in W., ll. in absol. A. — Bei 2-stünd. Erhitzen mit Ag_2SO_4 in W. liefert das Chlorhydrat das freie *Arecaidin*, $C_7H_{11}O_2N$. Aus W. oder 60–70%ig. A. umkristallisiert, enthält das Prod. 1 Mol. H_2O , das bei 100° fortgeht. F., nach 1-stünd. Erhitzen im Trockenschrank oder nach dem Trocknen im Vakuumexsiccator, 222–223° (korr.) unter Aufschäumen und Verkohlen; aus absol. A. umkristallisiert (luftbeständige, vier- u. sechsseitige, dicke Tafeln) und in gleicher Weise getrocknet, schm. es bei 232° (korr.). Eine *Arecaidin*-probe aus Betelnüssen verhielt sich ebenso. — Durch Methylierung nach JAHNS'S Vorschrift gelangt man zum *Arecolin*, dem Methyl ester des *Arecaidins*. — HBr-Salz, feine Prismen, die, im Gegensatz zu den anderen Salzen, luftbeständig sind. F. 167–169° (korr.); sl. in W.; ll. in h. A.; wl. in k. A.; unl. in Ä. — HCl-Salz, sehr zerfließliche Nadeln; F. 157–158° (korr.); ll. in W. u. A. — *Arecolinjodmethylat*, Prismen aus h. absol. A.; F. 173–174° (korr.). — *Chlormethylat*, sirupös. — Chlormethylatgoldchlorid, $C_9H_{16}O_2NCl \cdot AuCl_3$, leichtgelbe Nadeln aus h. Methylalkohol; F. 134–135° (korr.); l. in k. W. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4712 bis 4719. 7/12. [11/11.] 1907. Danzig. Org.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) JOST.

A. Wohl und E. Grosse, *Über eine tertiäre Triacetalbase und den freien Arecaidinaldehyd* (vgl. das Referat S. 375). Über Gewinnung und Eigenschaften des bei der Darst. der sekundären Base $HN[CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2]_3$ als regelmäßiges Nebenprod. entstehenden *Tripropionaldehydhexaäthylacetalamins*, $C_{31}H_{45}O_6N$, s. das erste Referat WOHL, LOSANITSCH. — Durch Anlagerung von CH_3J erhält man leicht das *Jodmethylat* der Base, $CH_3 \cdot N \cdot J[CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2]_3$; Krystalle aus sd. Ä.; F. 93,5°; ll. in W., A., Bzl., Eg.; wl. in absol. Ä.; unl. in Lg. und PAe. — Durch Umsetzung mit $AgCl$ entsteht das *Chlormethylat*, außerordentlich zerfließliche Krystalle, die nicht isoliert werden konnten. — $C_{22}H_{19}O_6NCl \cdot AuCl_3$; F. 57°; ll. in in A., Ä., Bzl., Chlf.; wl. in PAe. und Lg.; fast unl. in W. — Durch Eindampfen der wss. Lsg. des Chlormethylats mit einem Tropfen HCl im Vakuum bei 50° bis zur dicken Konsistenz gelangt man zum *Chlorhydrat des Arecaidinaldehyds*, das durch Überführung in das Aldoximchlorhydrat identifiziert wurde (vgl. das vorhergehende Referat). — Den freien *Arecaidinaldehyd*, $C_7H_{11}ON$, gewinnt man aus dem Chlorhydrat durch Übersättigen der wss. Lsg. mit K_2CO_3 . Das Prod. bildet zunächst eine farblose Fl. von aminartigem, betäubendem Geruch, färbt sich bald hellgrün, dann rot und wird schließlich fest und dunkelbraun; $Kp_{0,17}$ 40–43° (Bad 51°, Steighöhe 4 cm); reduziert ammoniakalische Ag-Lsg. und FEHLING'Sche Lsg.; mischt sich mit W. und allen organischen Lösungsmitteln. — Läßt man zur Lsg. der tertiären Base in Ä. unter Eiskühlung langsam Benzoylchlorid zufließen, so erhält man *Tripropionaldehydhexaäthylacetalbenzoylammoniumchlorid*, $C_9H_5 \cdot CO \cdot N \cdot Cl [CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2]_3$, als grünlich gefärbtes Prod., das sich aus sd. Ä. umkristallisieren läßt; F. 60°; unl. in absol. Ä. und PAe.; sonst sl. Beim Verseifen durch Erwärmen mit HCl entsteht Acrolein; der sehr beständige Benzoylaldehyd konnte nicht isoliert werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4719–22. 7/12. [11/11.] 1907. Danzig. Org.-Chem. Lab. d. Techn. Hochsch.) JOST.

A. Wohl und M. S. Losanitsch, *Über N-Äthylpiperidinsäure und - ω -aminopiperidin*. (Vergl. S. 376 und Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 4154; C. 1906. I. 446.) Das Oxim des N-Äthyltetrahydropyridinaldehyds liefert mit Thionylchlorid das salz-

saure Salz des Nitrils. Durch Übersättigen der wss. Lsg. des reinen Salzes mit K_2CO_3 gelangt man zum freien *N*-Äthyltetrahydropyridinnitril-(3), $C_8H_{12}N_2$; wasserhelle, sich rot färbende Fl.; $Kp_{0,04}$. 51—53° (Bad 64°); l. in W., A., Ä., Bzl. — $C_8H_{12}N_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$, Krystalle; zers. sich von 110° ab; F. 144—145° (korr.) unter starkem Schäumen; wl. in k. W., leichter in h. W.; ll. in A. — Dampft man das Nitril mit konz. HCl auf dem Wasserbade zur Trockne, treibt das NH_3 mit $Ba(OH)_2$ aus, fällt das Ba mit H_2SO_4 , dampft ein und zieht den Rückstand mit h. absol. A. aus, so gelangt man zum Chlorhydrat der *N*-Äthyltetrahydropyridin-3-carbonsäure, $C_8H_{16}O_2N \cdot HCl$ (I.). Weiße Nadeln aus h. absol. A.; erweicht bei ca. 225°; F. unscharf 232 bis 233° unter Gasentw.; sl. in k. u. h. W.; wl. in k. absol. A., leichter in h. A.; unl. in Ä. und Aceton. — $(C_8H_{13}O_2N \cdot HCl)_2PtCl_4$; zersetzt sich, rasch erhitzt, unter starker Gasentw. bei 229° (korr.); erleidet schon geringe Zers. während des Trocknens bei 105—107°; wl. in k. W., leichter in h.; unl. in absol. A. — $C_8H_{13}O_2N \cdot HCl \cdot AuCl_3$, citronengelbe, stumpfe, zu Rosetten vereinigte Prismen aus W.; erweicht (bei raschem Erhitzen) bei ca. 205°, F. 214—215° (korr.); wl. in k. W., leichter in h., ebenso in A. u. Aceton; unl. in Ä.

Durch Reduktion des Tetrahydro säurehydrochlorats mit A. u. Na und Ansäuern mit HCl entsteht das Hydrochlorat der *N*-Äthyl-nipecotinsäure, $C_8H_{16}O_2N \cdot HCl$ (II.); Krusten aus W. oder verd. A., Nadeln aus absol. A.; erweicht gegen 170°; F. unscharf 178° (korr.); sl. in W.; in h. A. löslicher als in k.; unl. in Ä. u. Aceton. — $C_8H_{16}O_2N \cdot HCl \cdot AuCl_3$, derbe, zu groben Rosetten vereinigte Prismen; erweicht, rasch erhitzt, bei 150°; F. 158° (korr.); wl. in k. W., leichter in h., ebenso in Alkohol. — $(C_8H_{16}O_2N \cdot HCl)_2PtCl_4$, krystallisiert beim Stehen im Vakuum über H_2SO_4 ; F. unter Schäumen 214—215° (korr.); ll. in k. W.; wl. in A. — Das freie oder salzsaure Oxim liefert bei der Reduktion mit A. + Na *N*-Äthyl- ω -amino- β -piperocolin (III.); farblose



Fl.; Kp_{20} . 105—110°; l. in W., A. u. Ä.; zieht an der Luft CO_2 an, raucht mit HCl, gibt die Isonitrilrk. — Das Chlorhydrat konnte nicht krystallisiert erhalten werden. — $C_8H_{18}N_2 \cdot 2HCl \cdot 2AuCl_3 + H_2O$; F. 184—185° (korr.); wl. in k. W., leichter in A. und h. W. — $C_8H_{18}N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + H_2O$, orange Tafeln oder kurze Prismen aus w. verd. HCl; F. 239° (korr.); l. in W. u. verd. A.; unl. in absol. A., Ä., Bzl. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4723—27. 7/12. [11/11.] 1907. Danzig. Org.-Chem. Lab. d. Techn. Hochsch.) Jost.

A. Wohl und M. Lange, *Über Phenylaminoacetal*. (Vgl. das Referat auf S. 375.) Durch Erhitzen von Chloracetal, Formanilid und Na-Alkoholat in Ggw. von NaJ erhält man ein Gemenge von aryliertem Aminoacetal und Formanilid, das kaum zu trennen ist. — Setzt man dagegen zu Natriumamid und Chloracetal in Ä. langsam eine Lsg. von Anilin in Ä., erwärmt eine halbe Stunde auf dem Wasserbade und, nach Abdestillieren des Ä., eine weitere halbe Stunde im Ölbade bei 150°, so löbt sich aus dem Reaktionsgemisch unschwer das reine *Phenylaminoacetal*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2$, gewinnen; $Kp_{0,24-0,30}$. 92—94°. — Bei der Verseifung mit verd. HCl bildet sich statt des erwarteten Indols ein *polymeres Anhydroprodukt des Phenylaminoacetaldehyds*, $(C_8H_7N)_6$. (Best. der Molekulargröße durch Gefrierpunkt in Bzl.) Amorph; die Reinigung geschieht durch Fällen aus Chlf. mit PAe.; zers. sich um 248°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4727—30. 7/12. [11/11.] 1907. Danzig. Organ.-Chem. Lab. der Techn. Hochsch.) Jost.

Alfred Senier u. Arthur Compton, *Die Synthese von Acridinen und Phenonaphthaacridinen: Tetra- und Hexamethylacridine, Dimethylphenonaphthaacridine, Dixylylmethylendiamine*. Bei der Reaktion zwischen Methylenchlorid und Xylidinen erhält man auch in Ggw. von Xylenolen Dixylylmethylendiamine, welche nach ULLMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 1017; C. 1903. I. 1287) in Tetramethylacridine übergeführt werden können. Durch Erhitzen der Diarylmethylendiamine ist die B. des entsprechenden Acridins nur zu erreichen, wenn die p-Stellung zur Aminogruppe alkyliert ist, da sonst die Umlagerung zu einem pp-Diaminodiarylmetban eintritt. — Erhitzt man 2 Mol. m-4-Xylidin u. 1 Mol. Methylenchlorid im Rohr 3 Stdn. auf 160—170°, so entsteht hauptsächlich 1,3,4-Dixylylmethylendiamin, $C_{17}H_{17}N_2$, fast farblose Nadeln aus A. + Methylalkohol, F. 128° (korr.) (SENIER, GOODWIN, Journ. Chem. Soc. London 81. 280; C. 1902. I. 811). Dagegen erhält man in 2 Stdn. bei 270—290° 1,3,7,9-Tetramethylacridin; der Rohrinhalt wird mit k. Essigester oder Aceton behandelt, das zurückbleibende, dunkelbraune Pulver in h., verd. HCl gelöst, welche Lsg. beim Abkühlen goldbraune Nadeln absetzt; diese

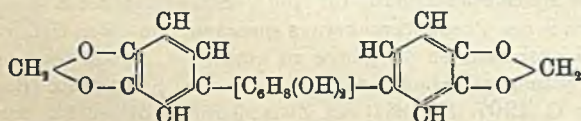
zers. man mit konz. NH_3 ; $C_{17}H_{17}N = (CH_3)_2C_6H_2 \left\langle \begin{array}{c} N \\ | \\ CH \end{array} \right\rangle C_6H_2(CH_3)_2$ bildet gelbliche Nadeln aus A. + Methylalkohol, F. 122° (korr.), sl. in k. Ä., Chlf., l. in Aceton, Bzl., Pyridin. Chloroplatinat, $(C_{17}H_{17}N)_2 \cdot H_2PtCl_6$, orangebraune Krystalle. Chloraurat, $C_{17}H_{17}N \cdot HAuCl_4$, gelber Nd. Pikrat, $C_{17}H_{17}N \cdot C_6H_5O_7N_3$, gelbbraune Krystalle aus Bzl., F. 210—211°. Besser erhält man das 1,3,7,9-Tetramethylacridin, wenn man molekulare Mengen von m-4-Xylidin, m-4-Xylenol und Methylendichlorid 2 Stdn. im Rohr auf 270—290° erhitzt; bei der Anwendung von Methylenjodid kann im offenen Gefäß gearbeitet werden.

Aus 2 Mol. p-Xylidin und etwas mehr als 1 Mol. CH_2Cl_2 entsteht in 2 Stdn. bei 160—170° 1,4,5-Dixylylmethylendiamin, $C_{17}H_{17}N_2 = CH_2[NH \cdot C_6H_2(CH_3)_2]_2$; der Rohrinhalt wird in h. A. + Methylalkohol gel., die Lsg. mit KOH gefällt und der Nd. mit W. gewaschen; bräunliche Nadeln aus PAe., F. 138° (bei 135° Erweichen), sl. in Chlf., Bzl., PAe., A., Eg., l. in Ä. Chloroplatinat, $C_{17}H_{17}N_2 \cdot H_2PtCl_6 \cdot H_2O$, gelber, krystallinischer Nd. Aus molekularen Mengen p-Xylidin, p-Xylenol und CH_2Cl_2 entsteht bei schnellem Erhitzen auf 270° und langsamem Steigern der Temperatur auf ca. 350° in 2 $\frac{1}{2}$ Stdn. 1,4,6,9-Tetramethylacridin; man löst das Prod. in w. A. + Methylalkohol, fügt konz. KOH hinzu und destilliert das sich abscheidende, braune Pulver unter vermindertem Druck; $C_{17}H_{17}N$ bildet grünlichgelbe Nadeln aus Essigester, F. 179,5—180,5° (korr.), sl. in Ä., Chlf., Bzl., l. in Aceton, Pyridin, PAe. Chloraurat, $C_{17}H_{17}N \cdot HAuCl_4$, orange Nadeln. — 1,3,4-Dixylylmethylendiamin, m-4-Xylidin und sein Chlorhydrat liefern in molekularen Mengen bei 2-stdg. Erhitzen im Rohr auf 270—300° ebenfalls 1,3,7,9-Tetramethylacridin, während 1,4,6,9-Tetramethylacridin analog aus 1,4,5-Dixylylmethylendiamin, p-Xylidin und seinem Chlorhydrat bei 250—270° entsteht.

2 Mol. ψ -Cumidin und 1 Mol. CH_2Cl_2 liefern in 3 Stdn. bei 210—240° 1,3,4,6,7,9-Hexamethylacridin, $C_{19}H_{21}N$ (vgl. SENIER, GOODWIN, F. 217° (222° korr.)). P. C. Austin fand, daß diese Base in kleinen Mengen durch kurzes Erhitzen im Reagensglas von ψ -Cumidin mit Methylenjodid bis zum Sieden des Gemisches dargestellt werden kann. Ein Zwischenprod. dieser Rk., wahrscheinlich Di- ψ -cumylmethylendiamin, $CH_2[NH \cdot C_6H_2(CH_3)_2]_2$, wird erhalten, wenn man 12 g ψ -Cumidin, 9 g Methylenjodid und 10 g Kaliumhydroxyd mehrere Stdn. im Ölbad auf 190° erhitzt; nach dem Abkühlen wäscht man mit W. und wenig k. Aceton und kocht mit Aceton aus, woraus sich beim Abkühlen farblose Krystalle, sl. in Ä., CS_2 , Aceton, Essigester, Bzl., Eg., l. in A., abscheiden. Chloroplatinat, $C_{19}H_{21}N_2 \cdot H_2PtCl_6 \cdot H_2O$.

9,11-Dimethylpheno- $[\alpha$ -N-CH- β]-naphthacridin, $C_{19}H_{15}N$, aus je 1 Mol. m-4-Xylidin, α -Naphthol und CH_2Cl_2 in 2 Stdn. bei 250—260°, gelbe Krystalle aus Amylalkohol, F. 155° (korr.), all. in Bzl., Toluol, Chlf., l. in PAe., Eg. Chloroplatinat, $(C_{19}H_{15}N)_2 \cdot H_2PtCl_6 \cdot H_2O$, gelber Nd. Für die Darst. der Base kann auch CH_2J_2 verwendet werden. — Analog entsteht aus β -Naphthol *9,11-Dimethylpheno- $[\beta$ -N-CH- α]-naphthacridin*, $C_{19}H_{15}N$, Krystalle aus Amylalkohol, F. 153° (korr.) (vgl. ULLMANN, DR P. 123260; C. 1901. I. 568). — p-Xylidin, α -Naphthol und CH_2Cl_2 liefern unter denselben Bedingungen *8,11-Dimethylpheno- $[\alpha$ -N-CH- β]-naphthacridin*, $C_{19}H_{15}N$, schwachgrüne Nadeln aus Amylalkohol, F. 122,5° (korr.), l. in Aceton, Bzl., Eg., zl. in PAe.; Chloroplatinat, $(C_{19}H_{15}N)_2 \cdot H_2PtCl_6 \cdot H_2O$, gelber Nd. — Aus p-Xylidin, β -Naphthol u. CH_2Cl_2 oder CH_2J_2 entsteht *8,11-Dimethylpheno- $[\beta$ -N-CH- α]-naphthacridin*, $C_{19}H_{15}N$, gelbliche Nadeln aus A. + Methylalkohol, F. 154° (korr.), all. in Bzl., Toluol, PAe., Eg. Chloroplatinat, $(C_{19}H_{15}N)_2 \cdot H_2PtCl_6 \cdot 2H_2O$, gelber Nd. (Proceedings Chem. Soc. 23. 247—48. 16/11.; Journ. Chem. Soc. London 91. 1927—38. Nov. 1907. Galway. Queen's College.) FRANZ.

Efsio Mameli, *Über das Cubebin*. I. Mitteilung. Vf. bespricht zunächst in einem historischen Rückblick die bisher erschienenen Arbeiten über *Cubebin*, die seine Konstitution noch nicht aufzuklären vermocht haben. Nach Unterss. des Vfs. an 10 verschiedenen Proben *Cubebin* sind die bei diesem beobachteten Unterschiede in Farbe, F., Krystallform, Löslichkeit etc. Verunreinigungen zuzuschreiben, nach deren Entfernung man zu einem durchaus einheitlichen Prod. gelangt. Wahrscheinlich sind auch die Differenzen in den Befunden verschiedener Autoren durch den verschiedenen Reinheitsgrad der benutzten Präparate zu erklären. Man wird daher stets die Reinheit des *Cubebins* durch verschiedene Proben und Rkk. feststellen müssen. Bezüglich der Konstitution des *Cubebins*, $C_{20}H_{30}O_6$, ist erwiesen die Existenz von 2 Piperonylkernen im Molekül, da nach WEIDEL (Wiener Akad. Ber. [2] 74. 377; Jahresber. d. Chemie 1877. 931) mit schm. KOH 50—70% Brenzcatechinsäure und nach POMERANZ (Monatshefte f. Chemie 8. 466; 9. 324) mit $KMnO_4$ Piperonylsäure entsteht. Letzterer hat auch die Ggw. einer OH-Gruppe



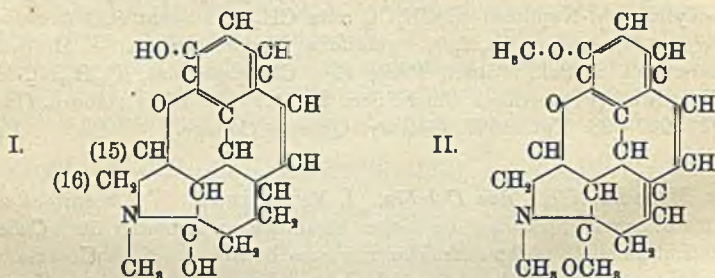
in der von ihm angenommenen Formel $C_{10}H_{10}O_3$ erwiesen, so daß in der verdoppelten Formel $C_{20}H_{20}O_6$ zwei Hydroxyle, und zwar alkoh., anzu-

nehmen sind. Vf. stellt nebenstehende Formel für das *Cubebin* auf, in der noch die Konstitution des Komplexes $[C_6H_5(OH)_2]$ aufzuklären ist.

Experimenteller Teil. 10 Proben *Cubebin*, zum Teil aus dem Handel, teils nach SCHUCK (Jahresber. d. Chemie 1852. 670), teils nach der umständlicheren, aber bessere Prodd. liefernden Methode von SCHMIDT (Arch. Pharm. 191. 22) bereitet, waren verschieden im Aussehen und Verhalten. Nach mehrfachen Krystallisationen aus A. und Bzl. Nadeln, $C_{20}H_{30}O_6$, F. 131—132°, l. in CH_3OH u. Lg., wl. in PAe., unl. in Alkalien und Alkalicarbonaten; die Chlf.-Lsg. wird gelb, wohl unter Veränderung des *Cubebins*; l. in $POCl_3$ unter Rotfärbung, $[\alpha]_D^{20} = -45^\circ 45'$. Kryoskopische Bestst. in Eg. ergaben im Mittel als Molekulargew. 265,71, ebullioskopische Bestst. in A. die Zahl 329,07, Theorie 356,2. Charakteristische Farbenrkk. fehlen dem *Cubebin*. Mit konz. H_2SO_4 , konz. Halogensäuren, PCl_3 , PCl_5 , $POCl_3$, Oxalsäure, geschm. $ZnCl_2$, etc. gibt *Cubebin* eine Rotfärbung. Mit $KMnO_4$ wurden die von POMERANZ (l. c.) beschriebenen Prodd. erhalten, mit Chromsäuregemisch harzartige Verb. und mit HNO_3 nur Nitrocubebin. Gegen Reduktionsmittel ist

Cubebin beständig. Weitere Mitteilungen sollen folgen. (Gaz. chim. ital. 37. II. 483—506. 21/11. [12/9.] 1907. Pavia. Allg. chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

Hans Th. Bucherer, *Zur Konstitution des Morphins und Thebains*. (Vorläufige Mitteilung.) Durch Unterss. (vergl. Vortrag auf der Naturforscherversammlung zu Dresden) über die Einw. schwefligsaurer Salze auf Pyridin und seine Derivate einerseits u. auf Morphin u. Thebain, die nach PSCHORR (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1984; C. 1907. II. 155) als Abkömmlinge des Pyridins aufzufassen sind, andererseits kommt Vf. zu nachstehenden Formeln für *Morphin* (I.) u. *Thebain* (II.), die sich eng an die alten KNORR'schen, durch den Morpholin- oder Oxazinring



gekennzeichneten Formeln anlehnen, im Gegensatz zu diesen aber noch eine Bindung zwischen dem in der 5-Stellung befindlichen C u. einem C des Morpholinringes aufweisen. Über die Unterss. soll demnächst ausführlicher berichtet werden. Vf. unterwirft die Formeln einer eingehenden Diskussion, für die auf das Original verwiesen sei. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 76. 428—32. 26/11. 1907. Dresden. Lab. für Farbenchemie u. Färbereitechnik der Techn. Hochsch.) BUSCH.

Ludwig Knorr, *Zur Kenntnis des Morphins. XVI. Mitteilung*. Ludwig Knorr und Heinrich Hörlein, *Über ein neues Chlorokodid*. In einer früheren Arbeit haben Vf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3341; C. 1907. II. 919) die Gründe auseinandergesetzt, die bei der *Apomorphinbildung* für eine Verschiebung der Kohlenstoffkette von Stellung 5 nach 8 des Phenanthrenkernes sprechen; um einen tieferen Einblick in die sich hierbei abspielenden Vorgänge zu gewinnen, haben sie nunmehr das *β -Chloromorphid* genauer untersucht, das nach AGH und STEINBOCK (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4281; C. 1907. II. 1851) ein Zwischenprod. dieser Rk. darstellt. Die Methylierung dieser Base lieferte ein als „ *β -Chlorokodid*“ bezeichnetes Isomeres der bereits bekannten *α -Verb.*, das dann auch aus letzterer, sowie aus Kodein und Pseudokodein durch Behandeln mit HCl erhalten werden konnte. Bei der Reduktion geht das *β -Chlorokodid*, ebenso wie die *α -Verb.*, in *Desoxykodein* (Vf., Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 376; C. 1907. I. 741; KNORR, WAENTIG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3860; C. 1907. II. 1631) über; hiernach müssen *β -Chloromorphid* und *β -Chlorokodid* noch das gleiche Ringsystem wie das Morphin enthalten, und die Isomerie der beiden Chloromorphide und Chlorokodide ist als optische oder Stellungsisomerie zu deuten, ebenso wie die Beziehung der isomeren Morphine und Kodeine. Im Einklang hiermit werden bei der Hydrolyse des *β -Chlorokodids* andere Prodd. als aus der *α -Verb.* erzielt. Letztere liefert hierbei das Pseudokodein, das auch bei der analogen Umsetzung des Bromokodids auftritt; aus dem *β -Chlorokodid* entsteht dagegen als Hauptprod. das *Isokodein*, neben dem vor kurzem von den Vf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3844; C. 1907. II. 1630) beschriebenen *Allopseudokodein*. Die letzterwähnte Base ist identisch mit der von LEES (Journ. Chem. Soc. London 91. 1408; C. 1907. II. 1249) *β -Isokodein* genannten

Substanz; das Gleiche gilt für das γ -*Isomorphin* von OPPÉ und das *Neoisomorphin* von LEES; dagegen hat sich die frühere Annahme der Vff., die „*B-Base*“ von LEES und TUTIN sei ein verunreinigtes *Pseudokodein*, als irrtümlich herausgestellt; sie ist nichts anderes als das Isokodein der Vff.

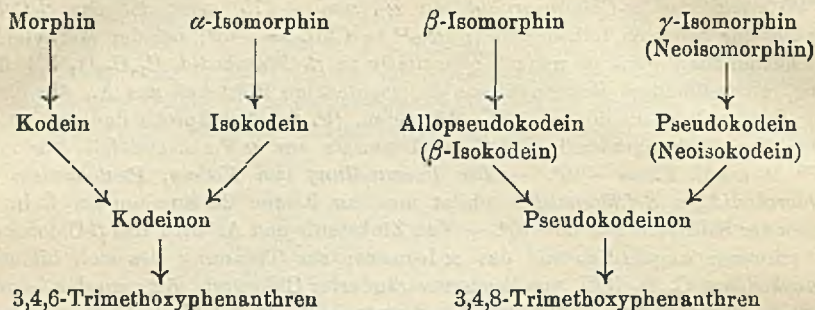
Während das α -*Chloromorphid* ein α_D von -375° zeigt, ist das β -*Chloromorphid* nur schwach linksdrehend: $[\alpha]_D^{15}$ in Chlf. = -5° ; bei der Methylierung mit Diazomethan geht es nahezu quantitativ in β -*Chlorokodid*, $C_{18}H_{25}O_2NCl$, über. Derbe, unregelmäßige Schuppen aus A., rechteckige Blättchen aus Ä., die gleichzeitig mit α -Chlorokodid bei 152 – 153° schm. (F. der Mischprobe dagegen ca. 30° tiefer); das Drehungsvermögen ist im Gegensatz zur α -Verb. ebenfalls nur klein: $[\alpha]_D^{15}$ in absol. A. = -10° . — Zur *Umwandlung von Kodein, Pseudokodein und α -Chlorokodid in β -Chlorokodid* erhitzt man am besten 24 Stunden im Rohr mit rauchender Salzsäure auf 60 – 70° . — Von Zinkstaub und A. wird das β -Chlorokodid viel schwerer angegriffen als das α -Isomere; zur Trennung des sich bildenden *Desoxykodeins*, $C_{18}H_{21}O_2N$, von noch unveränderter Chlorverb. löst man das Gemisch in sd. A., worauf beim Abkühlen die Hauptmenge des β -Chlorokodids auskristallisiert; aus dem Filtrat fällt dann mit alkoh. HCl das wl. Chlorhydrat (F. ca. 165° und 270° ; $[\alpha]_D^{15}$ = $+87^\circ$) des Desoxykodeins aus, während das ll. Salz des β -Chlorokodids gel. bleibt. — Die Verseifung des β -Chlorokodids wurde durch mehrstdg. Kochen mit verd. Essigsäure bewirkt; das Rohprod. glich im F. (140 – 150°) und im Drehungsvermögen ($[\alpha]_D^{15}$ in Chlf. = -170°) dem bei der Hydrolyse des Bromokodids resultierenden Rohisokodein; es gelang indessen auch durch 8-maliges Umlösen aus Essigester nicht, daraus reines Isokodein zu isolieren, die so erhaltenen Krystalle waren vielmehr mit der „*A-Base*“ von LEES und TUTIN identisch, die eine *Molekularverb. von Isokodein und β -Isokodein* ist. Zum Ziele führte schließlich die Überführung des Rohprod. in das saure Oxalat, $C_{18}H_{21}O_8N \cdot C_2H_3O_4$ (nach zwölfmaligem Umkristallisieren aus verd. A. rechteckige Blättchen, F. 235°), welches dann bei der Zerlegung mit Alkali reines Isokodein lieferte: rhombische Prismen aus Essigester; F. 172° ; $[\alpha]_D^{15}$ in Chlf. = -152° . — In der Mutterlauge fand sich das *Allospseudokodein* (β -*Isokodein von Lees*), das nach der gleichen Methode inzwischen von GRIMME auch bei der Verseifung des *Bromokodids* nachgewiesen wurde. — Mittels der *Jodmethylate* lassen sich Iso- und Allospseudokodein ebenfalls trennen; 3 g des zuvor zweimal aus Essigester umgel. Gemisches ergaben hierbei 2,6 g *Isokodeinjodmethylat* (prismatische Nadeln, Zersetzungspunkt 270° , $[\alpha]_D^{15}$ in W. = -102°) und 1,1 g *Allospseudokodeinjodmethylat* (rechteckige Blättchen, F. 215 bis 216° , $[\alpha]_D^{15}$ = -142°). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4883–89. 7/12. [26/11.] 1907. Jena. I. Chem. Inst. der Univ.)

STELZNER.

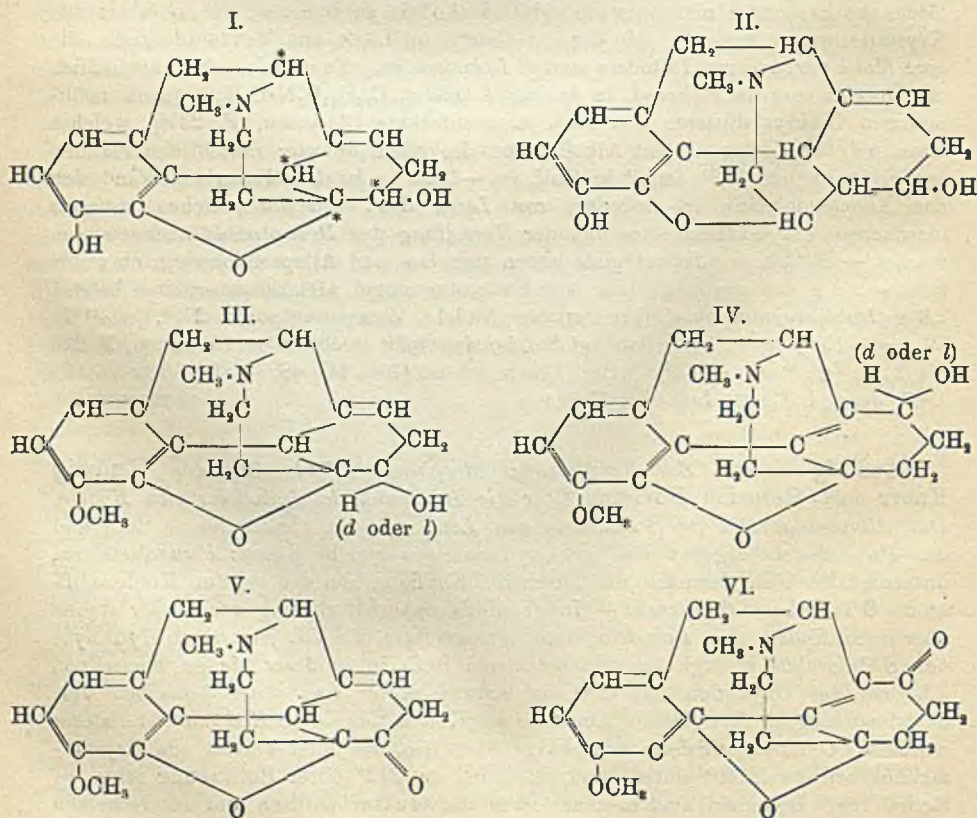
Ludwig Knorr, *Zur Kenntnis des Morphins. XVII. Mitteilung.* Ludwig Knorr und Heinrich Hörlein, *Über die Beziehung des Isokodeins zum Kodein.* Das *Allospseudokodein* (= β -*Isokodein von Lees*, vgl. das voranstehende Ref.) und das *Pseudokodein* ergeben bei der Oxydation das gleiche Keton: *Pseudokodeinon*, unterscheiden sich demnach nur durch die Konfiguration des asymm. Kohlenstoffatoms 8 im Phenanthrenkern. — In ebenfalls naher Beziehung zueinander stehen aber auch *Kodein* und *Isokodein*; denn letztere Base, die Vff. jetzt durch Hydrolyse des β -Chlorokodids (vgl. das voranstehende Ref.) in größerer Menge herstellten, gibt bei der Oxydation mit CrO_3 in schwefelsaurer Lsg. unter denselben Verhältnissen und mit fast gleicher Ausbeute wie Kodein das Keton *Kodeinon*. Letzteres wurde als *Oxim* identifiziert: rechteckige Blättchen, die unter Verlust von Krystallalkohol bei etwa 140° sintern und dann bei ca. 212° unter Rotfärbung schm. — Kodein und Isokodein sind hiernach ebenfalls strukturidentisch und unterscheiden

sich lediglich durch die Konfiguration am asymm. Kohlenstoffatom 6 des Phenanthrenkernes.

Die Isomerie der 4 Morphine und Kodeine ist nunmehr völlig aufgeklärt; ihre genetischen Beziehungen zueinander ersieht man leicht aus der folgenden Übersicht:



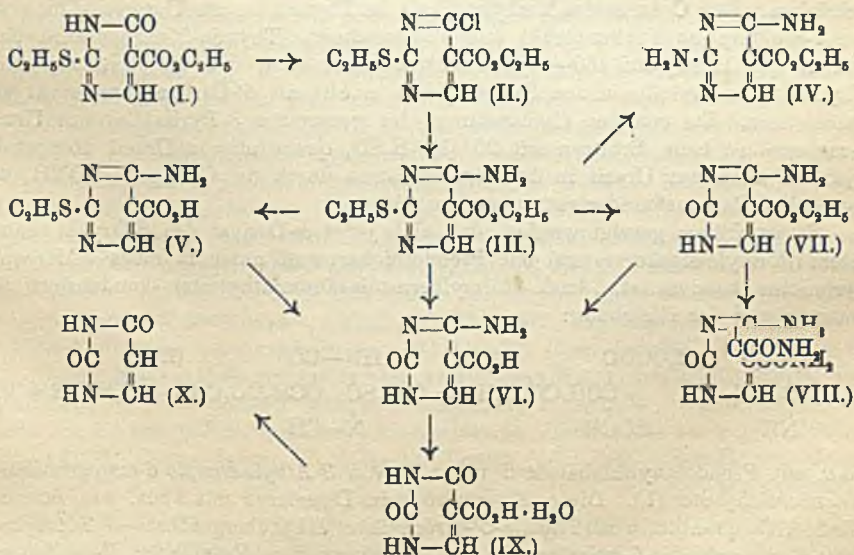
Diese Ergebnisse stehen in guter Übereinstimmung mit der „Brückenringformel“ (I) für das „Morphin“, die Vf. vor kurzem (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3347; C. 1907. II. 919) aufgestellt haben [die gleiche Angliederung des Nebenringes ist auch von FALTIS (Pharm. Post 39. 497; C. 1906. II. 1011) — allerdings ohne Beifügung experimentellen Materials — befürwortet worden]; dagegen ließen sie



sich mit der Morphinformel BUCHERERS (vgl. S. 386), nach welcher dieses Alkaloid ein tertiärer Alkohol sein soll, nicht vereinigen (die Auffassung BUCHERERS von der Bindung des indifferenten Sauerstoffs, welche zu einer Morphinformel II. führen würde, erscheint den Vf. dagegen „immerhin der Erwägung wert“). In der Morphinformel I. sind die 4 durch * kenntlich gemachten asymm. C-Atome vorhanden; durch die Brücke von 5 nach 9 werden jedoch Konfigurationsänderungen an den C-Atomen 5, 9 und 13 unmöglich, so daß nur noch 2 optisch Isomere, entsprechend den beiden Konfigurationen am C-Atom 6, denkbar und tatsächlich im *Morphin* und *α-Isomorphin* auch bekannt geworden sind. Diesen beiden Phenolen entsprechen die Methyläther III., das *Kodein* und *Isokodein*. *β-* und *γ-Isomorphin*, sowie deren Methyläther, *Allopseudokodein* und *Pseudokodein*, unterscheiden sich von den Verb. der ersten Gruppe durch die Stellung des Alkohol-Hydroxyls in 8 (vgl. Formel IV.). Für das *Kodein* und *Pseudokodein* ergeben sich dann die Formeln V. und VI. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4889—92. 7/12. [26/11.] 1907. Jena. I. Chem. Inst. der Univ.)

STELZNER.

Henry L. Wheeler und Carl O. Johns, *Untersuchungen über Pyrimidine: Synthese von Cytosin-5-carbonsäure*. 26. Mitteilung.) (Vgl. Amer. Chem. Journ. 38. 358; C. 1907. II. 1635.) 2-Äthylmercapto-6-oxypyrimidin-5-carbonsäureester (I.) (vgl. Amer. Chem. Journ. 37. 392; C. 1907. I. 1632) reagiert mit POCl_3 glatt unter B. der entsprechenden 6-Chlorverb. (II.), die beim Stehen mit alkoh. NH_3 bei gewöhnlicher Temperatur vollkommen glatt in das 6-Aminoderivat (III.) übergeht. Wird der Mercaptoaminoester (III.) mit alkoh. NH_3 erwärmt, so wird (bei ca. 170°) die Mercaptogruppe abgespalten und 2,6-Diaminopyrimidin-5-carbonsäureester (IV.) gebildet. Bei vorsichtigem Erwärmen mit verd. alkoh. KOH wird der Mercaptoaminoester leicht zu 2-Äthylmercapto-6-aminopyrimidin-5-carbonsäure (V.) verseift. Bei energischerer Einw. wird auch die Mercaptogruppe abgespalten u. Cytosin-5-carbonsäure (VI.) gebildet. Bei mäßiger Einw. von konz. HCl auf den Mercaptoaminoester (III.) wird zuerst die Mercaptogruppe beseitigt und Cytosin-5-carbonsäureester (VII.) gebildet, der durch wss. NH_3 bei 150° teilweise in Cytosin-5-carbonsäureamid (VIII.) übergeführt wird. Bei längerem Kochen mit HCl wird der Mercaptoamino-



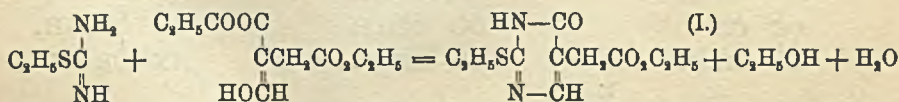
ester vollkommen verseift, und es entsteht *Cytosin-5-carbonsäure* (VI.). Die Umwandlungen der neuen Pyrimidine u. der Gang der Synthese der *Cytosin-5-carbonsäure* ist aus dem obigen Schema ersichtlich.

Experimentelles. *2-Äthylmercapto-6-chlorpyrimidin-5-carbonsäureäthylester*, $C_9H_{11}O_2N_2S_2Cl$ (II.), Öl, Kp_{10} , 203°. — *2-Äthylmercapto-6-aminopyrimidin-5-carbonsäureäthylester*, $C_9H_{11}O_2N_2S$ (III.), rechtwinklige Platten (aus A.), F. 102°, ll. in h., l. in k. A., unl. in W., ll. in HCl. — *2,6-Diaminopyrimidin-5-carbonsäureäthylester*, $C_7H_{10}O_2N_4$ (IV.), Nadeln (aus A.), F. 205—206°, wl. in k. A., W., l. in HCl. — *2-Äthylmercapto-6-aminopyrimidin-5-carbonsäure*, $C_7H_9O_2N_2S$ (V.), mkr. Prismen (aus A.), zers. sich bei 230° unter Aufbrausen, wl. in h. A., etwas l. in h. W., ll. in NH_3 u. in überschüssiger HCl. — *Cytosin-5-carbonsäure*, $C_6H_5O_2N_3$ (VI.), sehr fein verteilter Nd. (aus NH_3 mit Eg. gefällt), zers. sich bei 256—257° unter Aufbrausen. Die wss. Lsg. gibt mit $BaCl_2$, Pikrinsäure, Bleiacetat keine Ndd., mit $AgNO_3$ geringe Trübung. Beim Kochen mit 20%iger H_2SO_4 geht sie in *Uracil-5-carbonsäure*, $C_6H_4O_4N_2 \cdot H_2O$ (IX.) (mkr. Prismen, aus W., die sich bei 277° zers.), über. Beim Erhitzen mit 20%iger H_2SO_4 auf 162—167°, sowie bei langem Kochen mit konz. HCl wird *Uracil* (X.) gebildet. Cytosin kann demnach in den Nucleinsäuren nicht als 5-Carbonsäurederivat enthalten sein. Saures Hydrochlorid der *Cytosin-5-carbonsäure*, $C_6H_5O_2N_3 \cdot HCl \cdot H_2O$, entsteht, wenn man die S. aus 20%iger HCl krystallisiert. Zugespitzte Prismen, F. 275—276°. — *Cytosin-5-carbonsäureäthylester*, $C_7H_9O_2N_3$ (VII.), Nadeln, die sich bei ca. 260—275° bräunen und langsam zers. — *Cytosin-5-carbonsäureamid*, $C_6H_8O_2N_4$ (VIII.), haarförmige Nadeln, die beim Erhitzen keinen bestimmten F. oder Zersetzungspunkt zeigen. (Amer. Chem. Journ. 38. 594—602. Nov. [Mai.] 1907. New-Haven. Conn. SHEFFIELD Lab. of Yale Univ.)

ALEXANDER.

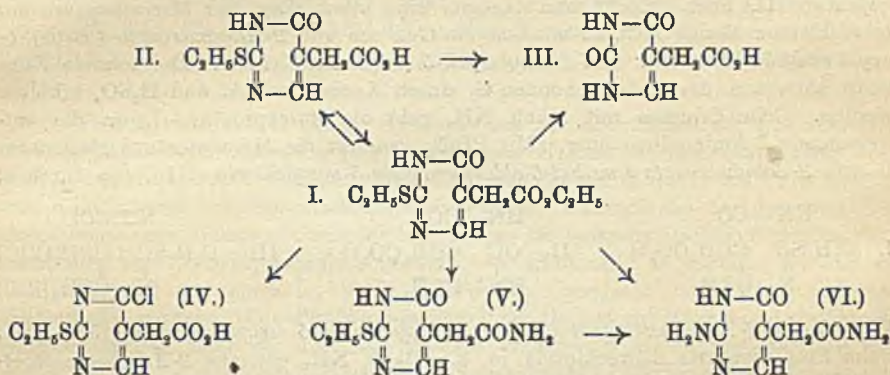
Treat B. Johnson und Carl Frank Speh, *Untersuchungen über Pyrimidine: Synthese von Thymin-5'-carbonsäure*. 27. Mitteilung. Da die Möglichkeit besteht, daß in den Nucleinsäuren *Uracil*, *Thymin* und *Cytosin* durch Säureamid- oder Polypeptidgruppen gebunden sind, so sind schon früher eine Reihe von Carbonsäurederivaten dieser Pyrimidine dargestellt worden. In der vorliegenden Abhandlung werden Darst. und Eigenschaften der *Thymin-5'-carbonsäure* beschrieben. Das C-Atom des Methylradikals im *Thymin* ist zur Unterscheidung von der 7-Stellung im Purinmolekül mit 5' bezeichnet. *Thymin-5'-carbonsäure* kann mit 20%ig. H_2SO_4 auf 160—170° erhitzt werden, ohne daß sie verändert wird. *Thymin* kann deshalb in den Nucleinsäuren nicht als 5'-Carbonsäurederivat enthalten sein. Da von den Carbonsäuren der genannten 3 Pyrimidine nur *Uracil-5-carbonsäure* beim Erhitzen mit 20%ig. H_2SO_4 quantitativ in *Uracil* übergeführt wird, so kann nur *Uracil* in den Nucleinsäuren durch die Gruppe $-CONH$, und zwar als 5-Carbonsäurederivat gebunden sein.

Es ist früher gezeigt worden, daß sich jedes α -Derivat des β -Oxyakrylsäureesters (Formyllessigsäureesters) mit Pseudothioharnstoff unter B. eines 2-Mercaptopyrimidins kondensiert. Auch Formylbernsteinsäureäthylester kondensiert sich entsprechend der Gleichung:



glatt mit Pseudoäthylthioharnstoff unter B. von *2-Äthylmercapto-6-oxypyrimidin-5-essigsäureäthylester* (I.). Dieser Ester wird beim Digerieren mit konz. wss. oder mit alkoh. HCl quantitativ in *Thymin-5'-carbonsäure* (III.) übergeführt. — *2-Äthylmercapto-6-oxypyrimidin-5-essigsäure* (II.) entsteht aus dem Ester beim Verseifen mit

alkoh. KOH. Sie wird durch HCl gleichfalls in Thymin-5'-carbonsäure umgewandelt. Der 2-Äthylmercaptoester gibt mit POCl_3 glatt das 6-Chlorderivat (IV.). Beim Erhitzen mit NH_3 wird er in 2-Äthylmercapto-6-oxypyrimidin-5-acetamid (V.) und 2-Amino-6-oxypyrimidin-5-acetamid (VI.) umgewandelt. — Thymin-5'-carbonsäure ist in W. unl. und schmilzt fast bei derselben Temperatur wie Thymin (315—320°). Sie krystallisiert wasserfrei und ist eine starke Säure. Mit Bleiacetat gibt sie ein unl., krystallinisches Pb-Salz, dagegen wird die wss. Lsg. durch BaCl_2 und Phosphorwolframsäure nicht gefällt. Kaliumwismutjodid gibt gelben krystallinischen Nd.

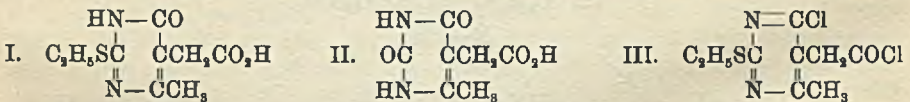


Experimentelles. *Formylbernsteinsäurediäthylester*, $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_5 = \text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2 \cdot \text{CH}(\text{CHO})\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, entsteht als Na-Salz, wenn in wasserfreiem Ä. suspendiertes Na allmählich mit einem Gemisch äquimolekularer Mengen Ameisen- u. Bernsteinsäureester versetzt wird. Schüttelt man die äth. Lsg. nach 10—12-stünd. Stehen mit k. W., so erhält man eine wss. Lsg. des Na-Derivates, aus der durch HCl der freie Ester gefällt wird. Dickes gelbes Öl, Kp_{20} . 158—160°. — 2-Äthylmercapto-6-oxypyrimidin-5-essigsäureäthylester, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_2\text{S}$ (I), wird erhalten, wenn man die wss. Lsg. des Na-Salzes des Formylbernsteinsäureesters mit äquimol. Mengen Pseudothioäthylharnstoffhydrobromid u. KOH versetzt und 3 Stdn. lang auf dem Wasserbade erwärmt. Schlanke Nadeln (aus A.), Prismen (aus Wasser), F. 146—147°. — 2-Äthylmercapto-6-oxypyrimidin-5-essigsäure, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2\text{S}$ (II), Nadeln und quadratische Platten (aus W.), F. 184° unter Entw. von CO_2 und Mercaptan. K-Salz, $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_2\text{SK}$, lange Nadeln (aus sehr konz. wss. Lsg.). — 2-Äthylmercapto-6-chlorpyrimidin-5-essigsäure, $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_2\text{SCl}$ (IV.), Krusten prismatischer Krystalle (aus A.), F. 132°. — 2-Äthylmercapto-6-oxypyrimidin-5-acetamid, $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$ (V.), wurde aus 2-Äthylmercapto-6-oxypyrimidin-5-essigsäureester bei 2-stünd. Erhitzen mit alkoh. NH_3 auf 140—150° erhalten. Prismatische Krystalle (aus W.), F. 214° unter geringem Aufbrausen. Beim 2-stünd. Erhitzen mit alkoh. NH_3 auf 170—180° entstand 2-Amino-6-oxypyrimidin-5-acetamid, $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_4$ (VI.). Prismatische Krystalle (aus W.), die sich bei 260—266° bräunen u. bei ca. 280° unter starkem Aufbrausen zers. — Thymin-5'-carbonsäure, $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_2$ (III.), mkr. Krystallkörner (aus sd. W.), F. 315—320° unter Zers., unl. in A. 100 Tle. W. lösen bei 30° ca. 0,4 Tle. K-Salz, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2\text{K} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, prismatische Krystalle (aus W.). Pb-Salz, $(\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2)_2\text{Pb} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$?). — Thymin-5'-carbonsäureäthylester, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2$, wurde durch Verestern der S., wie üblich, erhalten. Rechtwinklige Platten (aus sd. A.), F. 204 bis 210°. (Amer. Chem. Journ. 38. 602—13. Novbr. [4/7.] 1907. New-Haven. Conn.)

ALEXANDER.

Treat B. Johnson u. Frederick W. Heyl, *Untersuchungen über Pyrimidine: Synthese von 4-Methyluracil-5-essigsäure*. 28. Mitteilung. Analog wie 2-Äthyl-

mercapto-6-oxypyrimidin-5-essigester aus Pseudothioäthylharnstoff und Formylbernsteinsäureester (vergl. das vorstehende Referat) wird bei der Kondensation von Pseudothioäthylharnstoff mit Acetylbernsteinsäureester (FITTING u. SPENCE, LIEBIGS Ann. 283. 67; C. 95. I. 261) in guter Ausbeute 2-Äthylmercapto-4-methyl-6-oxypyrimidin-5-essigsäure (I.) gebildet. Es wird nicht, wie beim Formylbernsteinsäureester, der Mercaptoester, sondern gleich die freie S. erhalten, weil bei der Kondensation überschüssiges KOH zugegen sein muß. Beim Digerieren mit konz. HCl geht 2-Äthylmercapto-4-methyl-6-oxypyrimidin-5-essigsäure in 4-Methyluracil-5-essigsäure (II.) über. Kocht man dagegen eine alkoh. Lsg. der Mercaptosäure mit einer kleinen Menge HCl, so entsteht ein Gemisch von 2-Äthylmercapto-4-methyl-6-oxo-5-essigsäureäthylester u. 4-Methyluracil-5-essigsäureäthylester. Der letztere Ester kann auch aus der entsprechenden S. durch Kochen mit A. und H₂SO₄ erhalten werden. Beim Erhitzen mit alkoh. NH₃ geht die Mercaptosäure (I.) in die entsprechende 2-Aminosäure über. Mit POCl₃ reagiert die Mercaptosäure glatt unter B. von 2-Äthylmercapto-4-methyl-6-chlorpyrimidin-5-acetylchlorid (III.), das durch k.



W. sofort in 2-Äthylmercapto-4-methyl-6-chlorpyrimidin-5-essigsäure übergeführt wird. Beim Eingießen des Säurechlorids in k., alkoh. NH₃ entsteht 2-Äthylmercapto-4-methyl-6-chlorpyrimidin-5-acetamid. 2-Äthylmercapto-4-methyl-6-chlorpyrimidin-5-essigsäure ist bei Ggw. von NH₃ sehr beständig. Sie kann mit alkoh. NH₃ auf 120° erhitzt werden, ohne daß sie verändert wird. Beim Erhitzen auf 135° wird aber das Chloratom durch NH₂ ersetzt und 2-Äthylmercapto-4-methyl-6-aminopyrimidin-5-essigsäure gebildet. Beim Erhitzen der 2-Äthylmercapto-4-methyl-6-chlorpyrimidin-5-essigsäure mit alkoh. NH₃ auf 170—180° wird auch die Mercapto-Gruppe ersetzt, und es entsteht 2,6-Diamino-4-methylpyrimidin-5-essigsäure.

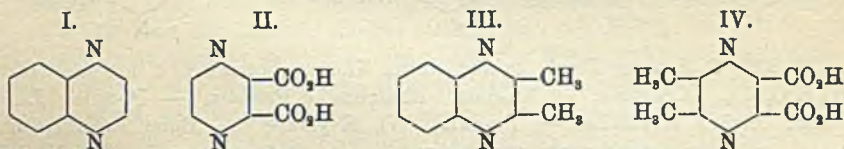
4-Methyluracil-5-essigsäure (II.) ist in W. schwerer l., als Thymin-5'-carbonsäure (vgl. JOHNSON und SPEH, l. c.). Sie gibt charakteristische K-, Ba-, Pb-Salze, die aus W. mit Krystallwasser krystallisieren. Die wss. Lsg. der S. wird durch BaCl₂ oder Phosphorwolframsäure nicht gefällt. Beim Erhitzen mit 20%iger H₂SO₄ bleibt die S. unverändert.

Experimentelles. 2-Methylmercapto-4-methyl-6-oxypyrimidin-5-essigsäure, C₉H₁₀O₂N₂S. B. 10 g Pseudomethylthioharnstoffhydrojodid werden in W. gelöst, mit 10 g Acetylbernsteinsäurediäthylester und 5 g KOH 8—10 Stdn. lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, dann auf dem Dampfbade erwärmt und nach dem Abkühlen mit HCl angesäuert. Flache Prismen (aus h. W.), F. 270 bis 272° unter Aufbrausen. — Analog entsteht 2-Äthylmercapto-4-methyl-6-oxypyrimidin-5-essigsäure, C₉H₁₀O₂N₂S. Lange Prismen (aus sd. Benzonitril oder Nitrobenzol), zers. sich bei ca. 250° unter Entw. von CO₂ und Mercaptan, unl. in k., wl. in h. W. K-Salz, C₉H₁₁O₂N₂SK, mkr. Nadeln (aus 50%igem A.), sl. in W. — 2-Äthylmercapto-4-methyl-6-oxypyrimidin-5-essigsäureäthylester, C₁₁H₁₂O₂N₂S, haarförmige Krystalle (aus A.), F. 163—165°. — 4-Methyluracil-5-essigsäure, C₇H₈O₄N₂ (II.). Lange, durchscheinende Prismen (aus h. W.), sintert bei ca. 329° und zers. sich bei 340° unter starkem Aufbrausen. Wird durch Brom in Eg. bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen. 100 g W. lösen 0,9 g der S. K-Salz, C₇H₇O₄N₂·K·3H₂O, sl. in W. Ag-Salz, C₇H₇O₄N₂Ag, gelatinöser, nicht krystallisierender Nd. Ba-Salz, (C₇H₇O₄N₂)₂·Ba·H₂O, kleine Prismen. Pb-Salz, (C₇H₇O₄N₂)₂·Pb·H₂O, Platten. — 4-Methyluracil-5-essigsäureäthylester, C₉H₁₁O₄N₂, Nadeln (aus 95%igem A.), F. 221 bis 222°. — 4-Methyluracil-5-essigsäuremethylester, C₈H₁₀O₄N₂, feine Nadeln (aus

Methylalkohol), F. 280—282°. — 2-Amino-4-methyl-6-oxypyrimidin-5-essigsäure, $C_7H_9O_3N_3$, Nadeln (aus W.), die sich bei 322° unter Aufbrausen zers. — 2-Äthylmercapto-4-methyl-6-chlorpyrimidin-5-essigsäure, $C_9H_{11}O_2N_2SCl$, Nadeln (aus W.), F. 118—119° unter Entw. von CO_2 , l. in sd., unl. in k. Bzl., sl. in A. — 2-Äthylmercapto-4-methyl-6-chlorpyrimidin-5-acetamid, $C_9H_{13}ON_2SCl$, Platten (aus W.), die sich bei 167° zers., sl. in h. A., l. in Bzl., unl. in verd. NaOH. — 2-Äthylmercapto-4-methyl-6-aminopyrimidin-5-essigsäure, $C_9H_{13}O_2N_2S$, Nadeln (aus 95%igem A.), F. 221°. — 2,6-Diamino-4-methylpyrimidin-5-essigsäure, $C_7H_{10}O_2N_4$, kleine Prismen (aus W.), F. 279—280° unter Aufbrausen, l. in Alkali und SS. (Amer. Chem. Journ. 38. 659—70. Dezbr. [6/7.] 1907. New-Haven. Conn. SHEFFIELD Lab. of Yale Univ.)
ALEXANDER.

S. Gabriel und Adolf Sonn, *Übergang von der Chinoxalin- zur Pyrazinreihe.* Die Oxydation des Chinoxalins (I.), welche von HINSBERG unter Benutzung von HNO_3 , bzw. $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$ erfolglos versucht wurde, führt bei Verwendung von $KMnO_4$ zur 2,3-Pyrazindicarbonsäure (II.). Das gleiche ist der Fall bei einem homologen Chinazolin mit Methylgruppen im heterocyclischen Ring; es entstand hier eine Alkylpyrazindicarbonsäure. — Chinoxalin in heißem W. und n. Kalilauge wird mit einer h., 2%ig. $KMnO_4$ -Lsg. gemischt und 2 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt. Die Pyrazin-o-carbonsäure, die aus der vom Manganschlamm abfiltrierten Lsg. über ihr Ag- oder Ba-Salz erhalten wird, krystallisiert aus W. in Prismen mit 2 Mol. Krystallwasser, schm. wasserfrei bei 193° unter CO_2 -Abspaltung; ll. in W., l. in Methylalkohol, Aceton u. Essigester, wl. in A., Ä., Chlf. und PAe. Die wss. Lsg. färbt sich mit $FeSO_4$ bordeauxrot. — $Cu \cdot C_6H_4O_4N_2$. Grüne Krystalle. — $Ag_2 \cdot C_6H_4N_2O_4$. Voluminös; verpufft beim Erhitzen. — Bei 2-stdg. Erhitzen der Dicarbonsäure mit der 10—15-fachen Menge Eg. im Rohr auf 180° wird in guter Ausbeute das Pyrazin erhalten.

Bei der Kondensation von freiem o-Phenyldiamin mit Diacetyl in wss. Lsg. entsteht das 2,3-Dimethylchinoxalin (III.), welches von dem überschüssigen Diamin

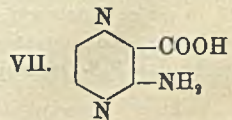
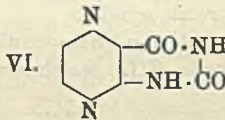
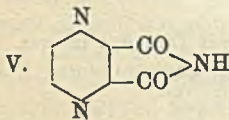


durch Dest. mit Wasserdampf getrennt wird. Zweckmäßig geht man bei seiner Darst. von dem Diacetylmonoxim aus, indem man dieses mit essigsaurem o-Phenyldiamin in wss. Lsg. erwärmt u. das erhaltene Gemisch der Dest. mit Wasserdampf unterwirft. Das Dimethylchinoxalin wird aus W. in wasserhaltigen Nadeln, aus Aceton in acetonhaltigen Spießen erhalten; die wasserhaltige Substanz schm. bei ca. 85°, wird dann wieder fest, fängt bei 104° an zu sintern u. ist bei 106° geschm.; ll. in den gewöhnlichen Lösungsmitteln u. in SS., besitzt einen eigentümlichen Geruch. — $(C_{10}H_{10}N_2)_2 \cdot H_2PtCl_4$. Orangerote Prismen, zers. sich beim Erhitzen allmählich. — $(C_{10}H_{10}N_2)_2 \cdot HAuCl_4$. Gelbe Krystalle, zers. sich von 130° an. — Pikrat, $C_{10}H_{10}N_2 \cdot C_6H_5O_7N_3$. Nadelbüschel. F. 189°. — Beim Erwärmen des Dimethylchinoxalins in h. W. + n. KOH mit wss. $KMnO_4$ -Lsg. entsteht die Dimethylpyrazin-o-dicarbonsäure (IV.); rhombische Prismen aus h. W., enthält 2 Mol. Krystallwasser, schm. wasserfrei bei 200° unter Schäumen; ll. in W.; die wss. Lsg. färbt sich mit $FeSO_4$ bordeauxrot. — $Ag_2 \cdot C_6H_4O_4N_2$. Wl. — Die Dicarbonsäure gibt beim Erhitzen mit Eg. das 2,3-Dimethylpyrazin, dessen $HgCl_2$ -Doppelsalz sich bei 170° zers., u. dessen Pikrat bei 150° schm. — Bei der Dest. der beiden Dicarbonsäuren im Vakuum

entstehen unter Abspaltung von 1 Mol. CO_2 die entsprechenden Monocarbonsäuren. Die Pyrazindicarbonsäure liefert die *Pyrazinmonocarbonsäure* (F. 222°), die Dimethylpyrazindicarbonsäure die *2,3-Dimethylpyrazin-5-carbonsäure*, $\text{C}_4\text{HN}_2(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$. Letztere krystallisiert aus W. in Nadeln vom F. 182°, gibt mit FeSO_4 eine orangefarbene Lsg. — Ca-Salz. Hellgrüne Krystalle. — Pb-Salz. Nadeln. — Ag·C₇H₇O₃N₃. Schleimig.

Derivate der Pyrazin-o-carbonsäure. Beim Kochen der S. mit Thionylchlorid oder Acetanhydrid wird das *Anhydrid der Pyrazin-o-carbonsäure*, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_3\text{N}_2$, erhalten; Nadeln aus Acetanhydrid oder Krystalle aus Essigester, zers. sich von ca. 170° an; läßt sich im Vakuum unter teilweiser Zers. sublimieren; l. in Essigester und Aceton, wl. in Bzl., PAe., Ä.; l. in w. W. unter Rückbildung der S. — *Dimethylester*, $\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_2(\text{CO} \cdot \text{CH}_3)_2$, aus der S., Methylalkohol u. HCl dargestellt. Spießförmige Krystalle, sintern bei 47°, schm. bei 50°, ll. in W., A., Ä., unl. in Bzl., PAe. — *Diamid*, $\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_2(\text{CO} \cdot \text{NH}_2)_2$, aus dem Dimethylester durch methylalkoh. NH_3 . Oktaeder aus h. W., schm. bei 240° unter Zers., swl. in den üblichen Lösungsmitteln. — Beim Erhitzen des Diamids im Vakuum entsteht das *Imid* (V.); flache Stäbchen aus h. A., schräg abgeschnittene, flache Prismen aus w. W., F. 245°, l. in verd. Alkalien und NH_3 , unl. in SS. — K-Salz. Nadeln.

Wie GABRIEL und COLMAN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 2831; C. 1902. II. 995) gezeigt haben, gibt das Pyridin-4,5-dicarbonäurediamid mit Bromlauge neben der Pyridin-4-amino-5-carbonsäure das Dioxycopazolin. In ähnlicher Weise erhält man aus dem Diamid der Pyrazin-o-carbonsäure (1 Mol.) mit 2 Mol. Bromlauge auf dem Wasserbade die *Verb.* $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_3\text{N}_4$ (VI.); Stäbchen aus h. W.; färbt sich beim Erhitzen allmählich dunkler, ist bis 300° nicht geschm., l. in Alkalien u. NH_3 , unl. in SS. — Erwärmt man das Diamid (1 Mol.) mit 1 Mol. Hypobromit auf dem Wasserbade, so entsteht die *Pyrazin-2-amino-3-carbonsäure* (VII.); Nadeln aus h.



W., F. 209—210° unter Zers., sublimiert im Vakuum unzers.; l. in verd. S. — Ba($\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_3\text{N}_3$)₂. Krystalle. — Au-Salz. Rhombische Prismen. — Pt-Salz. Ll. — Cu-Salz. Grüne Krystalle. — Pb-Salz. Wl. Krystalle. — Beim Erhitzen über ihren F. geht die Aminopyrazincarbonäure in das *2-Aminopyrazin*, $\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_3 \cdot \text{NH}_2$, über; gelbliche Krystalle aus Essigester, sintert von 110° an, ist bei 117° geschm., ist ll. in W., A., Aceton, Essigester, unl. in Ä., ll. in verd. SS. u. gibt mit diesen, sowie mit PtCl_4 , AuCl_3 , HgCl_2 , AgNO_3 krystallinische Salze; es zeigt mit Chlf. u. KOH die Isonitrilrk. — *Pikrat*, $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$. Swl. Spieße; zers. sich beim Erhitzen allmählich. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4850—60. 7/12. [25/11.] 1907. Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) SCHEMIDT.

T. Brailsford Robertson, *Über die Dissoziation der Lösungen der neutralen Natrium- und Ammoniumcaseinate* (cf. Journ. of Biol. Chem. 2. 337; C. 1907. I. 901). Ebenso wie Serumglobulin kann auch *Casein* in Ggw. von Basen oder auch in neutralen Lsgg., was die Dissoziationskonstanten anbetrifft, als eine schwache, nicht amphotere S. betrachtet werden. Vf. mißt bei 25°, ähnlich wie er es für Serumglobuline ausgeführt hat (Journ. of Physical Chem. 11. 437; C. 1907. II. 1704), die Leitfähigkeiten von verschiedenen konz. neutralen Lsgg. von *Natriumcaseinat* und von *Ammoniumcaseinat*, hergestellt durch Schütteln des betreffenden Hydroxyds mit einem Überschuß von Casein und Abfiltrieren. Aus den gemessenen

Leitfähigkeiten werden unter der Annahme, daß hier das Casein als eine schwache, nicht amphotere S. betrachtet werden kann, und daß das OSTWALDSche Verdünnungsgesetz gilt, die Konstanten desselben nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet. Für Natriumcaseinat ergibt sich so die Dissoziationskonstante zu 0,0395, die Geschwindigkeit des Caseinions zu $2,6 \cdot 10^{-5}$. — Für Ammoniumcaseinat ist die Dissoziationskonstante, in gleicher Weise berechnet, 0,0428, aber es ergibt sich für $U + v$ (Wanderungsgeschwindigkeit des NH_4^+ + der des Caseinions) scheinbar ein Wert, der wesentlich kleiner ist als die wirkliche Wanderungsgeschwindigkeit des Ammoniumions allein. Das weist darauf hin, daß hier komplexe Ionen vorliegen, daß in der Lsg. des Ammoniumcaseinats amphotere Salze von der Form $\text{NH}_4\text{X}^+ + \text{OH}^-$ oder $\text{NH}_4^+ + \text{XOH}^-$ vorhanden sind. Die Existenz solcher komplexer Proteinionen, welche das Metallion in nicht dissoziierbarer Form enthalten, hat J. LOEB in seinen Arbeiten über organische Gewebe vorausgesagt. Es ist möglich, daß in den Lagg. von Natriumcaseinat auch ähnliche komplexe Ionen vorhanden sind, daß aber der größte Teil des Caseins als amphoterer Salz zugegen ist, und daß sich deshalb für den Wert von U nicht dieselben Unregelmäßigkeiten ergeben. (Journ. of Physical Chem. 11. 542—43. Oktober 1907. Univ. of California. RUDOLPH SPRECKELS Physiol. Lab.)

BRILL.

Lucius L. Van Slyke u. Donald D. Van Slyke, *Die Hydrolyse der Natriumsalze des Caseins*. Die Menge Alkali, die durch Casein neutralisiert wird, wird mit verschiedenen Indicatoren verschieden gefunden. Sie ist bei Anwendung von Phenolphthalein größer, als bei Anwendung von Lackmus oder Methylorange. LAQUEUR und SACKUR (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 3. 197; C. 1903. I. 39) haben unter der Annahme, daß der durch Phenolphthalein angezeigte Neutralisationspunkt der richtige sei, das Äquivalentgewicht des Caseins bestimmt. Da diese Annahme willkürlich ist, haben Vf. versucht, den Neutralisationspunkt unabhängig von Indicatoren, und zwar aus der Leitfähigkeit zu bestimmen. Versetzt man eine Lsg. einer starken Base mit bestimmten Säuremengen u. trägt die Leitfähigkeiten als Ordinaten, die Säuremengen als Abszissen in ein Koordinatensystem ein, so erhält man eine Kurve, die bei starken SS., wie H_2SO_4 , in gerader Linie zum Neutralisationspunkt fällt, dort einen scharfen Knickpunkt zeigt und dann in gerader Linie wieder ansteigt. Bei einer schwachen, mehrbasischen S., wie Bernsteinsäure, fällt die Kurve gleichfalls in gerader Linie bis zum Neutralisationspunkt und fällt dann auf der Säureseite weiter. Da aber die Kurve einen scharfen Winkel bildet, ist der Neutralisationspunkt deutlich erkennbar. Bei SS. dagegen, die so schwach sind, daß sie hydrolysiert werden, und ihre neutralen Salze, wie bei der Phosphorsäure alkal. reagieren, fällt die Kurve nicht in gerader Linie zum Neutralisationspunkt, sondern geht allmählich in eine Horizontale über. Bei solchen SS. kann der Neutralisationspunkt weder aus der Leitfähigkeit, noch durch Titration gegen Phenolphthalein bestimmt werden. Die von den Vf. ermittelte Kurve des Caseins geht, wie die der Phosphorsäure, allmählich in die Horizontale über, ohne an irgend einer Stelle einen Knickpunkt zu zeigen. Sie erreicht ihr Minimum in der Nähe des Punktes, bei dem die Lsg. gegen Phenolphthalein neutral ist. Dieser Punkt zeigt aber das neutrale Salz ebensowenig an, wie das Minimum der Phosphorsäurekurve das Salz Na_3PO_4 . Wenn man die Asymptote des oberen Teiles der Kurve verlängert, bis sie die das Minimum tangierende Horizontale schneidet, so zeigt der Schnittpunkt ein Äquivalentgewicht des Caseins an, das um ein Drittel kleiner ist, als der Neutralisationspunkt gegen Phenolphthalein. Die Annahme von LAQUEUR u. SACKUR, daß der letztere das wirkliche Äquivalentgewicht des Caseins anzeige, bestätigt sich demnach nicht. (Amer. Chem. Journ. 38. 619—26. Nov. 1907. New-York. Agr. Exp. Station.)

ALEXANDER.

O. Schmiedeberg, *Beiträge zur Kenntnis der tierischen Nucleinsäure*. Die Nucleinsäure existiert in 2 Modifikationen, als *anhydrische* u. als *hydratische*, denen 2 verschiedene Cu-Salze entsprechen, deren verschiedene Löslichkeit zu ihrer Trennung verwendet wird. Die anhydrische Nucleinsäure ist die in der Natur vorgebildete, gelatinös, sl. in Alkaliacetat; sie ist identisch mit der a-Nucleinsäure NEUMANNs (VIRCHOWs Arch. f. Anat. u. Phys. 1898. 374; C. 98. II. 1211). Sie verwandelt sich leicht in die hydratische Modifikation, welche der b-Nucleinsäure NEUMANNs entspricht (VIRCHOWs Arch. f. Anat. u. Phys. Suppl. 1899. 552; C. 99. II. 1028), nicht gelatinisiert und ll. in Alkaliacetat ist. Aus den verschiedenen Ausgangsmaterialien (Lachssperma, Thymusdrüse, Thyreoidea) werden die Eiweißkomponenten der Nucleinsäuren (Protamine, Nucleoalbumine) durch Kochen mit 15%ig. NaCl-Lsg. abgespalten. Aus dem Filtrat wird die Nucleinsäure mit dem 3—4-fachen Vol. als Na-Salz gefällt, das durch Lösen in W. und Fällen mit A. oder durch Dialyse gereinigt und als weißes, in W. ll. Pulver erhalten wird. Verschiedene Analysen von Cu-Salzen der Nucleinsäure u. Ersatz der Cu-Werte durch H machen für die Nucleinsäure die Formel $C_{40}H_{56}N_{14}O_{18}, 2P_2O_5$ wahrscheinlich. Aus der Thymusdrüse wurde durch Extraktion mit verd. Alkali und Ansäuern mit Essigsäure eine *Proteinucleinsäure*, Verb. von Nucleinsäure mit einem Eiweißkörper, isoliert. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 57. 309—38. 21/11. 1907. Straßburg. Lab. f. exper. Pharmazie.)

ABDERHALDEN.

Physiologische Chemie.

H. Hérissey und Ch. Lefebvre, *Über das Vorkommen der Raffinose in Taxus baccata*. (Arch. der Pharm. 245. 481—85. 23/11. 1907. — C. 1907. II. 1089.)

DÜSTERBEHN.

Ch. Lefebvre, *Über das Taxikatin, das Glucosid der Blätter von Taxus baccata L.* (Arch. der Pharm. 245. 486—92. 23/11. 1907. — C. 1907. II 1519.)

DÜSTERBEHN.

Ch. Lefebvre, *Anwendung der biochemischen Methode zum Nachweis der Zuckerarten und der Glucoside in den Pflanzen der Familie der Taxineen*. Die bei der Anwendung des biochemischen Verf. auf *Taxus baccata L.* — Einw. von Invertin und Emulsin — erzielten Resultate hatten den Vf. zu der Annahme veranlaßt, daß in den Taxusblättern Rohrzucker und ein oder mehrere Glucoside enthalten seien. Bei dem Vers., den Rohrzucker zu isolieren, fand aber Vf. in Gemeinschaft mit HÉRISSEY (siehe vorst. Ref.) einen anderen Zucker, die Raffinose, und nur sehr geringe Mengen von Rohrzucker. Infolgedessen wurde zunächst die aufeinanderfolgende Einw. von *Invertin und Emulsin auf Raffinose* studiert; hierbei ergab sich, daß Invertin allein die Raffinose nur in Lävulose und Melibiose spaltet, und daß das Emulsin, der zuvor mit Invertin behandelten Raffinoselg. zugesetzt, eine weitere Spaltung der Melibiose bewirkt, die indessen keine vollständige zu sein scheint. Die der kombinierten Einw. von Invertin und Emulsin unterworfenen Raffinoselg. enthält demnach Melibiose, Dextrose, Lävulose u. Galaktose.

Die Raffinose liefert also bei der Invertinmethode Resultate, welche identisch mit denjenigen sein können, die der Rohrzucker gibt. Da jedoch die Raffinose bei der Einw. von HNO_3 Schleimsäure liefert, so könnte die B. der letzteren S. den Beweis für die Ggw. von Raffinose bilden, wenn nicht die aus den Vegetabilien extrahierten Stoffe meist auch einen Galaktoserest enthielten. — Die positive Einw. des Emulsins auf die Melibiose hindert nicht, auf die Ggw. von einem oder mehreren Glucosiden zu schließen, wohl aber die Beziehungen zwischen der gefun-

denen Drehung und dem Reduktionsvermögen der untersuchten Fl. in Zahlen auszudrücken.

Der Nachweis des Rohrzuckers gelang nach der Methode der fraktionierten Fällung durch A. nach vorausgegangener Behandlung des Extraktes mit Barythydrat. Außerdem ergab das Studium der einzelnen Ndd. die Ggw. anderer linksdrehender, durch Emulsin nicht spaltbarer Verbb. im *Taxus*. In den jungen Zweigen wurden Invertin und Emulsin aufgefunden. — Vergleichende Unterss. der Einw. von Invertin und Emulsin auf die jungen Zweige von *Taxus baccata* zu verschiedenen Jahreszeiten ergaben, daß der Taxikingehalt im Herbst und Winter ein viel größerer ist als vom April bis zum Juli.

Die frischen jungen Zweige von *Cephalotaxus drupacea* Sieb. u. Zucc., *Cephalotaxus pedunculata* Sieb. u. Zucc., *Podocarpus chinensis* Swett. u. *Torreya myristica* Hook. fanden sich ebenfalls ein präformierter reduzierend wirkender Zucker, Rohrzucker, bezw. Raffinose, ein durch Emulsin spaltbarer Stoff, sowie dem Invertin u. Emulsin analog wirkende Enzyme. (Arch. der Pharm. 245. 493—502. 23/11. 1907. Paris. Lab. f. galen. Pharm. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Marmaduke Barrowcliff und Frank Tutin, *Chemische Untersuchung der Wurzel und Blätter von Morinda longiflora*. Der h., alkoh. Extrakt der Wurzeln von *Morinda longiflora* wird vom größten Teil des Lösungsmittels befreit u. nach Zusatz von W. mit Dampf destilliert, solange das Destillat noch sauer reagiert. Hierbei werden Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure, Palmitinsäure u. eine kleine Menge eines äth. Öles übergetrieben. Im Destilliergefäß bleibt eine harzige M. u. eine dunkelgefärbte, wss. Lsg.; das Harz wird mit h. W. gewaschen und mehrfach mit A. ausgekocht, die erhaltene alkoh. Lsg. mit Sägespänen eingedampft und der Rückstand im Soxhlet mit PAe., Ä., Chlf., Essigester u. A. extrahiert. Die kleine Menge des PAe.-Extrakts lieferte kein krystallisierendes Material. Ein Teil des äth. Auszuges ist zwl. in Ä. u. kann von einem leichter l. getrennt werden; diese äth. Lsg. wird 2mal mit wss. Na_2CO_3 ausgeschüttelt und enthält dann im wesentlichen nur noch die zwl. Substanz, welche, nachdem sie durch wiederholtes Schütteln mit Na_2CO_3 aus dem Ä. genommen war, mit Essigsäureanhydrid gekocht wird; hierbei erhält man ein *Acetylderivat*, $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_6$, tiefgelbe Nadeln aus Essigester, F. 173°. Durch Abspaltung der Acetylgruppe erhält man die *Verb.* $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_4$, goldgelbe Nadeln aus A., F. 290°, welche eine Methoxygruppe enthält; bei dieser Best. bleibt neben der Jodwasserstoffsäure eine *Verb.* $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_8$, dunkelgelbe Nadeln aus Essigester, F. 235° zurück, welche bei der Oxydation mit Chromsäure in *Verb.* $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_4$, tiefgoldene Blättchen aus Essigester, F. 290°, übergeht; letztere *Verb.* entsteht auch aus $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_4$ bei der Hydrolyse mit 70%ig. H_2SO_4 , u. ist identisch mit 1,3-Dioxy-2-methylantrachinon (SCHUNCK, MARCHLEWSKI, Journ. Chem. Soc. London 65. 182); demnach ist $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_4$ eins der beiden möglichen *Oxymethoxymethylantrachinone*, u. $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_4$ ein *Dioxymethylantranol*. Bei der Einw. von Natriumäthylat und CH_3J auf $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_4$ oder auf die Dioxyverb. entsteht 1,3-Dimethoxy-2-methylantrachinon, $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_4$, goldfarbige Nadeln, F. 181°. — Aus den Sodauszügen der äth. Lsg. wird durch Ansäuern ein nicht erstarrendes Öl abgeschieden, das mit Essigsäureanhydrid gekocht wird; das Prod. hiervon wird in Ä. gel., die Lsg. mit wss. Na_2CO_3 geschüttelt und eingedampft. Aus dem öligen Rückstand scheidet sich beim Stehen eine kleine Menge Krystalle ab, gelbliche Nadeln aus Essigester, F. 209°, welche bei der Hydrolyse mit alkoh. KOH den von PERKIN u. HUMMEL (Journ. Chem. Soc. London 63. 1174) beschriebenen *Monomethyläther des Alizarins*, $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_4$, gelbe Nadeln aus Essigester, F. 175°, liefern. Dieser Ä. hätte die Methoxygruppe in Stellung 1, falls die zuletzt von GRAEBE und ADERS (LIEBIGS Ann. 318. 369; C. 1901. II. 1351) vertretenen Ansichten über die Methylie-

zung des Alizarins zutreffend sind, da der synthetische Monomethyläther danach die 2-Methoxyverb. sein soll. Dieser Annahme steht allerdings entgegen, daß, wie oben gezeigt, das 1,3-Dimethoxy-2-methylanthrachinon darstellbar ist, eine Oxygruppe in Stellung 1 also doch methyliert werden kann. — Die mit Na_2CO_3 ausgeschüttelte äth. Lsg. wird schließlich noch mit NaOH behandelt, die aber keine kristallisierenden Stoffe aufnimmt. Nun wird die äth. Lsg. eingedampft, aus dem bleibenden Rückstand scheidet sich eine kleine Menge *Phytosterin*, $\text{C}_{27}\text{H}_{46}\text{O}$, farblose Blättchen aus A., F. 130° , ab. Die weiteren Auszüge lieferten keine kristallisierenden Stoffe. Aus der wss. Lsg. wurde etwas Citronensäure und Glucose oder Fructose als Ozazon isoliert.

Die Blätter werden in derselben Weise behandelt. Der PAe.-Extrakt wird in Ä. gel. und mit Na_2CO_3 und KOH gewaschen; nun wird wieder eingedampft und mit alkoh. KOH 2 Stdn. lang erhitzt. Der A. wird zum größten Teil abdestilliert, zum Rückstand W. gegeben u. die alkal. Lsg. mit Ä. extrahiert; das erhaltene Öl wird im Vakuum destilliert; das erstarrende Destillat ist *Henriacontan*, $\text{C}_{31}\text{H}_{54}$, Blättchen aus Essigester, F. 68° . Aus der alkal. Lsg. läßt sich Palmitinsäure isolieren. — Den äth. Extrakt behandelt man mit wenig Ä., wobei, wie es scheint, größere Mengen Oxymethoxymethylanthrachinon neben Chlorophyll in Lsg. gehen. Der Rückstand wird in viel h. A. gel. u. mit Tierkohle behandelt; beim Einengen der Lsg. scheidet sich ein noch grüngesärbtes, amorphes Prod. aus, das so lange in A. mit Tierkohle behandelt wird, bis man farblose Nadeln, F. 278° , erhält; dieser Körper ist ein neuer A. *Morindanol*, $\text{C}_{38}\text{H}_{62}\text{O}_4$, welcher lufttrocken $1\text{H}_2\text{O}$ enthält; $[\alpha]_D = 65,9^\circ$ (0,4808 g in 100 cem A.). — *Methylmorindanol*, $\text{C}_{38}\text{H}_{61}\text{O}_8 \cdot \text{OCH}_3$, Nadeln aus A., F. 116° , entsteht durch Einw. von Natriumäthylat u. CH_3J auf Morindanol in alkoh. Lsg. — Citronensäure konnte in den Blättern nicht gefunden werden.

Ein Alkaloid oder „Morindin“ u. „Morindon“ (vgl. auch OESTERLE, Arch. der Pharm. 245. 287; C. 1907. II. 824) konnte nicht gefunden werden; ebensowenig konnte an einem der Extrakte eine besondere physiologische Wrkg. festgestellt werden. (Proceedings Chem. Soc. 23. 248—49. 16/11. 1907; Journ. Chem. Soc. London 91. 1907—18. Nov. 1907. London. E. C. The Wellcome Chemical Research Lab.)

FRANZ.

Siegfried Strakosch, *Ein Beitrag zur Kenntnis des Kohlehydratstoffwechsels von Beta vulgaris (Zuckerrübe)*. Zuckerrübenblätter werden mikro- u. makrochemisch auf ihren Gehalt an Zuckerarten untersucht. Besondere Aufmerksamkeit wird der Lokalisierung der Kohlehydrate zugewendet, indem möglichst sorgfältig auf mechanischem Wege das Mesophyll der Blätter von den Blattnerven getrennt wird und beide Teile für sich zur Prüfung kommen. — Glucose bildet sich im Mesophyll der gesamten Blattfläche; in letzterem findet sich keine andere Zuckerart. Lävulose entsteht in den Nerven aus der dahin abgewanderten Glucose; aus beiden Monosacchariden bildet sich später, ebenfalls in den Blattnerven, *Saccharose*. Die B. der autochtonen Stärke im Chlorophyllkern setzt später als die der Saccharose und erst bei einer gewissen Anhäufung von Kohlehydraten im Mesophyll ein. Für die früher geäußerte Ansicht (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. u. Landw. 35. 1; C. 1906. I. 1455), daß die Saccharose als Endprod. der Assimilation im Rübenblatt anzusehen ist und als solche in die Wurzel wandert, werden neue Anhaltspunkte gefunden. Die Umwandlung der Monosaccharide des Blattes in Saccharose ist an das Licht gebunden und hört auf, wenn das Blatt verdunkelt wird. Die Monosaccharide des Blattes erfahren bei der Verdunklung keine nachweisbare Verminderung, bei der Belichtung keine Vermehrung, die über ein gewisses, bereits nach kurzer Zeit erreichtes Maß hinausgeht; ihre Menge wird von der Wanderung der

Saccharose in die Wurzel nicht merklich berührt. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1907. 1057—68. Dez. 1907. Wien. Pflanzenphysiol. Inst. d. Univ.) MEISENHEIMER.

Oskar Gros, *Über das Auftreten der Lackfarbe in Blutkörperchensuspensionen unter dem Einfluß der Wärme.* (2. Mittlg. Forts. von Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 57. 64—78; C. 1907. II. 476.) Nach einer vom Vf. ausgearbeiteten Methode ist die Zeit, nach welcher Blutkörperchensuspensionen beim Erwärmen lackfarben werden, ein Maß für die Resistenz der Erythrocyten (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 57. 64). Eventuelle Schädigungen können mit dieser Methode nachgewiesen werden. Sie gibt für die Äthernarkose keine Anzeichen einer Schwächung des Blutes. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 57. 415—22. 21/11. 1907. Leipzig. Pharmak. Inst.)

ABDERHALDEN.

Wolfgang Heubner, *Über das Pfeilgift der Kalahari.* Das Pfeilgift der Kalahari ist identisch mit dem von BOEHM u. STARKE (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 38. 424; C. 97. I. 716) beschriebenen Gift der Larve von *Diamphidia locusta*. Die Alkoholfällung des wss. Extrakts wurde durch Füllen mit Metaphosphorsäure und Dialyse als eiweiß- und salzfreies Prod. erhalten, welches starke hämolytische und Nervenwrkgg. zeigt. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 57. 358—66. 21/11. 1907. Straßburg. Lab. f. exp. Pharmak.)

ABDERHALDEN.

Forster, *Zur Frage des kleinsten Eiweißbedarfes.* Neben Eiweiß, Fett und Kohlehydraten bedarf der Mensch zum Aufbau u. zur Erhaltung seiner Organe noch in ausreichender Menge anderer Stoffe, wie z. B. Aschebestandteile. In den Nahrungsmitteln befinden sich diese in Verb. mit eiweißartigen Substanzen, oder sie stehen wenigstens in Beziehung zum Eiweiße. Es ist daher zu befürchten, daß bei niedriger Eiweißzufuhr die Ernährung auch durch Mangel an Aschebestandteilen leidet. — Bei der Zers. des Eiweißes im Körper werden gewisse unentbehrliche Stoffe, Verdauungsfermente, Stoffe der „inneren Sekretion“, Schutzstoffe etc., die Abkömmlinge des Eiweißes sind, gebildet. Für einzelne davon ist nachgewiesen, für die anderen ist es wahrscheinlich, daß die Produktion im Verhältnis zu dem Eiweißzerfall im Körper steht. Es ist daher zu erwarten, daß bei niedrigem Eiweißumsatze leicht Störungen im Wohlbefinden und Erkrankungen infolge Mangels an den genannten Stoffen eintreten. — So lange die Verhältnisse nach beiden Richtungen hin und qualitativ und quantitativ nicht mehr als jetzt aufgeklärt sind, ist es von allgemein-physiologischen und hygienischen Gesichtspunkten aus für die Zwecke der praktischen Ernährung ratsam, einen kräftigen Eiweißumsatz zu unterhalten und sich nicht auf das physiologische Mindestmaß zu beschränken, mit dem in einem gegebenen Falle das sogenannte N-Gleichgewicht erhalten werden kann. (Münch. med. Wehschr. 54. 2412—14. 3/12. [27/10.* Referat auf dem intern. Kongr. für Hygiene u. Denograph. Berlin.] 1907. Straßburg. Hygien. Inst. der Univ.)

PROSKAUER.

Theodor Frankl, *Über den Wirkungsmechanismus der salinen Abführmittel.* In die Blutbahn injiziertes Na_2SO_4 wirkt nicht abführend. Die hemmende Wrkg. von CaCl_2 ist keine für das Ca-Ion spezifische, sondern tritt nur auf, wenn es mit dem Abführmittel eine unl. Verb. eingeht. Vf. widerlegt die Theorie von LOEB-MAC CALLUM, wonach es sich bei der Wrkg. der Salina um spezifische Erregung der Reizbarkeit der Muskeln oder Nerven des Darmes handelt; er bestätigt die Lehre MATHEW HAYS, nach welcher die Wrkg. der salinen Purgantien auf einer sekretionserregenden Wrkg. auf die Darmschleimhaut beruht. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 57. 386—98. 21/11. 1907. Wien. Pharmak. Inst.)

ABDERHALDEN.

A. v. d. Eeckhont, *Studien über die hypnotische Wirkung in der Valerian-*

säuregruppe. Verss. mit den Harnstoff- u. Aminoderivaten der 3 strukturisomeren Valeriansäuren und der beiden isomeren Buttersäuren und ihrer verschiedenen Halogensubstitutionsprodd. ergaben bei der Narkose kleiner Fische mit wenigen Ausnahmen eine Bestätigung der MEYER-OVERTONschen Theorie, wonach ein Parallelismus besteht zwischen der Wirkungsstärke indifferenten narkotischer Verbb. und ihrer relativen Zelllöslichkeit. Verbb. mit einem tertiären C-Atom sind stärker wirksam als Verbb. mit einem sekundären, und diese stärker als solche mit primärem C-Atom. Die *Wirksamkeit der Harnstoffderivate* ist intensiver als die der entsprechenden Amide, die der höheren C-Verbb. stärker als die der niedrigen. Verss. an Warmblütern bestätigten die MEYER-OVERTONsche Regel nicht. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 57. 338—57. 21/11. 1907. Heidelberg. Pharmakolog. Inst.)
ABDERHALDEN.

A. Böhme, *Über Nitritvergiftung nach interner Darreichung von Bismuthum subnitricum*. Reagensglas u. Tierverss. beweisen die B. u. Resorption von Nitriten durch bakterielle Einw. bei interner Verabreichung größerer Mengen von Bismuthum subnitricum. In extremen Fällen treten Vergiftungserscheinungen auf, die unter dem Bilde der Methämoglobinämie tödlich verlaufen können. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 57. 441—53. 12/11. 1907. Marburg. Med. Klinik u. Pharmak. Institut.)
ABDERHALDEN.

W. Kretschmer, *Dauernde Blutdrucksteigerung durch Adrenalin und über den Wirkungsmechanismus des Adrenalins*. Bei diskontinuierlicher Adrenalinzufuhr wird keine dauernde blutdrucksteigernde Wrkg. erzielt, sondern nur ein vorübergehender Effekt, der proportional der injizierten Adrenalinmenge ist. Dauernde Drucksteigerung wird bei kontinuierlicher Adrenalinzufuhr erhalten. Die Erhöhung ist bis zu einem Maximum (2 ccn Adrenalinlg. = 0,00002 g pro Min.) proportional der Zuflußgeschwindigkeit. Die Ursache der Unbeständigkeit der Adrenalinwrkg. liegt in der fortwährenden Störung des Gleichgewichtes, die durch eine kontinuierliche Zerstörung des aus dem Blute resorbierten Adrenalins im Zellinnern bedingt ist. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 57. 423—37. 21/11. 1907. Würzburg. Pharmakol. Inst.)
ABDERHALDEN.

W. Kretschmer, *Über die Beeinflussung der Adrenalinwirkung durch Säure*. Die in obiger Arbeit erwähnte Zerstörung des Adrenalins ist bedingt durch die Alkaleszenz des Butes. Eine experimentelle Durchsäuerung des Organismus lehrte, daß der schädliche Einfluß der Hydroxylionen durch Zufuhr von Säureionen geschwächt werden kann. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 57. 438—40. 21/11. 1907. Würzburg. Pharmakol. Inst.)
ABDERHALDEN.

C. Jacoby, *Zur Frage nach der Ursache der Strychninlähmung*. Die Ursache der Strychninvergiftung liegt in einer spezifisch zentrallähmenden Wrkg. und ist nicht die sekundäre Folge einer unmittelbaren Herzlähmung. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 57. 399—414. 21/11. 1907. Göttingen. Pharmakol. Inst.)
ABDERHALDEN.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Hugo Fischer, *Über den Unterschied zwischen lebender und lebloser Substanz*. Die Veröffentlichung enthält die Polemik gegen die BUCHNERSche Entgegnung (Biochem. Ztschr. 4. 230; C. 1907. II. 421) auf die Ausführungen des Vfs. (Ztsch. f. physiol. Ch. 46. 206; C. 1905. II. 1505). (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 19. 656—60. 14/11. 1907. Berlin.)
PROSKAUER.

Eduard Buchner, *Über den Unterschied zwischen lebender und lebloser Substanz*.
Erwiderung an H. FISCHER (vorst.). (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt.
49. 799—800. 26/11. 1907. Berlin.) PROSKAUER.

August Jorns, *Über das Wachstum der Bakterien in und auf Nährböden höherer Konzentration*. Die Nachprüfungen der Angaben von LEO WOLF (Arch. f. Hyg. 34. 200) durch SCHLITZER und den Verfasser bestätigen dessen Resultate. Im Innern von Nährböden findet noch bis zu einem Wassergehalte von 49,2% Bakterienwachstum statt. Mit der Höhe der Nährbodenkonzentration wird die Stärke und Intensität des Wachstums vermindert, die Entwicklungsdauer der Kolonien verlangsamt. Die Einwände R. WEIGERTS gegen die WOLFSchen Verss. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 36. 112) finden durch die vorliegende Mitteilung ihre Widerlegung. (Arch. f. Hyg. 63. 123—33. Würzburg. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

G. Ritter, *Beiträge zur Physiologie der fakultativ anaeroben Bakterien*. Das anaerobe Wachstum der fakultativ anaeroben Bakterien ist nur in Ggw. bestimmter Kohlenstoffquellen möglich; dazu gehören Kohlehydrate, einige höhere Alkohole, einige hydroxylierte organische SS. Die Zahl der OH-Gruppen ist dabei nicht maßgebend. Cyclische Verbb. (Chinasäure, Inosit) können die oben genannten Verbb. nicht vertreten. Die N-Quelle hat für das anaerobe Wachstum dieser Bakterien eine untergeordnete Bedeutung. Nitrate ermöglichen eine anaerobe Entw. auch auf solchen C-Quelchen, welche sonst dazu ungeeignet sind. Nitrite können die Nitrate hierbei nicht ersetzen. Die denitrifizierenden Bakterien wachsen auf nitrat- und nitritfreien Substraten als echte Aerobe. Die Ggw. von Nitraten befähigt alle, diejenige von Nitriten einige von den untersuchten Denitrifikationsbakterien zu temporärer Anaerobiose.

Vf. behandelt noch die Frage der *Aerotaxis (oder Aerophilie)* der fakultativ anaeroben Bakterien in ihrer Beziehung zur Ernährung. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 20. 21—38. 6/12. [15/9.] 1907. Nowo-Alexandria. Lab. f. Pflanzenphysiolog. u. Mikrobiolog. d. Inst. f. Land- u. Forstwirtschaft.) PROSKAUER.

Nikolai N. Paus, *Über das Wachstum der Typhus- und Colibazillen auf Nährböden, denen verschiedene organische Säuren zugesetzt sind*. Versucht wurden aus der aliphatischen Gruppe Fettsäuren, Oxyssäuren, Dicarbonsäuren, Citronensäure, Chinasäure, Mandelsäure, aromatische Aminosäure und einige Mineralsäuren. Die Coli- und Typhusbazillen vermögen selbst in Nährflüssigkeiten mit einem ziemlich starken Säuregrad in den untersuchten organischen SS. zu wachsen, die ersteren vermehren sich dabei immer stärker als die letzteren. Es existiert kein Parallelismus zwischen der Wrkg., welche die verschiedenen SS. ausüben; im Verhältnis zu den Colibazillen scheinen die Typhuskeime sich in den niedrigeren Konzentrationen der Oxyssäuren und auch der Fruchtsäuren am besten zu vermehren. Das Verhältnis bei den Fett- und anorganischen SS. ist das entgegengesetzte, indem die Colibakterien sich immer viel reichlicher entwickeln, als die Typhusbazillen. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 45. 81—90. Christiania. Inst. f. Infekt.-Krankh. Berlin.) PROSKAUER.

Ludwig Lange, *Vergleichende Studien über Bacterium coli commune und verwandte Bakterien*. Durch Vergleich der morphologischen, biologischen und physiologischen Eigenschaften zahlreicher Stämme von Bacterium coli verschiedenster Herkunft kommt Vf. zu wichtigen Schlüssen für die Verwertung der Ggw. dieser Mikroben zur Wasserbeurteilung. Man muß dabei scharf trennen zwischen echtem,

typischem *Bacterium coli* und den anderweitigen Bakterien der Coligruppe. Wird im W. ein typisches *Bacterium coli* gefunden, das allen Anforderungen an die Faeces-Colistämme genügt, mit Ausnahme der Indolbildung, so ist dieses W. zu verwerfen. Werden nur Angehörige der großen Coligruppe nachgewiesen, so ist festzustellen, wie nahe sie dem typischen *Bacterium coli* stehen. Je näher, desto mehr würden sie zu Ungunsten der Brauchbarkeit des W. sprechen, je weiter entfernt, desto weniger Bedeutung brauchte man auf einen solchen Befund legen. Nach den Ergebnissen anderer Untersucher und nach denjenigen des Vf. dürfte es genügen, wenn sich 10 cem des W. als colifrei erweisen. — Zur Feststellung des echten typischen *Colibacterium* genügen 2 Kriterien: 1. Die positive Neutralrotreduktion und 2. starke Rotfärbung mit Diffusion der den Farbenumschlag hervorruhenden S. in der Umgebung der Kolonne oder des Ausstiches auf Endoagar (innerhalb 36 Stunden). Fehlt eines der beiden Kriterien, so sind das Verhalten auf Lackmusmolke und die anderen Eigenschaften zu prüfen. (Arbb. a. d. Kgl. Hygien. Instituten zu Dresden 2. 29—90.)

PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

P. Schmidt, *Über Bleivergiftungen und ihre Erkennung*. Es gelingt sowohl durch Verfütterung, wie durch subcutane Injektion von $Pb(NO_3)_2$, auch bei Kaninchen basophil gekörnte rote Blutkörperchen zu erzeugen, die beim Menschen, nach E. GRAWITZ, wenn in größerer Menge vorhanden, für Bleivergiftung charakteristisch sind, falls nicht Malaria, perniziöse Anämie, Carcinomcachexie, Darmfäulnis oder Sepsis vorliegen. Die mindeste Bleimenge, bei welcher durch Verfütterung gekörnte rote Blutkörperchen erzeugt werden, beträgt 5 mg Pb pro kg Kaninchen und täglich 14 Tage lang verabreicht, bei subcutaner Einverleibung 2,5 mg pro kg und 10 Tage lang injiziert. Bleimengen von 0,25 mg pro kg subcutan und per os und 2,5 mg pro kg per os blieben auch bei einer täglichen Verabreichung von $3\frac{1}{2}$ Monaten, bezw. 3 Monaten (2,5 mg pro dosi) ohne Wrkg., obgleich im ganzen pro kg 26, bezw. 226 mg Blei gegeben worden waren. Bei einmaliger Einverleibung von 50 mg pro kg traten nur in einem Falle basophil gekörnte Elemente nach 9 Tagen, 3 Tage später Lähmung der hinteren Extremitäten und der Blase auf; nach 17 Tagen erfolgte der Tod. Es existieren große individuelle Unterschiede gegen Pb-Gaben sowohl bei Verabreichung per os, als auch subcutan.

Die basophilen Körner, für deren Nachweis Vf. die haltbare neutrale Lsg. von Azur II GIEMSA (50 mg auf 100 W.) als Färbungsmittel verwendete, sind Derivate des Kerns. Beträgt die Zahl der in der Million roter Blutkörperchen gefundenen basophil gekörnten unter 100, so ist der Befund zu Schlüssen auf eine stattgefundene Bleivergiftung nicht ohne weiteres verwendbar. Mit Hilfe dieser Blutunters. gelingt es, die Leute in einem so frühen Stadium der Bleivergiftung herauszufinden, daß man hoffen darf, künftig die ganz schweren Formen der Bleikrankheit ganz verhüten zu können. (Arch. f. Hyg. 63. 1—22. Leipzig. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

K. B. Lehmann, *Studien über die Zähigkeit des Fleisches und ihre Ursachen*. Unter Mitwirkung von FRITZ SCHINDLER, PAUL GUNDEL, JOS. TILLMANN, JOS. WILMS, DAVID ROTHSCHILD, MAX SELO, AD. SCHAUWIENOLD, H. JAETH, LEO ISAAK und LUDW. RUMPF. Die Zähigkeit wurde in Form von Zug- oder Beißfestigkeit mittels eines besonderen App. (*Dexometer* von SIEDENTOPF) zahlenmäßig ermittelt. Die Abhandlung bespricht die Ursachen der verschiedenen Zähigkeit verschiedener Fleischsorten, den Einfluß des Abhängens des Fleisches darauf, denjenigen der Kälte, des Kochens, die Zähigkeit geräucherten Fleisches, von Speck,

Wurst und der anderen eßbaren Organe unserer Schlachttiere mit Rücksicht auf die Frage der Krankenkost und zur Prüfung der Anschauungen über die Bedeutung des Bindegewebes. (Arch. f. Hyg. 63. 134—79. Würzburg. Hyg. Inst. der Univ.)

PROSKAUER.

K. B. Lehmann, *Die Festigkeit (Zähigkeit) vegetabilischer Nahrungsmittel und ihre Veränderung durch das Kochen.* Mittels des Dexometers (vgl. vorstehendes Ref.) ließen sich auch einige Daten über die Zähigkeit vegetabilischer Nahrungsmittel gewinnen. Diese erwiesen sich im rohen, wie gekochtem Zustande zarter wie die Fleischnahrung. Gelbe Rüben und alter Kohlrabi zählen zu den härtesten Gemüsen, dann folgen Kartoffeln, junger Kohlrabi, Pumpernickel; Äpfel und Brot sind weich. (Arch. f. Hyg. 63. 180—82. Würzburg. Hygienisches Inst. der Univ.)

PROSKAUER.

K. B. Lehmann, *Über die Angreifbarkeit der verzinnnten Konservendbüchsen durch Säuren und verschiedene Konserven.* Nach zum Teil in Gemeinschaft mit P. A. WALTHER, PAUL DERCKEN, FERD. MÜLLER, L. SCHÜLLER, W. GLASER u. I. LILLENSTEIN angestellten Verss. Sn wird in verd. SS. gar nicht oder nur in sehr kleinen Spuren gel., wenn die Fl. nicht entweder freien O enthält oder Luft-sauerstoff aufnehmen kann. Die Lsg. von Sn geschieht am raschesten, wenn das Sn aus der Fl. herausragt, erheblich langsamer, wenn es bei freiem O-Zutritt zur Oberfläche der Fl. ganz in der Fl. untergetaucht ist, fast gar nicht, wenn es in O-freier Fl. luftdicht eingeschlossen ist. Es bleibt vorläufig unentschieden, worauf die unter den letzteren Bedingungen beobachteten, minimalen Sn-Mengen zurückzuführen sind. — In nicht lackierten Sn-Büchsen wird Sn gel. von verd. organischen SS. nach Maßgabe des in der Fl. gel. O und des gasförmigen, zwischen Deckel u. Flüssigkeitsspiegel befindlichen. Bei stehenden Büchsen erfolgt der Sn-Angriff der Wand meist sehr deutlich von oben nach unten unter deutlicher Moirébildung. Die in Gasform und gel. zur Verfügung stehenden O-Mengen genügen, um die in Fruchtsäften beobachteten Sn-Mengen bis zu 300 mg pro l zu erklären. — Bei Abwesenheit von freiem O kann der gebundene O der Nitrate für denselben eintreten. Diese werden dabei zu NH_3 reduziert. Es gelang nicht, in Früchten Nitrate nachzuweisen, bei dem hohen Nitratgehalt vieler Brunnenwässer ist aber eine reichliche Gelegenheit gegeben, daß Nitrate namentlich in Gemüsekonserven gelangen. Die höchsten Zahlen, die in Konserven bisher gefunden wurden, sind 600, in einem Falle sogar 1200 mg pro l; sie erklären sich ohne weiteres durch einen mäßigen, resp. hohen Gehalt des verwendeten W. oder Kochsalzes an Nitraten.

In geöffneten Büchsen sollte man rasche Lsg. von Sn erwarten, weil der O der Luft zutreten kann. Dieselbe bleibt aber in der Praxis in der Regel aus, und zwar verhindert bei süßen Konserven der Zucker, bei animalischen Konserven das Fett, das die Büchsenwandungen und Flüssigkeitsspiegel mehr oder weniger vollständig überzieht, die Lsg. Die Viscosität des Büchseninhaltes erschien von untergeordneter Bedeutung. Die hemmende Wrkg. des Zuckers beruht auf einer Störung der Ionisierung der Weinsäure. Alle untersuchten Metalle (Cu, Fe) werden von gezuckerten SS. wesentlich schwächer angegriffen, als von ungezuckerten. Bei gleichzeitiger Ggw. von Fe und Sn ist die Lsg. des Sn sehr erheblich gestört, wogegen die Lsg. des Fe durch das Sn nicht wesentlich beeinflusst wird. Es erscheint wahrscheinlich, daß bei nachlässiger Verzinnung viel Fe, aber wenig Sn in Lsg. geht. Das Lackieren der Konservendbüchsen schützt dieselben für $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Jahr in hohem Grade gegen Sn-Angriff, später nimmt die Wrkg. durch Zerstörung des Lacks ab. (Arch. f. Hyg. 63. 66—122. Würzburg. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSK.

F. Kutscher, *Zur Kenntnis von Liebigs Fleischextrakt.* (III. Mitteilung. (Vgl.

Zentralblatt f. Physiol. 21. 83—85; C. 1907. I. 1593.) Mit h. gesättigter alkoh. CdCl₂-Lsg. werden Histidin u. Vitiatin aus HCl-saurer Lsg. als swl. Doppelsalze frei von Verunreinigungen niedergeschlagen. (Zentralblatt. f. Physiol. 21. 586. 30/11. [11/11.] 1907. Marburg. Physiol. Inst.) ABDERHALDEN.

Pharmazeutische Chemie.

O. Anselmino, *Sterile Jodoformgazen des Handels*. Es gelangten von 7 verschiedenen Fabriken 15 Proben zur Unters. Das Rohmaterial war mit einer Ausnahme von guter Beschaffenheit. Verfälschungen des Jodoforms konnten nicht nachgewiesen werden, dagegen hatte eine Fabrik den Mull mit einem in W. l. gelben Farbstoff vorgefärbt. Sehr verschieden war das Aussehen und der Feuchtigkeitsgrad der Fabrikate. Stichproben aller Gazen waren keimfrei. Weitaus die meisten Proben hatten einen wesentlichen Mindergehalt an Jodoform. In vielen Fällen ist dies sichtlich auf das Sterilisationsverf. zurückzuführen. Jodoformgaze durch strömenden Wasserdampf zu sterilisieren, ist bei der Flüchtigkeit des Jodoforms unmöglich. Sterilisation mit strömendem Dampf von über 100°, wie es einige der Fabriken angegeben haben, bietet keine Gewähr für vollkommene Keimfreiheit. Die Gazen einer Fabrik enthielten Jodstärke. (Pharm. Zentralhalle 48. 1056—58. 19/12. 1907. Greifswald.) HEIDUSCHKA.

Ernst Rieben, *Über den Zerfall von Pillen im Magendarmkanal*. Ausgeführt wurde die Unters. mit Pillen, welche 0,02 g KJ enthielten und unter Zuhilfenahme der wichtigsten und gebräuchlichsten Pillenkonstituenzien hergestellt worden waren. Die Schnelligkeit ihres Zerfalles wurde durch die Best. der Jodausscheidung durch den Harn nach 1, 2, 3 u. 4 Stunden ermittelt; die Jodbest. wurde nach dem colorimetrischen Verf. von ANTEN (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmakol. 48. 331; C. 1903. II. 129) durchgeführt. Für die praktische Anwendung der Pillenkonstituenzien ergab sich aus den Verss. folgendes. In allen Fällen ist die Ausscheidung und demnach auch die Resorption des KJ gegenüber der Einnahme in wss. Lsg. bei der Zufuhr in Pillen deutlich verzögert. Am stärksten ist diese verspätete Resorption ausgeprägt bei den aus Wachs u. Öl hergestellten Pillen. Die besten Resultate hinsichtlich der Resorption ergaben die mit Pflanzenpulvern, in erster Linie mit Süßholzwurzelpulver und Zuckersirup angefertigten Pillen. (Arch. der Pharm. 245. 502—17. 23/11. 1907. Bern. Inst. für med. Chem. u. Pharmakol. der Univ.)

DÜSTERBEHN.

Aufrecht, *Untersuchungen neuerer Arzneimittel, Desinfektionsmittel und Mittel zur Krankenpflege*. *Energia*, sogen. elektrolytisches Eisen-Malzextrakt von GEBB. JOSTY, Charlottenburg, dürfte eine Mischung von etwa 5 g offizineller HCl u. 5 g Eisenchloridlsg. mit 90 g Malzextrakt sein. — *Virilis-Tabletten* von E. BAUMANN, Basel, bestehen anscheinend aus einem Gemenge von Yohimbearindenpulver, Weizenmehl und etwas Lecithin. — *Minerva*, ein Mittel gegen Menstruation, dürfte ein Gemenge von gepulverten römischen Kamillen mit gewöhnlichen Kamillen sein. — *Regulationspillen* von V. GOMERIEZ & Co., Paris, bestehen im wesentlichen aus Aloe, Eisen u. indifferenten Vegetabilien. (Pharmaz. Ztg. 52. 1001—2. 30/11. 1907. Berlin.) DÜSTERBEHN.

B. Weber, *Über Jodglidine*. (Vgl. Pharmaz. Ztg. 42. 647. 972; C. 1907. II. 1931.) Als zweckmäßigste Bestimmungsmethode des Gesamtjodgehaltes wurde eine 10-stdg. Erhitzung des Jodglidines mit HNO₃ (D. 1,5) bei Ggw. von AgNO₃ im Bombenrohr auf 175° erkannt. — Bei der Behandlung des Präparates im Dialysator,

ferner mit verd. SS. oder mit A. zeigen höchstens ganz geringe Spuren von J in Lsg. Ebenso wenig vermochte Verdauungsflüssigkeit bei 37,5° in 12-stdg. Einw. freies J abzuspalten. Das Jodglidine muß daher als feste Jod-Eiweißverb. angesprochen werden. (Pharm. Zentralhalle 48. 1035—36. 12/12. 1907. Dresden.)

HEIDUSCHKA.

Ed. Schär, *Über die Verwendung der Lösungen des Chloralhydrats, Chloralalkoholats und Bromalhydrats bei chemischen, mikroskopischen und mikrochemischen Arbeiten.* (Vgl. Pharm. Post 36. 426; C. 1903. II. 633.) Vf. macht in Kürze auf einige der wichtigeren Anwendungsweisen der konz. Lsgg. der genannten Substanzen aufmerksam, hinsichtlich der Einzelheiten auf die bereits erschienenen und noch zu erwartenden Publikationen von MAUCH, HERDER u. CLAUSEN verweisend. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 17. 407—13. Sept. 1907. Straßburg. Pharm. Inst. d. Univ.)

DÜSTERBEHN.

E. Eger, *Über Kresol und Kresolseife.* Nach Meinung des Vfs. ist die neue Kresolseife (Preuß. Min.-Erlaß vom 19. Okt. 1907) dem Lysol in den allgemeinen Eigenschaften gleichwertig, an Desinfektionskraft aber dem Lysol und dem Arzneibuchpräparat überlegen durch die Verwendung eines Kresols von bestimmter Zus. Die Angabe eines Kp. in der einfachen Form der Verordnung hält Vf. für nicht allzu genau und schlägt dafür folgende Forderung vor: 90% der Kresole destillieren bei ca. 200° innerhalb zweier Grade. Anschließend werden die Arbeiten von EMDE (Apoth.-Ztg. 22. 104; C. 1907. I. 1067) und HERZOG (Apoth.-Ztg. 22. 77) besprochen; daraus sei folgendes hervorgehoben: Eine Verschiebung im Mischungsverhältnis von m- und p-Kresol läßt sich durch den Kp. nicht konstatieren. Kresolgemische mit 10 bis ca. 15% o-Kresol sieden innerhalb 199—204°, und man kann solche Gemische nicht erkennen, ohne seine Zuflucht zu RASCHIGs Nitriermethode oder zu einer genauen Best. des Kp. zu nehmen. Ferner hebt Vf. die Gleichmäßigkeit und Zuverlässigkeit dieser Nitriermethode hervor und wendet sich gegen die diesbezüglichen Einwendungen HERZOGs.

Für eine eventuelle Aufnahme der neuen Kresolseifenvorschrift in das Arzneibuch gibt Vf. folgende Prüfungsmethode: Werden 100 ccm der Kresolseife bis zur beginnenden Zers. der Seife destilliert, so sollen sich in der Vorlage mindestens 48 ccm Kresol sammeln; das Kresol destilliere innerhalb der oben angegebenen Grenzen, abgesehen von den ersten 30%, die wasserhaltig sind und einen niedrigeren Kp. haben. 1 Tl. der Seife löse sich klar in 9 Tln. W. und 9 Tln. Bzl. 5 ccm Kresolseife dürfen, zu 1 l aufgefüllt, nach 1 Stunde keine Naphthalinflocken zeigen. (Pharmaz. Ztg. 52. 1049—50. 18/12. 1907. Ludwigshafen a. Rh.) HEIDUSCHKA.

Ichthyol-Gesellschaft Cordes Hermanni & Cie., *Die Schwankungen in der Zusammensetzung des Ichthyols.* Die von v. HAYEK (S. 155) behaupteten Schwankungen der Zus. von Ichthyolmustern verschiedener Herkunft werden in Abrede gestellt. (Pharmaz. Ztg. 52. 994. 27/11. 1907.)

JOST.

Mineralogische und geologische Chemie.

H. P. Whitlock, *Einige neue Krystalltypen des Calcits von West Paterson, N. J.* Es handelt sich um Krystalle von bisher noch nicht beobachtetem rhomboedrischen, skalenoeedrisch-rhomboedrischem oder endlich skalenoeedrischem Habitus, an denen auch einige neue Skalenoeeder auftreten. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 24. 426—28. November 1907. New-York State Museum.)

ETZOLD.

F. Cornu, *Über die Bildungsbedingungen von Aragonit und Kalksinter in den*

alten Grubenbauen der obersteirischen Erzbergwerke. So weit bis jetzt die Bildungsbedingungen des Aragonits bekannt sind, reichen sie nicht aus, um die rezente Entstehung des Aragonitsinters oder des Erzbergits (alternierende Lagen von Kalk- u. Aragonitsinter) in vielen steirischen Bergwerken zu erklären. Bei verschiedenen Verss. zeigte sich, daß aus Ca-Carbonatlg. mit Mg-Sulfat beim Verdunsten auf der Oberfläche sammtartige Überzüge von Aragonitnädelen und -sphärolithen entstanden waren; zugleich hatten sich auch Gipskrystalle, sowie im Bodensatz Dolomit gebildet. Mit anderen Lösungsgenossen (Cu-Sulfat, Fe-Carbonat etc.) schied sich Kalkspat aus jener Lsg. aus. Da überall in Steiermark die Möglichkeit für die B. von Mg-Sulfat gegeben ist, dürfte dasselbe die vor unseren Augen erfolgende Aragonitbildung verursachen. (Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 55. 596—98. 7/12. 1907. Leoben.) ETZOLD.

F. Cornu, *Über eine merkwürdige Eigenschaft des Keramohalits.* Faseriger Keramohalit (neutrales Aluminiumsulfat mit 18 Mol. Krystallwasser) wird in einer Wasserdampfatmosfera bald plastisch, nimmt die Beschaffenheit von gesponnenem Zucker an und beginnt schließlich zu fließen. Das weich gewordene, aber noch faserige Mineral zeigt, daß die Fasern in der mannigfachsten Weise gekrümmt, verfilzt, zusammengeschweißt sind, aber ihre ursprüngliche optische Orientierung im wesentlichen noch beibehalten haben. Offenbar ist dieses Verhalten, das an LEHMANNs fl. Krystalle erinnert, durch die Spannung des Wasserdampfes bedingt, denn es tritt in trockner Luft bald die frühere Sprödigkeit wieder ein. (Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 55. 598—99. 7/12. 1907. Leoben.) ETZOLD.

A. Miethe, *Über das Spektrum des Rubins.* Der Rubin hat außer einem sehr verwaschenen Absorptionsstreifen im Gelbgrün und Grün eine Reihe von sehr zum Teil scharfen, feinen Linien u. Streifen, die bisher übersehen sind. Der Vf. stellt sie zusammen; zwei davon, bei 6960 und 6940, stellen die schärfsten bisher überhaupt beobachteten Streifen dar. Die Farbe in der Durchsicht ist je nach der Richtung zur Hauptachse Blauviolett oder Orange, bei der Aufsicht ein reines Rot mit zwei Fluoreszenzlinien, die genau jenen Absorptionslinien entsprechen. Außerdem enthält das Fluoreszenzspektrum einige verwaschene Zonen im Rot; im Blau befinden sich keine Fluoreszenzlinien. Nur Licht zwischen 3800 und 3900 erregt die Fluoreszenz. Ebenso wirken Kathodenstrahlen. Jene rote Doppellinie findet sich nur beim künstlichen u. natürlichen Rubin, weder beim Korund, noch beim Saphir. Das Chrom ist die Ursache der Doppellinie, da sie auch bei mit Chrom gefärbter Thermitacke auftritt. (Ber. Dtsch. Physik. Ges. 5. 715—17. 15/12. [15/11.*] 1907.)

W. A. ROTH-Greifswald.

A. W. G. Bleeck, *Die Jadeitlagerstätten in Upper Burma.* Vf. gibt eine eingehende, auf eigener Anschauung und der Benutzung der gesamten einschlägigen Literatur basierende geologische u. petrographische Beschreibung der Jadeitlagerstätten von Tawmaw, Hwéka u. Mamon in Burma. Bezüglich der Genesis wird angenommen, daß ein vormiocäner Eruptivgang, aus Jadeit u. Albit bestehend, vorliegt. Die ungewöhnliche Mineralparagenesis Jadeit + Albit kann aus einem aplitischen natronreichen Schmelzfuß unter hohem Druck primär entstanden sein, es ist aber auch möglich, daß molekulare Umlagerung stattgefunden hat und ein Teil Nephelin und ein Teil Albit zwei Teile Jadeit gegeben haben. Das Schlußresultat lautet: In dem gemeinsamen Magmabassin gingen weitgehende Spaltungsprozesse vor sich, zunächst drang ein a SiO₂ und Alkalien armer Schmelzfuß hervor, der sich weiter spaltete und zu der meist zentral gelegenen, ursprünglich aus Peridotit, jetzt aus Serpentin bestehenden M. einerseits u. zu der früher als Gabbro, jetzt als sog. „krystalline Schiefer“ ausgebildeten Randzone andererseits sich verfestigte.

Ihnen folgte der natronreiche aplitische Nachschub, ursprünglich vielleicht als Nephelinaplit verfestigt und durch die Einw. des noch jüngeren Granitmassivs zusammen mit den übrigen Gesteinen der Reihe umgewandelt und zu dem heute vorhandenen Jadeit-Feldspatit geworden. (Ztschr. f. prakt. Geologie 15. 341—65. 5/12. 1907. München.) ETZOLD.

F. W. Voit, *Über das Vorkommen von Kimberlit in Gängen und Vulkanembryonen.* (Schluß von Ztschr. f. prakt. Geologie 14. 384; 15. 216; C. 1907. I. 114.) Das Kimberlitgestein wurde allgemein als „serpentinisierte Peridotitbreccie“ aufgefaßt, Vf. hat aber nie so viel Olivin beobachtet, daß dieser Name gerechtfertigt wäre, stets herrscht vielmehr Pyroxen vor, auch den Ausdruck Breccie kann man nur gebrauchen, wenn man ihn auf die eckigen oder runden Gesteins-einschlüsse bezieht, die sonstigen Brucherscheinungen sind auf den mit der Serpentinisierung verbundenen starken Druck zurückzuführen. Die vielfach runde Gestalt der Einschlüsse und die zahlreichen accessorischen Mineralien hängen wahrscheinlich mit der auflösenden und resorbierenden Fähigkeit des Kimberlitmagmas zusammen, das als Ganzes eine homogene selbständige M. darstellt, aber in jedem Distrikt u. Mk. Eigenheiten zeigt, so daß man von verschiedenen Typen sprechen kann. Glas fehlt stets, Feldspat ist noch nicht sicher nachgewiesen, zwischen dem Gang- u. Pipegestein existieren Übergänge, der berechtigte Name ist porphyrischer Pyroxenit und die Zuzählung zu den Diabasen begründeter als zum Peridotit. Im Felde kann man den Kimberlit oft nicht vom Diabas unterscheiden, hat in letzterem in Afrika zwar Diamanten noch nicht nachgewiesen, doch scheinen die eluvialen Lagerstätten aus Diabasen hervorgegangen zu sein. Die bekannten Eklogit-segregationen werden in der Hauptsache vom Vf. als konkretionäre Gebilde aufgefaßt. (Ztschr. f. prakt. Geologie 15. 365—69. 5/12. 1907. Johannesburg.) ETZOLD.

B. Zaloziecki und H. Klarfeld, *Über die optische Aktivität der Erdöle im Zusammenhange mit der Frage nach ihrem Ursprunge.* II. (S. 63.) Aus ihren Unters. folgern Vff., daß lichte, leichte Rohöle meist inaktiv, schwere, dunkle dagegen in der Regel aktiv sind. Die Aktivität beginnt erst in den höheren Fraktionen; bei aktiven Rohölen drehen erst die Fraktionen vom Kp. $19-15$ über 200° , und die Drehung steigt mit der Siedetemperatur. Die *optisch-aktiven* Substanzen der *Erdöle* gehören also zu den höchstsiedenden Bestandteilen derselben. Soviel man aus dem allgemeinen Charakter der galizischen Rohöle schließen darf, sind es weder paraffinische, noch naphthenische Rohöle, die optische Aktivität aufweisen. Ein gemeinsames Merkmal der aktiven Rohöle ist ihre größere Zähigkeit, die ihrerseits mit einem höheren Gehalt an asphaltigen und harzigen Stoffen zusammenhängt. (Eine Ausnahme bildet das lichte, mährische Öl aus Ungarisch-Brod.) Der Gehalt an diesen Substanzen zeigt sich — sehr annäherungsweise — in der leichten Zersetzbarkeit dieser Öle bei der Dest. Der Verlust steigt hier bis $2,2\%$, während er bei nicht oder schwach aktiven Ölen im Höchstfalle $0,36\%$ betrug.

Natürlich brauchen es nicht die asphaltigen u. harzigen Stoffe zu sein, welche die Drehung verursachen; man könnte aber in diesen zur Verharzung hinneigenden Rohölen terpen- und kolophonartige KW-stoffe oder ihnen ähnliche Substanzen annehmen, auf welche — hauptsächlich oder teilweise — die Aktivität zurückzuführen ist. — Ebensowenig begründet wie diese Vermutung ist die Anschauung, welche die Ursache der Drehung den *Cholesterinen* zuschreibt. Der bloße Nachweis der letzteren *im Erdöl* durch ihre Rkk. ist nicht entscheidend, da andere in demselben enthaltene Körper die gleichen Farbenkk. liefern. Es sollte doch leicht sein, einen festen, hochschm., unzers. sd. und charakteristischen Körper, wie es das Cholesterin ist, mit Sicherheit nachzuweisen, ja zu isolieren, wenn es in nennenswerten Mengen

vorhanden wäre. Daß das Cholesterin in Cholesterilen, bezw. in esterartiger Form im Erdöl vorkommt, ist nicht wahrscheinlich. — Die aktiven Petroleumnaphthensäuren können kaum zur Erklärung herangezogen werden, da nach RAKUSIN gut raffinierte Schmieröle bedeutende Aktivität zeigten, obwohl diese Prodd. auf Grund ihrer Reinigung (mit H_2SO_4 und $NaOH$) von genannten Säuren frei sein mußten.

Wichtig für die Beantwortung der Frage nach der Ursache der Aktivität des Erdöles ist die Beobachtung, daß das Bitumen der Braunkohle, sowie namentlich das KRÄMERSche Seeschlickbitumen stark rechtsdrehend sind. — Im Anschluß an diese Feststellungen erörtern Vf. die möglichen Vorgänge bei der B. des Erdöles. (Chem.-Ztg. 31. 1170—72. 23/11. 1907.)

JOST.

Analytische Chemie.

R. Luther, *Über den Zusatz von Indigo beim Titrieren mit Methyl-, bezw. Äthylorange*. Den von C. KIRSCHNICK (Chem.-Ztg. 31. 960; C. 1907. II. 1548) empfohlenen Zusatz von Indigo beim Titrieren gelblich gefärbter Lsgg. mit Methylorange hat Vf. bereits 1905 praktisch erprobt. Durch diesen Zusatz werden noch Titrationsen ermöglicht, die sonst überhaupt nicht mehr ausführbar sind. — Wichtiger noch scheint ein Indigozusatz bei der genauen Titration von farblosen, carbonathaltigen Laugen mit Methyl-, bezw. Äthylorange zu sein. Fügt man nämlich indigschwefelsaures Na hinzu, so erhält das Farbstoffgemenge durch CO_2 einen fast neutral grauen Ton; in der Verdünnung ist es nahezu farblos. Da Indigschwefelsäure durch überschüssiges Alkali gelb gefärbt wird, so beobachtet man beim Titrieren eines Alkalis mit S. einen Umschlag von Gelb durch Grün und Farblos nach Violett. Man titriert auf Farblos (Grau). Die Mannigfaltigkeit der Farben hat den Vorzug, daß man auf die Annäherung an den Endpunkt vorbereitet wird, ein Übertitrieren also auch bei rascher Arbeit leicht zu vermeiden ist. (Chem.-Ztg. 31. 1172. 23/11. 1907.)

JOST.

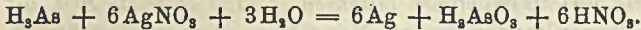
N. Schoorl, *Beiträge zur mikrochemischen Analyse*. In Fortsetzung früherer Arbeiten (Chemisch Weekblad 4. 301. 483. 557. 683; C. 1907. II. 1267. 1867) bespricht Vf. die mikrochemische Analyse der Fe-Gruppe, die Rkk. auf Cobalt u. Nickel, die Trennung von Co u. Ni, die Rkk. auf Eisen, Aluminium u. Chrom, die Trennung von Fe, Al u. Cr, die Rkk. auf Zink u. Mangan, die Vorprüfung auf Zn u. Mn in einem Gemenge u. ihre Trennung. (Chemisch Weekblad 4. 813—34. 14/12. [Sept.] 1907. Amsterdam. Pharm. Chem. Lab. der Univ.)

LEIMBACH.

Hans Reckleben, Georg Lockemann und Alfred Eckardt, *Über die Einwirkung von Arsenwasserstoff auf Lösungen einiger Schwermetallsalze*. In der Absicht, eine brauchbare Methode zur Best. von H_3As zu finden, untersuchten Vf., ob nicht eine Absorption nach den gewöhnlichen gasometrischen Methoden ein einwandfreies Verf. liefere. Zur Aufbewahrung des bei den Verss. verwendeten Gemisches von H u. H_3As benutzten sie das bereits früher (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde 1. 238; C. 1906. I. 1050) beschriebene Flaschengasometer, und verwendeten als Absperrfl. frisch ausgekochte, möglichst konz. $NaCl$ -Lsg., da W. infolge seines Luft-, bezw. Sauerstoffgehalts das Gasgemisch zers. und andere Mittel, wie A., Chl_f , CCl_4 , Glycerin, Petroleum, Bzl., Paraffin, teils wegen ihrer zersetzenden Wrkg., teils wegen ihrer hohen Dampftension oder anderer Eigenschaften sich dafür als ungeeignet erwiesen. Das Messen der Gasvolumina erfolgte in einer mit engem Wassermantel umgebenen Bürette (Fig. 8) von 100—200 ccm Inhalt,

deren unteres, in $\frac{1}{10}$ -ccm geteiltes, 50 ccm fassendes Rohr nach SCHELLBACH mit blauen Streifen auf weißem Grunde hinterlegt war; als Niveaugefäß diente ein zylindrisches Gefäß an Stelle der früher benutzten am Boden tubulierten Flaschen. Die Einw. der Gase auf die verschiedenen Fll. geschah in Gaspipetten.

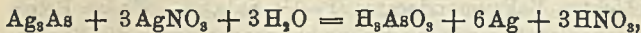
Aus *Silbersalzen* wird durch H_3As , wenn ihre Lsg. konz. ist, gelbes $Ag_3As \cdot 3AgNO_3$ gefällt; in verd. Lsgg. verläuft die Rk. nicht quantitativ nach der von LASSAIGNE aufgestellten Gleichung:



Denn der As-Gehalt der von dem Ag-Nd. abfiltrierten Lösung ist geringer als berechnet, auch entspricht die schwarze Farbe des Nd. nicht der einer reinen Ag-Abscheidung; es findet, wie Vff. zeigen, noch ein zweiter Vorgang statt:



Da aber Ag_3As mit überschüssigem $AgNO_3$ in folgender Weise reagiert:

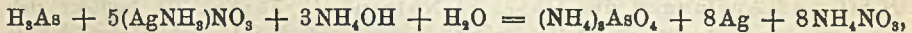


so kann man auch die obige zweite Gleichung als die primäre u. die LASSAIGNEsche als die sekundäre annehmen.

Auf verd. ammoniakalische Silberlösung wirkt H_3As ebenfalls in verschiedener Weise:

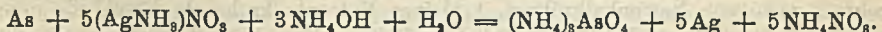
- $H_3As + 3(AgNH_2)NO_3 = Ag_3As + 3NH_4NO_3,$
- $Ag_3As + 3(AgNH_2)NO_3 + NH_4OH + H_2O = NH_4AsO_3 + 6Ag + 3NH_4NO_3,$
- $NH_4AsO_3 + 2(AgNH_2)NO_3 + 2NH_4OH = (NH_4)_3AsO_4 + 2Ag + 2NH_4NO_3.$

Erhitzt man das Gas länger mit überschüssiger ammoniakalischer Ag-Lsg., so verläuft die Rk. folgendermaßen:

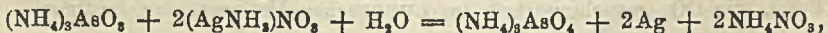


u. man findet keine der anderen Zwischenprodd. mehr in der Lsg.; es werden also durch 1 Mol. H_3As 8 Atome Ag ausgeschieden.

Metallisches As, bezw. auch das As des Ag_3As wird durch ammoniakalische Ag-Lsg. beim Erwärmen zu Arsensäure oxydiert:



Zur quantitativen Best. der arsenigen S. verwendeten Vff. das Verf. von LEOPOLD MAYER (Journ. f. prakt. Ch. 22. 103; Ztschr. f. anal. Ch. 21. 268), wosnach Arsenit durch Kochen mit ammoniakalischer Ag-Lsg. unter Ag-Abscheidung nach Arseniat oxydiert:



dasselbe ist wohl in ammoniakalischer Silbernitrat-, nicht aber in Chloridlsg. anwendbar.

Von Ammoniak allein wird H_3As bei Ggw. von Luft zu Arsensäure oxydiert, wobei sich anfänglich Arsen abscheidet; bei Ausschluß von Luft findet dagegen nur eine Absorption des H_3As u. eine Diffusion desselben durch Ammoniak statt.

Quecksilbersalze absorbieren rasch große Mengen AsH_3 , nicht jedoch die

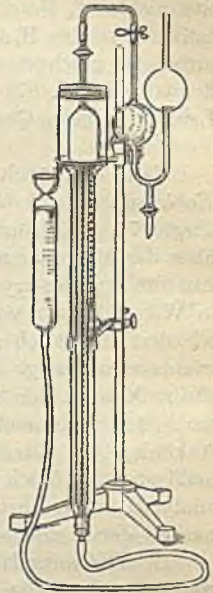


Fig. 8.

letzten Spuren. Kupfersalze wirken bedeutend schwächer als Ag-Salze. Bleiacetat absorbiert erst bei mehrstündigem Schütteln H_3As vollständig, Bleitartrat oder Natriumplumbitlsgg. absorbieren H_3As nur teilweise, ähnlich wirken Lsgg. von Stannichlorid, Ferrichlorid, alkalisches Ferritartrat; dieselben sind also für quantitative Best. des H_3As nicht zu gebrauchen. Nach diesen Unterss. ist daher Silbernitrat das rascheste u. vollkommenste *Absorptionsmittel für Arsenwasserstoff*. (Ztschr. f. anal. Ch. 46. 671—709. Okt.-Nov. [Juli.] 1907. Leipzig. Inst. von E. BECKMANN, Lab. für angew. Chem.) DITTRICH.

Paul Jannasch, *Neue gewichtsanalytische Methoden. I. Die indirekte Best. der Kohlensäure durch die Natriumwolframschmelze*. Man gibt in einem mittelgroßen Pt-Tiegel 7,5 g Natriumwolframat u. mischt es mit 2,5 g reiner Wolframsäure, schmilzt über der Mikroflamme zusammen u. wägt nach dem Wiedererkalten im Exsiccator. Auf die strahlig-krySTALLINISCH erstarrte Schmelze schüttet man das zu untersuchende, in Wägeggläschen vorgewogene feine Carbonatpulver, breitet es oberflächlich aus, schmilzt allmählich zusammen, läßt im Exsiccator abkühlen und wägt. Der Gewichtsverlust zeigt den CO_2 -Gehalt. Zu beachten ist, daß beim Schmelzprozeß kleine Mengen der Schmelze an den Tiegeldeckel spritzen, weshalb man letzteren am besten nicht mehr vom Tiegel entfernt, da die Kügelchen leicht abfallen. Das Abkühlen des durch den Deckel verschlossenen Tiegels geschieht am zweckmäßigsten im frisch beschickten Vakuumexsiccator (1—1½ Stde.). — Einige Beleganalysen, ausgeführt mit Doppelspat, sowie mit Kaliumbicarbonat zeigen die Brauchbarkeit der Methode.

II. *Die indirekte Best. der Salpetersäure in Nitraten mittels der Natriumwolframschmelze*. Die Analysen von reinem, umkrystallisiertem Kalisalpeter wurden in derselben Weise ausgeführt wie die der Carbonate, und gaben sehr genaue Resultate. Bei der Austreibung der HNO_3 durch die Wolframsäure treten keinerlei Reduktionserscheinungen auf. Die Methode ist der Kaliumbichromatschmelze überlegen, weil bei dieser ein Teil des Bichromats zu Chromoxydchromat reduziert wird; ebenso der Boraxschmelze, die eine höhere Schmelztemperatur erfordert u. hygroskopischer ist.

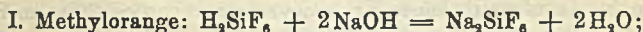
III. *Die gewichtsanalytische Best. der Kohlensäure durch Entw. mittels konz. H_2SO_4 und Auffangen des Gases in Natronkalkröhren*. Vf. bedient sich zur Zers. der Carbonate an Stelle der HCl , bezw. verd. H_2SO_4 einer Schwefelsäure von 96%; D. 1,846. Der Gang der Analyse ist folgender. Man bringt ca. 0,5 g der Substanz in einen kurzhalsigen Kolben von ca. 200 ccm Inhalt und verschließt ihn durch einen Gummistopfen, der außer dem Gasentbindungsrohr einen Tropftrichter enthält. Durch diesen läßt man, nachdem die Vorlagen (Vorchlorcalciumrohr, 2 gewogene Natronkalkröhren, 1 kleines Natronkalkrohr als Abschluß) angeschlossen sind, 20 ccm H_2SO_4 allmählich zufließen. Zum Schluß wird auf 85—90° erhitzt und aus einem mit H_2SO_4 -Natronkalktrockenapp. versehenen Gasometer ein Luftstrom, etwa $\frac{3}{4}$ Std. lang, durch den App. geleitet. Die Zuführung der Luft geschieht durch den Tropftrichter; die Anordnung wird durch Figur erläutert. Mehrere Analysen von $CaCO_3$ u. Na_2CO_3 erweisen die Zuverlässigkeit der Methode. — Verss., die CO_2 gasvolumetrisch im LUNGESchen Ureometer zu bestimmen, ergaben viel zu niedrige Resultate.

IV. Über die *quantitative Verflüchtigung des Arsens aus Lösungen im HCl -strome unter Reduktion des Arsenchlorids zu Arsenchlorür durch Hydrazinsulfat*, mitbearbeitet von E. Heimann (vgl. Journ. f. prakt. Ch. [2] 74. 473; C. 1907. I. 423). Hydrazinsulfat in h. salzsaurer Lsg. reduziert Arsensäure vollkommen zu arseniger Säure. Hierdurch läßt sich der Zusatz reduzierend wirkender Fe-Salze umgehen und infolgedessen *Eisen neben As bestimmen*. — Man dampft

das zu trennende Metallgemisch mit HNO_3 ein, gibt die Lsg. des Rückstandes in konz. HCl (im ganzen ca. 200 ccm) zusammen mit 5 g umkristallisiertem, käuflichem Hydrazinsulfat in einen Destillierkolben, schaltet in üblicher Weise mit W. beschickte Vorlagen dahinter, leitet 15 Minuten lang einen lebhaften HCl -Strom durch das System und destilliert dann innerhalb 3—5 Stunden 125—200 ccm Fl. bei Vorlagekühlung über. Die Best. des As in den Vorlagen geschieht als Ammonium-Magnesiumarseniat oder durch Fällen mit H_2S . — Auch diese Methode wird durch eine Figur verdeutlicht und durch Analysen belegt. (Verhandl. des Naturhist.-Med. Vereins zu Heidelberg. 9. 74—86. Sonderabdruck vom Vf. Ende Juni 1907. Heidelberg. Univ.-Lab.) JOST.

P. Philosophoff, *Zur Bestimmung der Kohlensäure im Elektrolytchlor*. Bei der Analyse des Elektrolytchlors mittels Absorption durch Hg (Chem.-Ztg. 31. 959; C. 1907. II. 1549) kann man die Ablesung dadurch vereinfachen, daß man keine NaCl -Lsg. anwendet und als Niveauröhr ein graduiertes Röhr gebraucht. Das Volumen des absorbierten Cl in der BUNTESchen Bürette wird dabei nach der Abnahme des Hg im Niveauröhr berechnet. Wenn man als Niveauröhr eine graduierte, im oberen Teil mit einer Erweiterung versehene Röhre anwendet, die zur Absorption der Gase bestimmte Röhre dagegen unten mit einer Erweiterung versieht, so kann man die Röhren viel kürzer nehmen. (Chem.-Ztg. 31. 1256—57. 18/12. 1907. St. Petersburg. Chem. Lab. des Technolog. Inst.) HEIDUSCHKA.

Samuel Hönig, *Die quantitative Bestimmung der Kieselfluorwasserstoffsäure*. Die von KOHN und WESSELY (Chem.-Ztg. 31. 204; C. 1907. I. 1073) vorgeschlagene Methode dürfte für die Kontrolle der Fabrikation von Kieselfluornatrium kaum brauchbar sein, da die Fällung des Kieselfluornatriums nicht mit neutralem NaCl erfolgt, sondern mit sodahaltigem, denaturiertem Industriessalz oder mit saurem Natriumsulfat. — Eine rasch ausführbare Methode zur *quantitativen Best. von Kieselfluorwasserstoff bei Ggw. fremder Säuren* (HCl , H_2SO_4) gründet sich auf die Tatsache, daß H_2SiF_6 mit Methylorange als Indicator 2 Mol. NaOH , mit Phenolphthalein, h. titriert, 6 Mol. verbraucht:



Die bei I. verbrauchte Lauge sättigt die fremden Säuren und den H_2SiF_6 , während die für II. erforderlichen ccm NaOH zur Berechnung des H_2SiF_6 -Gehaltes der Lsg. dienen. — Durch dieses Verf. wird nicht nur der in Lsg. befindliche Kieselfluorwasserstoff, sondern auch das gel. Kieselfluornatrium bestimmt, was aber für die Betriebskontrolle von gleicher Bedeutung ist. (Chem.-Ztg. 31. 1207—8. 4/12. 1907. Szabadka.) JOST.

B. Niemeyer, *Zur Analyse von Natriumsuperoxyd*. Anknüpfend an eine Arbeit von LASEKER (Österr. Chem.-Ztg. [2] 9. 164; C. 1908. II. 361), stellt Vf. fest, daß die gasvolumetrische Best. des Na_2O_2 bis zu 1,5%, im Durchschnitt ca. bis zu 0,8%, an aktivem O höhere Werte gibt als die Permanganatmethode. Richtig ausgeführt, ist aber letztere Methode vorzuziehen, zumal sie unter allen Umständen den bei der Wertbest. des Na_2O_2 doch meist allein in Betracht kommenden O angibt, der über H_2O_2 zur Wrkg. gelangt. — Die Analyse ist wie folgt auszuführen: 0,15—0,2 g Na_2O_2 werden in einem im Wägegglas stehenden kleinen Glasschälchen abgewogen. Das Schälchen wird dann mittels einer Zange in ein 500 ccm W. enthaltendes Becherglas in schräger Lage so gebracht, daß es mit dem Na_2O_2 auf den Boden sinkt; man gibt sofort unter Umrühren überschüssige H_2SO_4 hinzu und

titriert mit $\frac{1}{10}$ -n. KMnO_4 -Lsg. Zu beachten ist, daß nicht ein Teil des Na_2O_2 sich auf der Oberfläche des W. verteilt, ohne durch das heruntersinkende Schälchen mitgerissen zu werden. (Chem.-Ztg. 31. 1257. 18/12. 1907.) HEIDUSCHKA.

W. Strecker, *Über die Fällung von Eisen mit Ammoniak in Gegenwart von Weinsäure*. Mit Bezug auf die Arbeit von GROSSMANN und SCHÜCK (Chem.-Ztg. 31. 911; C. 1907. II. 1356) teilt Vf. mit, daß er das Verhalten von Fe-Lsgg., bei Ggw. von nicht allzu großen Mengen Weinsäure, in der Siedehitze, namentlich in der Verdünnung, durch NaOH gefällt zu werden, benutzt hat, um Fe aus Lsgg. abzuscheiden, die durch NH_3 nicht mehr fällbar waren. — Eine tabellarische Übersicht mehrerer Verss. zeigt, daß Fe-Salze bei Gegenwart von Weinsäure durch NH_3 sich vollkommen ausfällen lassen, solange das Mengenverhältnis von 1 Mol. Weinsäure auf 2,5 Atome Fe nicht überschritten wird. Bei höherem Weinsäuregehalt ist die Fällung unvollständig und unterbleibt schließlich ganz. — Die Isolierung einer komplexen Weinsäureeisenverb. aus solchen, durch NH_3 nicht mehr fällbaren Lsgg. gelang nicht. (Chem.-Ztg. 31. 1217. 7/12. 1907. Greifswald. Chem. Inst. der Univ.) JOST.

A. Partheil, *Über Mennige und ihre Prüfung*. Das D. A. B. III. ließ die Mennige in der Weise prüfen, daß 5 g derselben in 10 ccm HNO_3 und 10 ccm W. mit Hilfe von 1 g Zucker gel. und die Lsg. mit gleichviel W. verd. wurde; der Rückstand durfte nicht mehr als 0,075 g betragen. Das D. A. B. IV. schreibt vor, 2,5 g Mennige mit 0,5 g Oxalsäure innig zu verreiben, das Gemisch langsam in 10 ccm h. HNO_3 einzutragen und allmählich mit 25 ccm sd. Wasser zu vermischen; der Rückstand darf höchstens 0,035 g betragen. Die letztere Methode ist, wie bereits K. DIETERICH beobachtet hat, völlig unbrauchbar, und zwar deshalb, wie Vf. gefunden hat, weil eine salpetersaure Lsg. von Bleinitrat durch Oxalsäure gefällt wird. Diese Bleioxalatndd. können je nach den Versuchsbedingungen aus normalem Bleioxalat, aus normalem Bleioxalonitrat und aus Gemischen, vielleicht auch aus basischen Abkömmlingen derselben bestehen. Für das Prüfungsverf. des D. A. B. IV. schlägt Vf. folgende Milchsäuremethode als Ersatz vor. 2,5 g Mennige übergießt man in einem weithalsigen Erlenmeyerkolben von ca. 200 ccm Rauminhalt mit 10 ccm W., 5 ccm Milchsäure und 10 ccm 25%ig. HNO_3 , schwenkt vorsichtig um, sammelt nach beendigter Rk. den event. verbliebenen Rückstand auf einem gewogenen Filter, wäscht mit W., trocknet und wägt. Vf. hat diese Methode bei 51 Mennigproben des Handels geprüft; die weniger bequeme Zuckermethode liefert meist ein um ein geringes höheres Ergebnis. (Arch. der Pharm. 245. 519—28. 23/11. 1907. Königsberg. Pharm.-chem. Lab. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

K. Kof und **H. Haehn**, *Ein interessanter Weg, um äußerst kleine Mengen Quecksilberchlorid nachzuweisen*. (Arch. der Pharm. 245. 529—33. 23/11. 1907. — C. 1907. II. 1580.) DÜSTERBEHN.

E. Rupp und **F. Lehmann**, *Über eine acidimetrische Gehaltsbestimmung des weißen Quecksilberpräcipitats*. In noch einfacherer Weise, als Arch. der Pharm. 241. 447 angegeben, läßt sich der Gehalt des weißen Hg-Präcipitats ermitteln auf Grund seiner Umsetzung mit KJ : $2\text{Hg}(\text{NH}_2)\text{Cl} + 4\text{KJ} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{HgJ}_2 + 2\text{KCl} + 2\text{NH}_3 + 2\text{KOH}$. Die Ausführung der durch mehrere Beleganalysen veranschaulichten Methode gestaltet sich in folgender Weise. Man schüttelt 0,2—0,3 g fein zerriebenes Präcipitat und 2—3 g KJ in 50 ccm W. 3—10 Minuten lang, bis das zunächst gebildete HgJ_2 als Quecksilberjodidjodkalium in Lsg. gegangen ist. Die klare Lsg. versetzt man mit 1—2 Tropfen Methylorangelsg. und titriert mit $\frac{1}{10}$ -n.

HCl auf rosafarbigen Umschlag. 2 Mol. HCl entsprechen 1 Mol. Präcipitat. (Pharmaz. Ztg. 52. 1014. 4/12. 1907.) JOST.

E. Rupp u. F. Lehmann, Über eine einfache Totalanalyse des Quecksilbercyanids. Zur titrimetrischen Bestimmung des Cyans und des Hg in Quecksilbercyanidpräparaten empfehlen Vf. folgende Methode. Man versetzt 20 ccm der wss., zu 100 ccm aufgefüllten Lsg. des Präparates mit 1—2 g KJ und 3—5 ccm KOH, gibt unter Umschwenken 2—3 ccm Formaldehydsg. in 20 ccm W. hinzu und schüttelt 2 Minuten lang, wodurch eine vollständige Reduktion des Hg herbeigeführt wird. Nach dem Ansäuern mit Essigsäure bringt man das abgeschiedene Hg durch Zusatz von 25 ccm $\frac{1}{10}$ -n. J in Lsg. ($\text{Hg} + \text{J}_2 + 2\text{KJ} = \text{K}_2\text{HgJ}_4$), fügt noch 10 ccm verd. H_2SO_4 zu und titriert den Jodüberschuß mit $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat zurück. — Zur Best. des Cyanions setzt man zu 10 ccm der Lsg. 1:100 etwas W. und 5—10 ccm NaOH, fügt unter Umschwenken 25 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jod hinzu ($4\text{NaOH} + 4\text{J} = 2\text{NaJO} + 2\text{NaJ} + 2\text{H}_2\text{O}$) u. erwärmt 20—30 Minuten auf dem Wasserbade oder läßt 2—3 Stdn. stehen [$\text{Hg}(\text{CN})_2 + 2\text{NaJO} + 2\text{NaJ} = \text{Na}_2\text{HgJ}_4 + 2\text{NaCNO}$]. Hierauf füllt man mit W. zu ca. 100 ccm auf, säuert mit verd. HCl an ($\text{NaJO} + \text{NaJ} + 2\text{HCl} = 2\text{J} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{NaCl}$) und titriert nach 1—2 Minuten das unverbrauchte Jod mit $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat zurück. (Pharmaz. Ztg. 52. 1020. 7/12. 1907.) JOST.

Wilbur L. Scoville, Benzoesäure, bezw. Zimtsäure in der Nahrungsmittelanalyse. Bei einer Unters. von stark nach Zimt- und Nelkenöl riechenden Konserven (*sweet pickles*) wurde fälschlicher Weise ein Zusatz von Benzoesäure als konservierendes Mittel vermutet u. beanstandet, während in Wirklichkeit nur Zimtsäure vorhanden war. Vf. hat nun durch eingehende Verss. nachgewiesen, daß die für die Best. u. Identifizierung der Benzoesäure üblichen Rkk. — *Eisenchlorid-* u. *Metadinitrobenzoesäureprobe* — auch mit der chemisch und physikalisch nahestehenden Zimtsäure erhalten werden, u. man somit leicht zu Trugschlüssen kommen kann. Als beste Rk. zur Unterscheidung der beiden SS. hat sich die Manganprobe erwiesen. Während Mangansalze mit zimtsauren Salzen — wenn auch langsam — einen allmählich krystallinisch werdenden Nd. bilden, wird mit Benzoaten keinerlei Nd. erhalten.

Zimtöl wird häufig in Nahrungsmitteln angetroffen, und bei einer Analyse ist es schwierig, die durch Oxydation entstehende Zimtsäure so rein zu erhalten, um sie durch ihren F. zu identifizieren. Vf. empfiehlt daher, eine Fl., die in neutraler Lsg. mit FeCl_3 einen Nd. gibt, gleichfalls mit Lsgg. von Mangansulfat oder -chlorid zu prüfen. Erhält man damit nach 1-stdg. Stehen einen Nd., so ist Zimtsäure vorhanden. Erfolgt kein Nd., so läßt dies auf Anwesenheit von Benzoesäure schließen. (Amer. Journ. Pharm. 79. 549—51. Dez. 1907.) VOLLAND.

Harry S. Reed, Der Nachweis und die Bestimmung von Benzoesäure in Saucen, Früchten und Zider. Nachweis: 100 g der Probe werden mit verd. H_2SO_4 angesäuert und wiederholt mit Chlf. extrahiert. Das Chlf.-Extrakt wird jedesmal im Scheidetrichter soweit als möglich von der wss. Lsg. getrennt und die letzten Spuren durch Zentrifugieren abgeschieden. Der Erfolg sowohl der qualitativen, als auch der quantitativen Bestst. hängt hauptsächlich von der sorgfältigen Extraktion ab. Das Chlf.-Extrakt wird in das Gefäß A (Fig. 9) gebracht, A direkt mit einer Saugpumpe verbunden und das Chlf. spontan in einem Luftstrome verdunsten gelassen. Nach vollständiger Verdunstung wird A in einem Exsiccator vollkommen getrocknet. Dann wird A mit B verbunden und bis zum Hals des Trichteraufsatzes c in ein Sandbad eingestellt. B, das annähernd n. NaOH enthält, wird dann mit der Saugpumpe verbunden und der Sand allmählich auf 145° erhitzt. Diese Temperatur wird einige Minuten lang erhalten und schließlich bis auf 260°

erhitzt. Benzoesäure sublimiert u. wird in *B* als Natriumbenzoat zurückgehalten. Die wss. Natriumbenzoatlsg. wird in einem Scheidetrichter mit verd. H_2SO_4 angesäuert und mit Chlf. extrahiert. Das Chlf.-Extrakt wird in einer Porzellanschale mit alkoh. KOH alkal. gemacht u.

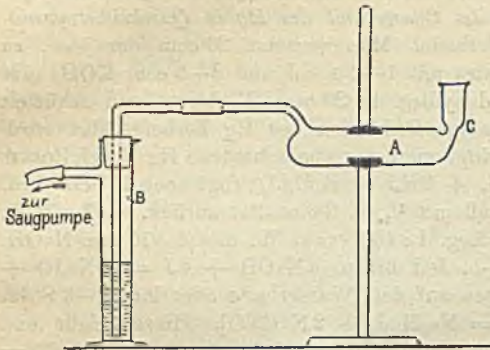


Fig. 9.

auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Den Rückstand erhitzt man mit konz. H_2SO_4 über offener Flamme, bis weiße Dämpfe auftreten, und oxydiert die gebildete Sulfobenzoesäure zu m-Dinitrobenzoesäure und die organische Substanz mit etwas KNO_3 . Die saure Lsg. der m-Dinitrobenzoesäure läßt man erkalten, verd. mit W., läßt wieder erkalten, macht mit NH_3 alkal. und reduziert die in einer Porzellanschale befindliche Lösung durch Einleiten von H_2S . Die geringste Spur m-diaminbenzoesaures

NH_4 ruft eine von dem weißen Grund der Schale sich deutlich abhebende kirschrote Färbung hervor.

Die *quantitative Bestimmung* beruht darauf, daß Benzoesäure ihrer wss. Lsg. durch Chlf. quantitativ entzogen werden kann, und daß ihr Ca-Salz in W. leichter l. ist, als die Ca-Salze anderer vegetabilischer SS., wie Äpfel-, Wein-, Oxalsäure etc. Zunächst wird in der gleichen Weise verfahren, wie bei der qualitativen Probe. Das aus der in *B* enthaltenen Natriumbenzoatlsg. gewonnene Chlf.-Extrakt wird in einem Becherglase spontan verdunsten gelassen u. der Rückstand mit 25 ccm Kalkmilch, die 0,0145 g Ca im ccm enthält, versetzt. Die Kalkmilch wird durch Einw. von W. auf metallisches Ca dargestellt. Nach Zusatz der Kalkmilch wird auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Der aus den Ca-Salzen vegetabilischer SS. u. hauptsächlich aus $CaCO_3$ bestehende Rückstand wird in 25 ccm W. aufgenommen u. das Ungelöste mit 15 ccm W. gewaschen. Gleichzeitig wird in einem anderen Becherglase ein blinder Vers. mit 25 ccm desselben Kalkwassers ausgeführt, wobei sorgfältig darauf zu achten ist, daß dieselben Mengen W. angewendet werden. Die Filtrate werden in Platinschalen auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und die Rückstände über dem Gebläse verascht. Das zurückbleibende CaO wird in 2 ccm 2-n. HCl gel. und mit $\frac{1}{10}$ -n. NaOH gegen Phenolphthalein als Indicator zurücktitriert. Die bei dem blinden Vers. ermittelte Menge CaO wird von der bei der Probe gefundenen Menge abgezogen u. die Differenz auf Benzoesäure umgerechnet. Die Methode erfordert viel Zeit, gibt aber genaue Resultate. (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 1626—29. November 1907. Michigan Agr. Coll., Chem. Dep.)

ALEXANDER.

F. Härtel u. P. Hase, *Untersuchung von Marzipan und Marzipanwaren*. (Vgl. auch MATTHES, Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 9. 726; C. 1905. II. 653.) Veranlaßt durch einen Artikel des Gordian (Nr. 276. 20/10. 1906) untersuchten die Vff. eine Reihe von Marzipanmassen und -waren. Die Unters. erstreckte sich auf folgende Bestst.: 1. Feuchtigkeitsgehalt, bestimmt aus der Differenz des ursprünglichen Gewichtes und dem des Fettes und der fettfreien Trockensubstanz. 2. Fettgehalt. Marzipan wird mit Sand verrieben und mit Ä. nach SOXHLET extrahiert. 3. Fettfreie Trockensubstanz. 4. Mineralbestandteile aus der 10 g ursprünglicher Substanz entsprechenden Menge fettfreier Trockensubstanz. 5. Alkalität der Asche. a) Lösl. Alkalität, durch Anwaschen der Asche mit

der 1000-fachen Menge W. b) Unl. Alkalität. 6. Best. des Zuckers. Letztere Best. wurde wie folgt ausgeführt: Die fettfreie Trockensubstanz (20 g Ursbstanz entsprechend) wurde mit lauwarmem W. gelöst, 6 ccm Bleiessig und 12 ccm gesättigte Na_2SO_4 -Lsg. hinzugefügt, bei 20° auf 200 ccm aufgefüllt u. filtriert. 100 ccm des Filtrates wurden etwas eingedunstet, mit 5 ccm HCl (D. 1,19) bei 68—70° in 5 Min. invertiert und auf 100 ccm bei 20° aufgefüllt. Beide Filtrate wurden bei 20° im 200 mm-Rohr polarisiert. Der Wert für scheinbaren Rohrzucker wird gefunden durch Multiplikation der Drehungsgrade vor Inversion mit 7,50; der Wert für berechneten durch Multiplikation der Drehungsverminderung mit 5,65. Der Gehalt von Stärkesirup wurde mit Hilfe der JUCKENACKSchen Tabelle (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 8. 10; C. 1904. II. 734) ermittelt. Zur Best. des l. Extraktes wurde die fettfreie Trockensubstanz (10 g Ursbstanz entsprechend) mit 250 g W. geschüttelt, filtriert und die Best. mit 25 ccm des Filtrates nach der Weinvorschrift ausgeführt.

Durch die KREISSche (vgl. CHWOLLES, Chem.-Ztg. 27. 33; C. 1903. I. 422) bezüglich der BELLIEESche (Ann. Chim. analyt. appl. 4. 221; C. 99. II. 453) Rk. läßt sich ein Ersatz der Mandeln durch andere Amygdaleenkerne erkennen, und zwar ist ein Zusatz von 5% noch nachweisbar. Vf. erachten einen Zu- bezüglich Ersatz der Mandeln durch Aprikosenkerne für deklarationspflichtig.

Von den 21 dem Handel entnommenen Marzipanen waren, wenn man von dem Gehalt an Pfirsich- bezüglich Aprikosenkernen absieht, nur 3 wegen zu hohem Gehalt an Stärkesirup bei gleichzeitig zu niederem Fettgehalt zu beanstanden. (Pharm. Zentralhalle 48. 1029—35. 12/12. 1907. Leipzig. K. Unters.-Anstalt b. Hyg. Inst.)

HEIDUSCHKA.

R. Trommsdorff, *Bemerkungen zu dem Artikel von Schuppis: „Die Milchleukozytenprobe nach Trommsdorff“*. (Vgl. Münch. med. Wchschr. 53. 541; C. 1906. I. 1564; Arch. f. Hyg. 62. 136; C. 1907. II. 1557.) Vf. widerlegt die einzelnen, von SCHUPPIUS gegen seine Milchleukozytenprobe erhobenen Einwände. (Arch. f. Hyg. 63. 122a bis 122d. München. Hyg. Inst. d. Univ.)

PROSKAUER.

H. Lührig u. A. Hepner, *Zur Beurteilung der Reinheit des Butterfettes*. (Vgl. AENOLD, Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 14. 147; C. 1907. II. 1099.) Aus einer Mischmilch von 99 mit Rübenblättern gefütterten Kühen eines Stalles wurden täglich 1 l Sahne im Laboratorium in einer Handbuttermaschine ausgebuttert und das erhaltene Butterfett untersucht (vgl. auch SIEGFELD, Ztschr. f. Unters. Nahrsg.-Genußmittel 13. 513; C. 1907. II. 86 und AMBERGER, Ztschr. f. Unters. Nahrsg.-Genußmittel 13. 614; C. 1907. II. 624). Aus den gewonnenen Daten geht folgendes hervor: Auf die Höhe der REICHERT-MEISSELSchen Zahl (RMZ.) wirkt die Rübenblattfütterung nicht ein. Da zur Ermittlung der 2. Silberzahl eine 2. Dest. vorgenommen werden mußte, wurde auch in diesem Destillat nochmals die (II.) RMZ. ermittelt. Sie schwankt zwischen 3,10 u. 4,19 und beträgt zwischen 10,6 u. 14,1% vom Werte der I. RMZ. — Die VZZ. steigen u. erreichen ein Maximum von 238,5, gegen Schluß der Fütterungsperiode nehmen sie wieder ab. Ebenso verhalten sich die VZZ. der nichtflüchtigen Fettsäuren. Die Differenzen zwischen VZ. der Fette u. derjenigen der zugehörigen nichtflüchtigen Fettsäuren schwanken zwischen 10,0 u. 14,4 mg für 1 g Substanz. — Das Mol.-Gew. der nichtflüchtigen festen Fettsäuren weicht von den seinerzeit für Butterfett als normal angenommenen Werten ganz erheblich ab. Auch das Mol.-Gew. der wasserlöslichen flüchtigen Fettsäuren zeigt erhöhte Werte, das Gleiche gilt von der „Differenz“ zwischen RMZ. u. VZ. — Die Refraktion des Fettes bewegt sich nach vollem Einsetzen der Rübenblattfütterung zwischen —3,4 und —4,3, die der nichtflüchtigen Fettsäuren (bei 40°) zwischen 30,4 und 29,0. — Eine Steigerung der POLENSKESchen Zahl ist

ersichtlich, doch bleiben alle Werte mit 2 Ausnahmen innerhalb der Grenzwerte. Auch die POLENSKESchen Zahlen aus 1,5 g u. aus 0,5 g Fett, die bei dreimaliger Dest. von je 110 ccm Fl. erhalten wurden, zeigen in gleicher Weise steigende Tendenz. — Die II. Caprylsäurezahlen steigen anfangs langsam an und zeigen schließlich Werte, wie sie DONS (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 14. 333; C. 1907. II. 1452) bei einer Beimischung von ca. 10% Cocosfett zu Butterfett erhalten hat. — Die Barytwerte nach AVÉ-LALLEMANT (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 14. 317; C. 1907. II. 1453) geben hier folgende Grenzzahlen: Insgesamt 309,2—325,7, unl. Barytwert (b) 246,3—257,0, l. Barytwert (c) 53,9—75,2, $b - (200 + c)$ ist —8,6 bis —27,1. 7 Proben zeigen über jene von AVÉ-LALLEMANT angegebenen Zahl hinausgehende Werte. — Die Jodzahlen sinken im Anfang und bewegen sich dann zwischen 26,1 u. 28,5.

Von den 18 untersuchten Butterfetten wurde eine einzige Mischprobe hergestellt und ein Teil davon mit ca. 20% Fremdfetten (Schweinefett und Palmin) versetzt. Beide Proben wurden in gleicher Weise wie die Einzelbutterfette untersucht, außerdem noch dem ARNOLDSchen Anreicherungsverf. unterworfen und mit A. ausgekocht. In der Analyse des reinen Gemisches zeigt sich deutlich der Charakter des durch Rübenblattfütterung erzeugten Milchfettes, und das durch Zusatz von Fremdfetten hergestellte Fett zeigt Zahlen, die absolut nicht als sicherer Beweis für eine stattgehabte Verfälschung verwertet werden können. Vf. werden weitere Verss., insbesondere mit getrockneten Rübenblättern, vornehmen. (Pharm. Zentralhalle 48. 1049—56. 19/12. 1067—72. 26/12. [Dezbr.] 1907. Breslau. Chem. Unters.-Amt d. Stadt.)

HEIDUSCHKA.

T. B. Hodgson, *Eine neue Butterkonstante*. Das Verf. beruht auf der Oxydation der freien Fettsäuren mittels KMnO_4 . 1g filtriertes Butterfett wird wie üblich mit $\frac{1}{2}$ -n. alkoh. KOH verseift und der A. durch wiederholtes Eindampfen mit W. verjagt; der trockene Rückstand wird in 1000 ccm W. gelöst und 20 ccm dieser Lsg. mit 50 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KMnO_4 -Lsg. u. mit 50 ccm einer etwa 50%ig. H_2SO_4 $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem kochenden Wasserbade erhitzt. Der Überschuß des KMnO_4 wird zurücktitriert und die zur Oxydation verbrauchte Menge O, bezogen auf 100 g Fettsäuren, berechnet. Vf. nennt diese Zahl das „Sauerstoffäquivalent“; es ist für reines Butterfett praktisch konstant u. beträgt 167,2; bei margarinehaltiger Butter ist es wesentlich geringer (in einem Falle z. B. 120). (Chem. News 96. 273 bis 274. 6/12. 1907. Birmingham. Analyt. Abt. der Univ.)

RÜHLE.

T. B. Hodgson, *Das Sauerstoffäquivalent von Cocosfett*. Dieser Wert (s. vorst. Ref.) schwankt für verschiedene Sorten Cocosfett zwischen 72,0 u. 107,2 u. beträgt im Mittel 88,66. (Chem. News 96. 288. 13/12. 1907. Birmingham. Analyt. Abt. d. Univ.)

RÜHLE.

J. Freundlich, *Rohprotein in Cocosölen*. Schwierigkeiten bei der Verarbeitung von Cocosölen zu Speisefetten werden vielfach auf einen größeren Gehalt dieser Öle an Eiweißsubstanzen zurückgeführt. Vf. hat daher in 10 verschiedenen Cocosölen das sogenannte Rohprotein einmal direkt nach KJELDAHL, dann nach FENDLER-KJELDAHL (vgl. FENDLER, Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 6. 981; C. 1904. I. 58) bestimmt. Dabei fand Vf. durchweg nur wenige Hundertstel %, ja meist nur 0%, so daß man höchstens von Spuren Eiweiß in den Ölen sprechen kann. Jedenfalls können diese Spuren Eiweiß nicht die Ursache der im Fabrikationsbetrieb auftretenden Schwierigkeiten bei der Verarbeitung einzelner Cocosöle sein; diese Ursache ist vielmehr, wofür auch Unters. von Vf. sprechen, in den sogenannten N-freien Extraktstoffen zu suchen, besonders in den Schleimstoffen, die so häufig

beim Pressen verschiedener Ölsaaten ins Öl übergehen. Die Extraktstoffe werden gewöhnlich bei der Analyse aus der Differenz berechnet; man wird aber nicht umhin können, die einzelnen Extraktstoffe analytisch zu bestimmen. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 14. 302—5. Dezember 1907 u. 15. 3—7. Januar 1908. Mannheim. Lab. der Palmfabrik H. SCHLINCK u. Comp.) ROTH-Cöthen.

P. Soltzien, *Cocosfett übt auf die Sesamölreaktionen keinen Einfluß aus*. Entgegen Beobachtungen von anderer Seite (Seifensieder-Ztg. 34. Nr. 10), aber in Übereinstimmung mit seinen früheren Verss. (Pharmaz. Ztg. 1897. Nr. 79; Ztschr. f. öffentl. Ch. 1899. 15—16) weist Vf. neuerdings nach, daß ranzige Fette die Sesamölkk. beeinträchtigen, bezw. ihren Eintritt ganz verhindern können, daß aber unverdorbenes Cocosfett hierauf ohne Einfluß ist. (Seifensieder-Ztg. 34. 1230. 18/12. [23/10.] 1907. Görlitz.) RÜHLE.

F. Utz, *Über Segurabalsam*. Vf. erfuhr, daß zum Verfälschen von Copaivabalsam nicht mehr Gurjunbalsam allein, sondern in Mischung mit Segurabalsam diene. Dieser Balsam stellt eine dunkelbraune, ähnlich wie Perubalsam gefärbte, zähe, dickfl. M. dar von angenehmem Geruch, die beim Erwärmen dünnfl. wird und beim Erhitzen gelbe, mit leuchtender Flamme brennbare Dämpfe entwickelt. Konstanten des Segurabalsams: D^{15} 1,0337, SZ., direkt 14,04, VZ., kalt 92,66 und EZ. 78,62. Destilliertes W., mit dem Balsam geschüttelt, rötet nicht blaues Lackmuspapier; in Chlf., Bzn., PAe. und CCl_4 löst sich der Balsam zu einer klaren, rotbraunen Fl., in A. zum Teil l. Bei einer Verfälschung mit Segurabalsam und Gurjunbalsam zugleich — der alleinige Zusatz des Segurabalsams erscheint wegen seiner Konsistenz und Färbung ausgeschlossen — wird D. erhöht, SZ. erniedrigt, EZ. erhöht und die VZ. kaum beeinflußt. Bei der Dest. des Segurabalsams gingen außer 5% W. 30—40% eines hellbraunen, äth. Oles von angenehmem Geruch, D^{15} 0,9541, Brechungsindex bei 15° 1,4992, Polarisation im 200 mm-Rohr -19° , über. — Die von TURNER (Pharm. Zentralhalle 48. 424; C. 1907. II. 193) angegebene Methode zum Nachweis von Gurjunbalsam in Copaivabalsam kann Vf. empfehlen; Segurabalsam zeigt jedoch dabei (und ebenso das aus ihm abdestillierte äth. Öl) dieselben Färbungen wie reiner Copaivabalsam. — Wenn auch eine Fälschung mit Segurabalsam u. Gurjunbalsam kaum zur Ausführung gelangen dürfte, weil der letztere Balsam leicht nachzuweisen ist, so ist es doch sehr leicht möglich, daß Gemische von Segurabalsam mit entsprechenden Anteilen des von anderen Portionen abdestillierten äth. Oles zur Fälschung benutzt werden. Jedenfalls sind bei der Billigkeit des Segurabalsams im Handel noch mehr gefälschte Copaivabalsame anzutreffen als bisher. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 14. 295—96. Dezember 1907. Würzburg. Hyg.-chem. Unters.-Stat.) ROTH-Cöthen.

J. Boes, *Zur Untersuchung von Gummiswaren*. Zum Zwecke der Vulkanisationsbeschleunigung wird zuweilen ein Glättezusatz bei Kautschuk gemacht; auch bei Regeneraten ist in vereinzelt Fällen ein Bleiglättegehalt bekannt geworden. Solcher Kautschuk ist zu Gummikompositionen für hygienische Artikel gesetzlich unzulässig. Zur quantitativen Best. von Blei und Zink in den Gummiswaren empfiehlt Vf. folgende Methode.

Man zerstört ca. 1 g dieser Objekte in einem geräumigen und bedeckten Porzellantiegel durch Eindampfen mit konz. HNO_3 . Der schmierige Rückstand wird mit einem Gemisch von Soda und Salpeter gut gemischt und in bedecktem Tiegel vorsichtig geschmolzen. Die erkaltete M. wird mit HNO_3 ausgezogen, das Filtrat zur Trockne gedampft, der Rückstand unter Zusatz von wenigen Tropfen HNO_3 in W. gelöst und die Bleislg. mit verd. H_2SO_4 in der Kälte gefällt. Nach mehrstdg.

Absetzen filtriert man ab, wäscht zunächst den Nd. mit verd. H_2SO_4 aus, bis alle l. Anteile entfernt sind, und verdrängt alsdann die H_2SO_4 aus dem Nd. durch Alkohol. Nach dem Trocknen bringt man die Hauptmenge des Nd. auf ein Uhrglas. Das Filter wird in einem gewogenen Porzellantiegel verascht, die Asche wird in wenig HNO_3 gelöst, einige Tropfen verd. H_2SO_4 hinzugefügt, abgedunstet und erwärmt, bis das zurückbleibende Bleisulfat trocken ist. Die Hauptmenge des Bleisulfats wird hinzugefügt und alsdann einige Zeit bei dunkler Rotglut geglüht.

Eine Abscheidung des *Zinks* durch direkte Fällung des schwefelsauren Filtrats vom Bleisulfat mit Na_2CO_3 -Lsg. ist wegen der schweren Überführung des basischen Salzes in ZnO nicht zu empfehlen. Die Zinklsg. wird daher zunächst mit Na_2CO_3 neutralisiert, dann mit Essigsäure angesäuert, mit hinreichenden Mengen von Rhodanammonium versetzt und mit H_2S gesättigt. Man läßt im geschlossenen Kolben absetzen, wäscht den Nd. mit 5% Rhodanammonium enthaltendem H_2S -Wasser anfangs durch Dekantieren, schließlich auf dem Filter mit H_2S -Wasser unter Bedeckung des Trichters aus. Man löst das noch feuchte Zinksulfid in HCl , wäscht das Filter zunächst mit HCl , dann mit h. W. nach, versjagt den H_2S durch Erhitzen und fällt nunmehr aus der salzsauren Lsg. das Zn vorsichtig mit Na_2CO_3 als Zinksubcarbonat, das alsdann ausgewaschen, getrocknet, geglüht, als ZnO gewogen und als Zn berechnet wird. (Apoth.-Ztg. 22. 1105. 18/12. 1907.) VOLLAND.

P. Biginelli, *Die Gerbsäure bei toxikologischen Untersuchungen*. Die Angaben über Gerbsäure in der Literatur u. besonders auch in den toxikologischen Werken bedürfen in mancher Hinsicht der Ergänzung u. zum Teil auch der Berichtigung. Im ersten Teil der Arbeit beschreibt Vf. die Verb. der Gerbsäure mit Lösungsmitteln (Ä. und A.). — Wasserfreie Gerbsäure gibt im Soxhletapp, mit reinem Ä. — entgegen DRAGENDORFF ist Gerbsäure, wie schon PELOUZE (Ann. Chim. et Phys. 54. 337; 56. 303) gezeigt, in Ä. zum Teil l., und zwar weniger in w., als in k. Ä. l. —, wenn man alsbald den über den sich bildenden sirupösen Rückstand befindlichen überschüssigen Ä. entfernt, eine *Verb.*, $C_{14}H_{10}O_9$, $2C_4H_{10}O$, sirupöse Fl., die an der Luft allmählich völlig den Ä. verliert und unter Aufnahme von 2 Mol. W. in die gewöhnliche Gerbsäure, $C_{14}H_{10}O_9$, $2H_2O$, übergeht. Mit reinem, wasserfreiem Ä. liefert wasserfreie Gerbsäure die ebenfalls sich allmählich wieder zers. *Verb.*, $C_{14}H_{10}O_9$, $3C_4H_{10}O$. Das gewöhnliche Tannin mit 2 Mol. H_2O , bezw. seine wss. Lsg. gibt mit Ä. eine *Verb.* $C_{14}H_{10}O_9$, $5C_4H_{10}O$, $6H_2O$, die identisch mit der von PELOUZE (l. c.) und von SISLEY (Bull. Soc. Chim. de France 9. 757) beschriebenen *Verb.* ist, für die allerdings letzterer die Formel $(C_{14}H_{10}O_9)_2(C_4H_{10}O)_7$, H_2O angenommen hat. Auch mit A. bildet die Gerbsäure unter Wärmeentw., wie mit Ä., wahre *Verb.*, u. zwar ganz analog gibt wasserfreie Gerbsäure mit konz. A. den *Körper*, $C_{14}H_{10}O_9$, $2C_2H_5OH$ und mit absol. A. den *Körper* $C_{14}H_{10}O_9$, $3C_2H_5OH$.

Über das Verhalten der Gerbsäure gegen Mineralsäuren finden sich in der Literatur ebenfalls abweichende Angaben. Nach Vf. fällt eine wss., 1%ig. Gerbsäurelsg. nicht mit einer wss. Lsg. von HNO_3 unter 20%, mit einer wss. H_2SO_4 unter 10 u. einer HCl unter 5%. Die mit den Mineralsäuren entstehenden *Verb.*, mehr oder weniger helle, fleischfarbene Flocken, sind im Überschuß der sauren Lsg., in der sie gefällt sind, unl., dagegen l. in destilliertem W. Mit H_2SO_4 wurde die *Verb.* annähernd der Formel $C_{14}H_{10}O_9$, H_2SO_4 , $12H_2O$ erhalten, die zunächst anscheinend 14 Mol. H_2O enthält und dann in die stabilere Form mit 12 Mol. übergeht. Mit HCl wurde die *Verb.* $(C_{14}H_{10}O_9)_2$, $2HCl$, $20H_2O$ erhalten, deren wss. Lsg. die salzsaure Gerbsäurelsg. von KIPPENBERGER darstellt, die dieser (Grundlagen für den Nachweis von Giftstoffen) vorwiegend bei der Trennung von Alkaloiden anwendet. Man muß jedenfalls bei Anwendung von Gerbsäure als Reaktiv auf die

Ndd. dieser S. mit H_2SO_4 und HCl Rücksicht nehmen, die im Gegensatz zu den Alkaloidtannaten in reinem, destilliertem W. all. sind.

Wie Chinin (vergl. Vf., *Gaz. chim. ital.* 37. II. 205; C. 1907. II. 2063), verhält sich gegen Gerbsäure auch *Cinchonin*, *Chinidin*, *Cinchonidin*, *Strychnin*, *Brucin*, *Cocain*, *Papaverin*, *Solanin*, *Narcotin* u. andere Alkaloide. Mit der Salzsäuregerbsäure reag. bildet Chininchlorhydrat falsche Tannate, z. B. die früher beschriebenen Verb. ($C_{30}H_{24}O_3N_2, 2HCl$), $5C_{14}H_{10}O_6, 13H_2O$, bzw. $C_{20}H_{14}O_2N_2, 2HCl, 5C_{14}H_{10}O_6, xH_2O$. Bei Anwendung von Gerbsäure als Reaktiv auf Alkaloide wendet man zweckmäßig einen Überschuß der S. an. (*Gaz. chim. ital.* 37. II. 506—20. 21/11. [9/9.] 1907. Rom. Chem. Lab. Sanità pubblica.) ROTH-Cöthen.

Technische Chemie.

O. N. Witt, *Die Entwicklung der technischen Chemie in den letzten 40 Jahren*. Zusammenfassender Vortrag in der Festsitzung der Deutschen Chemischen Gesellschaft über die wichtigsten Fortschritte in den letzten 40 Jahren. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4644—52. 7/12. [11/11*.] 1907.) BLOCH.

R. W. Vicarey, *Akkumulatoren und ihre Elektrolyten* (vgl. S. 173). Der zum Zwecke der Formierung der Platten benutzte N muß vollständig wieder entfernt werden, da sonst verschiedenartige Mißstände auftreten. NH_3 wirkt zersetzend auf PbO_2 ; oft haben Platten 10—20% ihrer Kapazität plötzlich eingebüßt. Eine gleichfalls auf die Ggw. von N zurückzuführende Beobachtung ist das ungewöhnliche Fallen des spez. Gewichts des Elektrolyten bei der Entladung, während dasselbe bei der darauffolgenden Ladung nicht entsprechend steigt. — Selbst in Werken, die mit Vorsicht N-Verb. verwenden, beobachtet man ein periodisch auftretendes, übermäßiges Abbröckeln von PbO_2 , plötzliche, abnorme Erhitzung des Elektrolyten, Ndd. schwammigen Bleies, die zu Kurzschluß führen, und ein ungewöhnliches Anwachsen der Positiven während der Formierung. Das häufig hindernd auftretende Bleisulfat bildet Krystalle der Zus. $2PbSO_4 \cdot PbO$. — Bedeutend vergrößert werden die störenden *Einflüsse des N in Akkumulator bei gleichzeitiger Ggw. von Fe*. Von allen metallischen Verunreinigungen ist die durch Fe am häufigsten u. am wenigsten zu umgehen. Als Ergebnis seiner Verss. zeigt Vf. in drei Tabellen die bei verschiedenen Stromstärken in Ggw. von Fe, von NH_3 und von beiden gleichzeitig auftretenden Verluste, die im letzteren Falle bei weitem am größten sind. Diese Ergebnisse werden durch die Verss. anderer Forscher bestätigt. (Elektrochem. Ztschr. 14. 179—84. Dezember 1907.) JOST.

W. Favre, *Zur Frage der Schlammverzehrung in der Faulkammer*. Die Angaben über die Größe der Schlammverzehrung in Faulkammern gehen sehr auseinander. Vf. beschäftigte sich daher mit der Frage, welche festen Bestandteile der Abwässer in einer Faulkammer überhaupt zersetzungsfähig sind, welche Stufe sie dabei erreichen und innerhalb welchen Zeitraumes und unter welchen Bedingungen die Zers. am besten vor sich geht. Zu den Verss. wählte Vf. Eiweißstoffe (Eiweiß, Fleisch, Fische), Albumoide (Knorpel, Sehnen, Wollstoffe, Federn), Fette, Kohlehydrate (Gemüsesorten, Kork). Die Verss. erfolgten in einer Faulkammer, ferner in einer Tonne mit stehendem Faulwasser, das der gleichen Faulkammer entstammte, und zum Vergleich in einer Tonne mit fortwährend sich erneuerndem Leitungswasser. Eiweißkörper zeigten die leichteste Zersetzbarkeit, Albumoide gingen ebenfalls in der Faulkammer, je nach ihrer Abstammung, mehr oder minder schnell in Lsg. über. Fette scheinen gegen Fäulnis am beständigsten zu sein,

während Kohlehydrate oder Stoffe, die besonders reich daran sind, in der Faulkammer sehr leicht zerfielen. Auch Cellulose erlitt zweifellos eine Zers. Kork blieb unverändert.

Die Verss. zeigen auch, welche Stoffe nach Möglichkeit, und zwar schon vor dem Eindringen in die Faulkammer, abgesondert werden müßten. Dazu gehören die fettartigen Stoffe. Stagnierendes W. wirkt auf den Zersetzungsprozeß erheblich verzögernd. Daher muß man Faulkammern für mehrtägigen Aufenthalt vermeiden, es dürfen keine toten Winkel in der Faulkammer vorhanden sein. Zum Schluß macht Vf. Vorschläge für die Unters. und vergleichende Beurteilung verschiedener Faulkammern, ihrer Zersetzungsenergie und der jeweilig dazu nötigen Zeiten. (Gesundheits-Ing. 30. 809—16. 14/12. 1907. Charkow. Hyg. Inst. Hamburg.)

PROSKAUER.

Otto Steiner, *Einiges über das Aussiger Glockenverfahren zur Elektrolyse wässeriger Lösungen der Alkalichloride*. Vf. erläutert das Verf. des „Österreichischen Vereins für chemische und metallurgische Prodd. in Außig“ zur Gewinnung von Ätzalkalien und Cl durch Elektrolyse (vgl. das D.R.P. 141 187 C. 1903. II. 77). Bei dieser Arbeitsmethode ist die Anodenfl. stets an Alkalichlorid gesättigt und so ein Vordringen von OH-Ionen bis zur Anode ausgeschlossen. Findet kontinuierlicher Zu- und Abfluß der Laugen statt, so bewegt sich die Cl-haltige Fl. in der Glocke abwärts und mischt sich schließlich mit der Alkalilauge zu Hypochlorid, welches dann an der Kathode wieder zu Alkalichlorid reduziert wird. Der dadurch bedingte, nicht zu umgehende Stromausbeuteverlust ist indessen gering (ca. 6%). Die Auffassung, daß der Elektrolyt sich innerhalb der Glocke mit derselben Geschwindigkeit abwärts bewegt, wie die Hydroxylionen nach aufwärts wandern, ist irrig. Letztere Bewegung geschieht mit einer Geschwindigkeit von 6 cm pro Stunde, während die erstgenannte in der Praxis nur 1 cm pro Stunde beträgt. Wie durch Verss. festgestellt wurde, kommt in jedem Falle bei konstanter Stromstärke, u. zwar bei jedem konstanten Zulauf, eine stationäre neutrale Schicht zustande, deren Lage vorwiegend mit der Konzentration der angewandten Salzlsg. und der Stromstärke variiert.

Bei der technischen Ausführung des Verf. bereitet die unbedingt erforderliche gleichmäßige Verteilung u. Vermischung der zufließenden Salzlsg. mit der chloridärmeren, spez. leichteren Anodenlauge die meisten Schwierigkeiten. Man erreicht indessen die gewünschte Durchmischung, wenn man die Anode so groß gestaltet, daß zwischen ihr und der Glockenwand nur ein enger Spalt bleibt, und wenn man sie vollkommen horizontal lagert, damit nicht die zufließende, schwerere Salzlsg. an der tiefsten Stelle ablaufen kann, ohne sich zu mischen. Die Anordnung wird durch Figur erläutert. — Die Vorteile des Verf. sind Einfachheit, hohe Stromausbeute, Reinheit des Cl-Gases, hohe Konzentration der Ätzlauge und lange Lebensdauer der Anodenkohle. Von Nachteil ist, daß man den App. nur in kleinem Maßstabe ausführen kann. (Elektrochem. Ztschr. 14. 161—65. November. Darmstadt. Elektrochem. Inst. der Techn. Hochschule.)

JOST.

Karl Scheel, *Über die Ausdehnung des Quarzglases*. Quarzglas besitzt eine sehr kleine, thermische Ausdehnung u. ein Dichtigkeitsmaximum, bei einer früheren Probe bei -46° liegend (Ber. Dtsch. Physik. Ges. 5. 3; C. 1907. I. 1480). Der Vf. mißt einen neuen Ring aus Quarzglas (ZEISS) bei -190 , -78 , $+16$ u. $+100^{\circ}$ nach der FIEZEAUSCHEN Interferenzmethode für vier Wellenlängen. Die Längenänderungen sind stetig, das Dichtemaximum ist also nicht auf plötzliche Veränderungen zurückzuführen. Die Ausdehnung ist nicht durch eine lineare Gleichung wiederzugeben:

$$l_t = l_0(1 + 0,388 \times 10^{-6} t + 0,001682 \times 10^{-6} t^2 - 0,00000504 \times 10^{-6} t^3);$$

auch nach dieser Beobachtungsreihe hat das Quarzglas ein Dichtemaximum, und zwar bei -84° . Oberhalb 0° verläuft die Ausdehnung wesentlich linear. Nach Beobachtungen an Stücken verschiedener Herkunft und nach den Angaben verschiedener Forscher dehnt sich ein 1 m langer Stab aus Quarzglas zwischen 0 und 100° nur um $47-54 \mu$ aus. (Ber. Dtsch. Physik. Ges. 5. 718—21. 15/12. [29/11.*] 1907. Charlottenburg. Phys.-Techn. Reichsanst.) W. A. ROTH-Greifswald.

Giov. Fasoli, *Die Phosphatdünger*. Vf. beschreibt die Herst. der Superphosphate aus Phosphoriten in kurzen Zügen. Folgendes sei davon hervorgehoben: Die Konzentration der bei der Fabrikation verwendeten H_2SO_4 soll zwischen $50-53^{\circ}$ Bé. liegen, die Einwirkungstemperatur der H_2SO_4 110° nicht überschreiten. Dünger soll nie mit Gips versetzt werden, da er die Löslichkeit beim Lagern beeinflusst. (*L'industria chimica* 7. 327—28. 1/12. [November] 1907. Piacenza.)

HEIDUSCHKA.

Bernhard Osann, *Keeps Schwindungskurven für Gußeisen*. Vf. bespricht das von WILLIAM J. KEEP herausgegebene Buch „Cast Iron“ (1. Aufl. 1906, New-York, JOHN WILEY and SONS; London, CHAPMAN and HALL) und erläutert dabei das Wesen der Schwindungskurven. Nach KEEP zeigen die Schwindungskurven von Gußeisen zwei oder drei Wellen. Die chemische Zus. ist auf diese Wellen von großem Einfluß derart, daß man mittels der Schwindungskurven namentlich kontrollieren kann, ob das Gußeisen die notwendige Menge Silicium enthält oder nicht. (Stahl u. Eisen 27. 1842—44. 18/12. 1907. Clausthal.)

GROSCHUFF.

M. Gonnermann, *Zur Dunkelfärbung der Rübensäfte*. Nachdem E. SCHULZE nachgewiesen hat, daß die Homogentisinsäure nicht als die Ursache der Dunkelfärbung von Rübensäften zu betrachten ist (*Ztschr. f. physiol. Ch.* 50. 508; C. 1907. I. 977), kommt Vf. auf Grund neuer Beobachtungen und Verss. zu der Ansicht, daß die Dunkelfärbung auf das Zusammenwirken von Tyrosinase, Ferrosalzen und *Brenzcatechin* bei gleichzeitiger Luftgegenwart zurückzuführen ist. *Brenzcatechin* läßt sich aus Rüben isolieren. (*Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind.* 1907. 1068 bis 1087. Dez. 1907. Rostock.)

MEISENHEIMER.

A. Herzfeld, *Über die Bleichwirkung von Hydrosulfit auf Caramel und auf die beim Erhitzen von Rohrzucker entstehenden intermediären Farbstoffe*. (In Gemeinschaft mit Schnelder.) Durch $1\frac{1}{2}$ -stünd. Erhitzen von Saccharose auf $180-190^{\circ}$ erhaltenes Caramel war dunkelrotbraun, amorph, spröde, von bitterem Geschmack. Die nach der Vergärung noch beigemengten Zuckers und Eindampfen im Vakuum hinterbleibende M. ist ll. in W., wl. in absol. A., leichter in verd., l. in 95% ig. CH_3OH , unl. in Ä., Lg., Bzl., Chlf., Amylalkohol; löst sich fast vollständig in h. Eg. Mit Phenylhydrazin entsteht ein flockiger Nd.; Barytwasser gibt nach einigem Stehen Fällung, Tonerdebrei und ammoniakalische Bleiacetlsg. fällen vollständig. Technische Caramelpräparate zeigen die gleichen Eigenschaften. — Das Verhalten des Caramels gegenüber Alkoholen diene als Mittel, die Caramelfarbstoffe einigermaßen zu trennen. In die Alkohole gehen gelbrote bis hellgelbe Substanzen, die unl. Anteile sind dunkelbraun bis schwarz. — Die Caramelfarbstoffe sind gegen die reduzierende Wrkg. von Hydrosulfit nicht unempfindlich, sie werden sowohl in saurer wie in alkal. Lsg. mehr oder weniger aufgehellt. Hydrosulfit erweist sich der schwefeligen S. weit überlegen. Die aufgehellten Lagg. dunkeln häufig nach, die stark gefärbten im allgemeinen schneller als die hellen. Die Extrakte mit Äthyl- u. Methylalkohol, sowie die Rückstände dieser Auszüge verhalten sich sowohl bei der Aufhellung wie bei der Nachdunklung verschieden. Gesetzmäßigkeiten zwischen der Wrkg. des Hydrosulfits und der chemischen Natur der ange-

wandten Caramelkörper haben sich nicht ergeben. — Durch viel frische Knochenkohle wird Caramel völlig absorbiert; die Entfärbung geht weit schneller und mit bedeutend geringerem Verbrauch an Knochenkohle vor sich, wenn die Lsgg. vorher mit Hydrosulfit gebleicht waren. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1907. 1088 bis 1097. Dezember 1907.)

MEISENHEIMER.

A. Lemcke, Hanfkuchen. Die Zus. guter Hanfkuchen ist im Durchschnitt: W. 10,81%, Protein 30,76%, Fett 10,17%, N-freie Extraktstoffe und Rohfaser 40,59%, Asche 7,67%; bei mehr als 11% W. verderben die Kuchen schnell. Zu heiß gepreßte, zum Teil verkohlte Kuchen enthalten noch bis zu 20% Fett u. wirken wie verschimmelte Kuchen abführend. Es folgen Angaben über unter Verwendung von Hanfkuchen zusammengestellte Futtermaße. (Seifensieder-Ztg. 34. 1229. 18/12. 1907. Königsberg.)

RÜHLE.

A. Eibner, Über die Verwendung von Teerfarbstoffen in der Anstrichtechnik. Strich- oder Anstrichfarben sind alle Farbstoffe, welche für Wand- u. Tafelmalerei, Bunt- und Steindruck, für die Tapeten- und bedingungsweise auch für die Papierfabrikation gebraucht werden. In der Abhandlung werden die für diese Farbstoffe hauptsächlich in Betracht kommenden Eigenschaften, wie Wasser-, Öl-, Licht-, Kalkechtheit, näher besprochen, insbesondere werden die Teerfarbstoffe, soweit sie in dieser Beziehung je Verwendung gefunden haben, berücksichtigt. Des weiteren wird berichtet über die Lackfarbstoffe u. über die Erhöhung der Lichtecktheit von Teerfarbstoffen durch Lackbildung. In bezug auf den Begriff *Farblack* wird ausgesprochen, daß es im Interesse der Konsumenten läge, wenn diese Bezeichnung bei jenen Fabrikaten aufgegeben würde, welche als Deckfarben hergestellt werden, und nur bei jenen angewendet würde, bei welchen sich der Name mit ihren optischen Eigenschaften deckt, wie bei den Tonerde-, Magnesia-, Kieselsäurelacken etc. Auch wird der Zweck und die Wrkg. der Substrate, d. h. der stark lichtbrechenden Füllstoffe oder richtiger Unterlagen bei Teerfarbstoffen, erläutert, u. die sogenannten *Pigmentfarbstoffe*, wie z. B. die Entwicklungsfarbstoffe der p-Nitroanilinrotreihe (Eisfarben), werden erwähnt. Zum Schluß schlägt der Vf. vor, einheitlich alle in Betracht kommenden Farbstoffe auf folgende Echtheitseigenschaften zu prüfen: 1. Licht-, 2. Wasser-, 3. Kalk-, 4. Öl-, 5. Sprit-, 6. Säureechtheit, 7. Verhalten gegen H₂S, 8. Deckkraft und Lasurfähigkeit, 9. Hitzebeständigkeit und Grad des Absublimierens, 10. Mischbarkeit mit Substraten, 11. Verträglichkeit mit anderen Teerfarbstoffen und sonstigen Körperfarben, 12. Verträglichkeit mit den üblichen Bindemitteln. (Chem.-Ztg. 31. 1252—53. 18/12. 1267—68. 21/12. 1279—80. 25/12. 1293—94. 28/12. 1907. München.)

HEIDUSCHKA.

Clayton Beadle u. Henry P. Stevens, Die Art der nichtabsorbierenden Zone, die durch Tinte auf Fließpapier bewirkt wird. Die Vf. haben in Fortsetzung früherer Verss. (Paper and Pulp 1904. 717; vgl. auch Chem. News 96. 139; C. 1907. II. 1563) nachgewiesen, daß die B. einer nichtabsorbierenden Zone rings um einen Tintenfleck auf gewissen Arten von Fließpapier auf der Zers. der Eisensalze der Tinte durch basische Bestandteile, insbesondere durch Ca-Salze, und auf der Ablagerung von Eisenoxydhydrat, vermutlich in kolloidaler Form, oder basischer Salze in den Poren des Papiers beruht. (Chem. News 96. 285—88. 13/12. 1907.)

RÜHLE.

A. und L. Lumière und A. Seyewetz, Über den Intensitätsunterschied der Entwicklungsschleier auf exponierten und nicht exponierten Platten. Wenn man eine nicht belichtete Platte entwickelt, so entsteht stets ein Schleier, den eine vorher belichtete Platte nicht zeigt. Zur Unters. dieser bisher nicht aufgeklärten Er-

scheinung wurde ein Diaminophenolentwickler benutzt. Bei den nicht belichteten Platten wächst die Intensität des Schleiers rasch mit der Entwicklungsdauer, bei normal belichteten wird er erst nach 10 Min. sichtbar. Je schwächer die Belichtung war, um so intensiver erscheint der Schleier. Auch bei anderen Entwicklern liegen die Verhältnisse ähnlich. Wahrscheinlich ist die Verzögerung, die bei exponierten Platten eintritt, eine Wrkg. des bei der Entw. gebildeten Bromkaliums. Dementsprechend konnte auch bei nicht belichteten Platten durch Zusatz von KBr zum Entwickler die Reduktion verzögert werden. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 5. 392—94. Nov. [25/3.] 1907.) SACKUR.

Hart, *Zur Lagerung der Steinkohlen*. Vff. stellte Verss. darüber an, ob und in welcher Weise Steinkohlen bei Lagerung unter W. verändert werden. Ein bemerkenswerter Einfluß der Wasserlagerung auf die chemische Beschaffenheit der Steinkohle war weder in gutem, noch in schädlichem Sinne zu beobachten. Nur das der Kohle anhaftende W. dürfte von Schaden sein. Die Kohle hatte nach 4 Wochen 3%, nach 8 Wochen 7,6% W. aufgenommen, welches nicht mehr abfließt. Der hierdurch entstehende Verlust läßt sich gewiß herabmindern dadurch, daß das W. aus den Gruben, in denen die Kohlen lagern, einige Tage vor der Benutzung abgelassen wird. (Chem.-Ztg. 31. 1257. 18/12. 1907.) HEIDUSCHKA.

Patente.

Kl. 12o. Nr. 189838 vom 7/4. 1906. [22/10. 1907.]

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, *Verfahren zur Darstellung des Urethans der m-Amino-p-äthoxybenzoesäure*. Das Verf. zur Darst. des Urethans der m-Amino-p-äthoxybenzoesäure besteht darin, daß man chlorkohlensaures Äthyl auf m-Amino-p-äthoxybenzoesäure einwirken läßt. Die als Ausgangsmaterial dienende m-Amino-p-äthoxybenzoesäure erhält man durch Oxydation des Acetyl-m-amino-p-kresoläthers und darauffolgende Abspaltung der Acetylgruppe; die so gewonnene Aminosäure schm. bei 198—199° u. ist in W. wl., ll. dagegen in h. Äthylalkohol oder Methylalkohol; ihr Chlorhydrat ist in h. W. ll. u. gut krystallisierbar. Das Urethan krystallisiert aus A. in feinen Nadeln, F. 211—212°; in W. und Bzl. wl., in A. l. Das Natriumsalz ist in W. ll. Das Prod. soll als Arzneimittel verwendet werden.

Kl. 12o. Nr. 189839 vom 17/7. 1906. [25/10. 1907.]

Ferdinand Ulzer, Jaroslav Batik u. Rudolf Sommer, Wien, *Verfahren zur Herstellung von Diacylten aus Glycerin und höheren einbasischen Fettsäuren durch Erhitzen*. Die direkte Herstellung der Diacylate aus den höheren Fettsäuren und Glycerin durch Erhitzen gelingt nach den bekannten Verff. insofern nicht glatt, als stets neben dem Diacylate auch sehr beträchtliche Mengen von Monoacylat gebildet werden. Zum Zwecke der Herst. mancher Diacylate ist es nötig, zuerst direkt das Monoacylat und aus diesem erst durch Erhitzen mit neuen Mengen der betreffenden S. das Diacylat zu erzeugen. Man gelangt jedoch sehr einfach zu Diacylten der höheren Fettsäuren, welche nur geringe Mengen Monoacylat enthalten, wenn man überschüssiges Glycerin mit der betreffenden Fettsäure oder, falls gemischte Diacylate hergestellt werden sollen, mit dem Gemische der Fettsäuren im Vakuum bis zum Sieden des Glycerins erhitzt und einige Zeit hierbei erhält.

Kl. 12o. Nr. 189840 vom 6/11. 1906. [25/10. 1907].

J. D. Riedel, Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zur Darstellung der neutralen Camphersäurealkylester*. Das Verf. zur Darst. der neutralen *Camphersäurealkylester* besteht darin, daß man auf die Salze der gewöhnlichen *Rechtscamphersäure* in wss. oder alkoh. Lsg. Dialkylsulfate oder Arylsulfosäureester einwirken läßt. Man gewinnt so die neutralen Ester mit fast quantitativer Ausbeute. Die Patentschrift enthält ausführliche Beispiele für die Darst. von *Camphersäuremethylester*, $K_{p_{70}}$ 260 bis 263° (unkorr.), $K_{p_{30}}$ 145—147° (unkorr.), sowie von *Camphersäureäthylester*, $K_{p_{30}}$ 164—168° (unkorr.). Die neutralen *Camphersäurealkylester* sind völlig farblose Öle, der Geruch ist schwach aromatisch, der Geschmack kühlend bitter. Von der Haut werden die Ester rasch und vollständig resorbiert u. lösen Arzneikörper, wie Japan- und Borneocampher, Menthol, Thymol u. a. m., in reichlichen Mengen auf. Sie sollen therapeutischen Zwecken dienen.

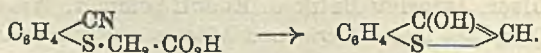
Kl. 12o. Nr. 189867 vom 21/7. 1905. [18/10. 1907].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Camphen aus Pinenchlorhydrat*. Das Verf. besteht darin, daß man *Pinenchlorhydrat* mit wss. Lsgg. von Alkalisalzen der Phenole oder Naphthole, zweckmäßig in Ggw. dieser Phenole in freier Form, erhitzt. Es ist hierbei nicht erforderlich, das zu verwendende Phenolalkali zunächst durch längeres Erhitzen wasserfrei, bezw. möglichst wasserfrei zu machen. Man kann vielmehr das Phenol, bezw. Naphthol in wss. Ätzalkali auflösen und in diese Lsg. das *Pinenchlorhydrat* eintragen. Nach Beendigung der Rk. läßt sich, zweckmäßig nach Zusatz von überschüssigem Alkali, das entstandene *Camphen* mit Wasserdampf übertreiben, u. die resultierende Phenolalkalilsg. kann, event. nach Zusatz von Phenol zur Absättigung überschüssigen Alkalis u. nach dem Eindampfen auf eine gewünschte Konzentration, ohne weiteres zu neuen Chargen verwendet werden. Dagegen erhält man bei dem bekannten Verschmelzen des *Pinenchlorhydrats* mit trockenem *Phenol-* oder *Naphtholalkali* eine mehr oder weniger dunkel gefärbte, verkohlte Masse, aus welcher sich nur ein Teil des angewandten Phenols oder Naphthols (z. B. etwa 70% vom Phenol), und zwar erst durch umständliche Reinigung wiedergewinnen läßt.

Kl. 12o. Nr. 190291 vom 29/3. 1906. [25/10. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 184496 vom 11/3. 1906; vgl. C. 1907. II. 434.)

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von 3-Oxy(1)-thionaphthen*. Die Abänderung des durch Pat. 184496 geschützten Verf. zur Darst. von *Thionaphthenderivaten* besteht darin, daß man zwecks Darst. von *3-Oxy(1)thionaphthen* die *o-Cyanphenylthioglykolsäure* anstatt mit Alkalien hier mit SS. z. B. mit Schwefelsäure (60° Bé.) behandelt:



Kl. 12o. Nr. 190674 vom 14/3. 1906. [22/10. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 184496 vom 11/3. 1906; früheres Zus.-Pat. 190291; vorstehend.)

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a/Rh., *Verfahren zur Darstellung von Thionaphthenderivaten*. Mit dem durch Pat. 184496 geschützten Verf. gelingt es, die *o-Aminophenylthioglykolsäure* in die *3-Amino-1-thionaphthen-2-carbonsäure* überzuführen. Bei diesem Verf. wird die *3-Amino-1-thionaphthen-2-carbonsäure* durch fortgesetzte Behandlung mit Alkalien in die *3-Oxy-1-thionaphthen-2-carbonsäure*, bezw. das *3-Oxy-1-thionaphthen* übergeführt. Es wurde nun gefunden, daß der Austausch der Aminogruppe gegen Hydroxyl in der Aminothionaphthencarbonsäure viel leichter

durch Einw. von SS. als durch jene von Alkalien bewirkt werden kann. Des weiteren wurde gefunden, daß, wenn die Verseifung der *o*-Cyanphenylthioglykolsäure mit konzentrierteren Ätzalkalien, z. B. 10—25%ig. Natronlauge, vorgenommen wird, das Natriumsalz der Aminothionaphthencarbonsäure sich aus der Reaktionsmasse selbst in der Wärme völlig abscheidet. Wird nun aus einer derartigen Reaktionsmasse das Natriumsalz nach dem Erkalten durch Filtrieren gewonnen und hierauf mit verd. SS. kurze Zeit gekocht, so hat sich unter Ammoniak- und Kohlensäureabspaltung das *3*-Oxy-*1*-thionaphthen (Thioindoxyl) gebildet, welches in bekannter Weise durch Oxydation in das *Thioindigorot* übergeführt werden kann.

Kl. 12_p. Nr. 189478 vom 14/3. 1906. [9/10. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 177109 vom 1/11. 1905; vgl. C. 1906. II. 1791.)

Albert Busch, Braunschweig, *Verfahren zur Herstellung von Formaldehyd-Jodwismut-Eiweißverbindungen*. Durch das Hauptpatent 177109 ist ein Verf. zur Herst. eines im Magensaft wl. *Jodwismut-Eiweißpräparates* geschützt. Es wurde nun gefunden, daß man die Schwerlöslichkeit derartiger Präparate, zumal in sauren Fl., noch wesentlich erhöhen kann, wenn man auf sie *Formaldehyd* in geeigneter Weise einwirken läßt. Hierdurch wird erreicht, daß die Quellbarkeit der pulverförmigen Präparate auf ein Minimum reduziert wird, so daß sie sich außer für innerlichen medizinischen Gebrauch auch mit gutem Erfolge als Streupulver für dermatologische Zwecke etc. verwenden lassen.

Kl. 12_p. Nr. 189480 vom 13/7. 1906. [4/10. 1907.]

(Zus.-Pat. zu Nr. 177109 vom 1/11. 1905; früheres Zus.-Pat. 189478, siehe vorstehend.)

Albert Busch, Braunschweig, *Verfahren zur Herstellung eines im Magensaft schwerlöslichen Jodquecksilber-Eiweißpräparates*. Es wurde gefunden, daß Jodquecksilber-Eiweißndd., welche frisch gefällt, ziemlich unbeständig sind, durch anhaltendes Erhitzen auf 100—130°, in analoger Weise, wie dies im Hauptpat. für die Jodwismuth-Eiweißndd. beschrieben ist, in eine Form übergehen, welche therapeutisch wichtige Eigenschaften besitzt. Die getrockneten *Jodquecksilber-Eiweißndd.* sind nämlich in W., besonders in schwach saurem, wl., während durch alkal. Agentien Lsg. erfolgt. Durch dieses chemische Verh. wird erreicht, daß die Verbb. bei ihrer innerlichen Darreichung den Magen nicht belästigen, im alkal. Darmsafte aber aufgeschlossen werden. Durch die Vereinigung mit Eiweißkörpern wird dem Quecksilberjodid die ausgesprochene Reizwirkung auf die Schleimbäute genommen und es in eine durch Alkalien, bezw. alkal. reagierende Fl. leicht aufschließbare Form übergeführt. Denn während Quecksilberjodid durch alkal. Fl. wenig verändert wird, ist die Quecksilberjodid-Eiweißverb. glatt in Alkali l., ohne daß Quecksilber in metallischer Form oder als Oxyd aus dieser Lsg. ausgeschieden wird. Durch Schwefelwasserstoff werden die Verbb. unter Ausscheidung von Schwefelquecksilber zerlegt.

Kl. 12_p. Nr. 189479 vom 10/7. 1906. [7/10. 1907].

Farbwerke vorm. L. Durand, Huguenin & Co., Hünningen i. Els., *Verfahren zur Darstellung von Leukogallothioninen*. Es wurde gefunden, daß man für die Färberei und die Druckerei sehr wertvolle Leukoverbb. der Gallothionine erhält, wenn man die *Dialkyldiaminoarylthiosulfosäuren* in W., A. oder einem anderen geeigneten Mittel in Ggw. von Alkali unter Luftabschluß auf *Gallussäure* oder deren Derivate einwirken läßt. Die sich hierbei vollziehende Kondensation erfolgt allmählich unter Abspaltung von schwefeliger S. (in Form von Sulfit) und unter B. eines Leukokörpers, welcher sich an der Luft leicht oxydieren läßt, während dessen

Chlorhydrat und andere Salze sich an der Luft nicht verändern. Die erhaltenen Leukoverbb. können an und für sich vorteilhaft in der Färberei und Druckerei Verwendung finden und lassen sich durch Oxydation glatt in die entsprechenden *Gallothionine* überführen. — Die Patentschrift enthält ein ausführliches Beispiel für die Darst. des Prod. aus *Dimethyl-p-phenylendiaminthiosulfosäure* u. *Gallussäure*, dessen Chlorhydrat in W. wl. und dessen Lsg. in Schwefelsäure rot ist. Ferner sind Angaben vorhanden über die Kondensationsprodd. aus *Dimethyl-p-phenylendiaminthiosulfosäure* mit *Gallaminsäure*, sowie mit *Gallussäuremethylester* und mit *Gallanilid*, aus *Diäthyl-p-phenylendiaminthiosulfosäure* mit *Gallussäure*, mit *Gallaminsäure*, mit *Gallussäuremethylester* und mit *Gallanilid*.

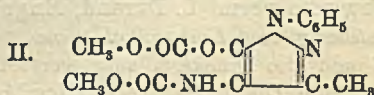
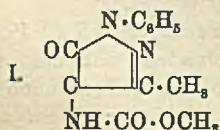
Kl. 12p. Nr. 189841 vom 17/7. 1906. [5/11. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 184693 vom 21/3. 1906; vgl. C. 1907. II. 198.)

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., Verfahren zur Darstellung einer beim Erhitzen in Isatin übergehenden Verbindung aus o-Nitromandelsäure. Die Abänderung des durch Pat. 184693 geschützten Verf. zur Darst. einer beim Erhitzen in Isatin übergehenden Verb. aus *o-Nitromandelsäure* besteht darin, daß man hier die freie S. mit etwa 2 Molekülen Zinkstaub oder der äquivalenten Menge anderer fein verteilter Metalle in neutraler wss. Suspension behandelt, nach beendeter Reduktion der Nitroverb. das Reaktionsgemisch ohne vorherige Filtration vom Metallrückstand, unter Vermeidung von Temperaturerhöhungen, allmählich mit Mineralsäuren bis zur deutlich kongosauren Rk. versetzt und einige Zeit stehen läßt. Das Verf. verläuft in zwei Phasen. Durch die Einw. des Zinkstaubs in wss. Suspension auf die Nitromandelsäure entsteht in erster Reihe ein Reduktionsprod., welches vermutlich der Nitrosostufe der Mandelsäure entspricht. Beim vorsichtigen Ansäuern tritt das noch unverbrauchte Reduktionsmittel in Wrkg.; die Nitrosomandelsäure wird zu der *Hydroxylaminmandelsäure* reduziert, und aus der angesäuerten Lsg. scheidet sich alsdann nach einigem Stehen die *Anhydrohydroxylaminmandelsäure* ab. Sollen bei dem Verf. gute Ausbeuten erhalten werden, so wird man bei der Reduktion der *Nitrosomandelsäure* zur Hydroxylaminmandelsäure starke Temperaturerhöhung vermeiden und im ganzen nur etwa so viel Reduktionsmittel anwenden, als zur Überführung der Nitromandelsäure in die Hydroxylaminmandelsäure erforderlich ist.

Kl. 12p. Nr. 189842 vom 11/1. 1907. [26/10. 1907].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Darstellung von 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-dimethylamino-5-pyrazolon. Das *1-Phenyl-3-methyl-4-amino-5-pyrazolon* eignet sich wegen seiner leichten Oxydierbarkeit — schon durch den Sauerstoff der Luft wird es in Rubazonsäure übergeführt — nicht zur technischen Verarbeitung. An Stelle des sauerstoffempfindlichen *1-Phenyl-3-methyl-4-amino-5-pyrazolons* kann man aber seine Säure- und Alkylderivate zur Methylierung verwenden. *1-Phenyl-3-methyl-4-urethano-5-pyrazolon* (I.) u. *1-Phenyl-3-methyl-4-urethano-5-pyrazolonmethylcarbonat* (II.) werden erhalten, wenn man auf



eine alkal. Lsg. des *1-Phenyl-3-methyl-4-amino-5-pyrazolons* 1 oder 2 Mol. Chlorameisensäuremethylester, zweckmäßig unter Luftabschluß einwirken läßt. Das *1-Phenyl-3-methyl-4-methylurethano-5-pyrazolon* kristallisiert aus A. in Blättchen

Der Inhalt der Patentschrift ist bereits in C. 1907. II. 1388 veröffentlicht; der Patentanspruch schützt die Darst. der Hydrazine sowohl durch Einw. von Monochloramin auf Ammoniak, als auch durch unmittelbare Einw. von Hypochloriten auf überschüssige wss. Ammoniaklg. in der Wärme.

Kl. 12 q. Nr. 192881 vom 22/7. 1906. [10/12. 1907].

Chemische Fabrik Grünau, Landshoff & Meyer, Akt.-Ges., Grünau bei Berlin, *Verfahren zur Darstellung aromatischer Hydroxylverbindungen aus ihren Alkalisalzen*. Bisher hat man schon, um die Phenole, welche bei ihrer Darst. aus den entspr. Sulfosäuren mittels der Alkalischmelze als Alkalisalze erhalten werden, in Freiheit zu setzen, an Stelle der hierbei nur wertlose Salze liefernden Mineralsäuren Kohlensäure und schweflige S. verwendet, die hierbei als ihre Anhydride, Kohlen-, bezw. Schwefeldioxyd, CO_2 u. SO_2 , in Anwendung kommen. Es hat sich nun ergeben, daß man hierzu in gleicher Weise das *Kohlenoxyd* (als *Anhydrid der Ameisensäure*), und zwar bei der Bildungstemperatur der Formiate über 150° und mit dem besonderen Vorteil, dabei die wertvolleren *ameisensauren Alkalisalze* zu erhalten, verwenden kann. Bei der Zerlegung von *Phenol-* und *Naphtholnatrium* z. B. leitet man das Kohlenoxyd bei 170° und 13–14 Atm. Druck in die in W. gel. Alkalischmelze, wobei die in Freiheit gesetzten Phenole (*Phenol*, bezw. *Naphthol*) mit dem Wasserdampf abdestillieren. Das erforderliche Kohlenoxyd wird von Generatorgasen geliefert, die sorgfältigst von Sauerstoff freizuhalten sind. Bei der *Alizarinschmelze* verläuft die Rk. insofern anders, als das *Alizarin* in dem sich bildenden *ameisensauren Natrium* aufgelöst bleibt. Durch einen geringen Zusatz von Mineralsäure kann man es zur Ausfällung bringen und durch Filtration von dem gel. *ameisensauren Salze* trennen. Man neutralisiert die Lsg. und dampft sie zur Gewinnung des Formiates ein.

Kl. 12 q. Nr. 193099 vom 16/7. 1905. [12/12. 1907].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Arylsulfosäureestern der 1,2- u. 2,1-Aminonaphtholsulfosäuren*. Die bekanntlich nicht direkt diazotierbaren *Sulfosäuren des 1,2- u. des 2,1-Aminonaphthols* (vgl. frz. Pat. 351125) lassen sich nun durch Einw. von *Arylsulfochloriden* in Ggw. von Alkalien in diazotierbare Verbb. überführen. So wird z. B. die praktisch wichtigste dieser *Aminonaphtholsulfosäure*, nämlich die *1-Amino-2-naphthol-4-sulfosäure*, durch Einw. von 3 Mol. Ätzkali und 2 Mol. *p-Toluolsulfochlorid*, bei gewöhnlicher Temperatur, zu 90–95 Prozent in eine diazotierbare Verb. übergeführt. Dieses *p-Toluolsulfo-derivat der 1-Amino-2-naphthol-4-sulfosäure* läßt sich durch Ansäuern der Reaktionslösung als freie, in W. wl. Sulfosäure abscheiden, blaurotes Pulver, in Soda- und Natronlauge gelbbraun bis braunrot l., F. $150\text{--}160^\circ$; wird die Verb. über den F. hinaus erhitzt, so tritt nach kurzer Zeit Zers. ein. — Das in analoger Weise aus *1,2,6-Aminonaphtholsulfosäure* erhaltene *p-Toluolsulfo-derivat* ist ebenfalls ein in k. und in w. W. wl. Pulver. (Diazoverb. gelb bis gelbbraun.) Die wie vorstehend erhaltenen Arylsulfoverbb. der Sulfosäuren des 1,2- bezw. 2,1-Aminonaphthols lassen sich in der üblichen Weise durch die Einw. von Nitrit in die entsprechenden Diazoverbindungen überführen, welche ihrerseits zur Darst. von *o-Oxyazofarbstoffen* verwendet werden sollen. An Stelle des *p-Toluolsulfochlorids* kann man sich auch des *Benzolsulfochlorids* oder anderer ähnlicher Sulfochloride bedienen; ferner lassen sich Sulfosäuren der beiden *o-Aminonaphthole* verwenden, deren Sulfogruppen an anderen Stellen des Naphthalinkerns stehen als in der 4- oder 6-Stellung.

Kl. 12 q. Nr. 193104 vom 15/7. 1906. [14/12. 1907].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur*

Darstellung von p-Nitrochryszindimethyläther. Bisher sind nur höher nitrierte Nitroderivate des Chryszins bekannt; ein *p-Nitrochryszindimethyläther*, der leicht in das *Mononitrochryszin* übergeführt werden kann, wird nun erhalten, wenn man *Chryszindimethyläther* in konz., schwefelsaurer Lsg. mit 1 Mol. Salpetersäure behandelt. Nach 24-stdg. Stehen wird die Mischung auf Eis gegossen, der abgeschiedene gelbe Nd. abfiltriert, gewaschen, gepreßt und getrocknet. Der so erhaltene *p-Nitrochryszindimethyläther* ist in W. u. verd. Alkalien ganz unl. u. swl. mit gelber Farbe in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Aus Chlorbenzol krystallisiert er in grünstichig gelben Nadeln, F. 232—233°; die Lsg. in konz. Schwefelsäure ist orangerot. Zum Abspalten der Methylgruppen genügt es, den *p-Nitrochryszindimethyläther* etwa 3 Stunden auf 120—130° mit der 10-fachen Menge Schwefelsäure von 60° Bè. zu erhitzen. Das durch Eingießen der Lsg. in W. gewonnene *p-Nitrochryszin* scheidet sich beim Umkrystallisieren aus Chlorbenzol in kleinen orangegelben Krystallen ab, F. 232—234°, l. in Alkali und kohlsauren Alkalien mit roter, in konz. Schwefelsäure mit orangegelber Farbe.

Kl. 12q. Nr. 193114 vom 20/10. 1906. [12/12. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 185800 vom 23/3. 1906; vgl. C. 1907. II. 967.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Darstellung von Methylencitrylkresotinsäuren. Körper mit ebenfalls wertvollen therapeutischen Eigenschaften werden nun erhalten, wenn man in dem Verf. des Hauptpat. die Salicylsäure oder ihre Salze durch ihre homologen *Kresotinsäuren* oder ihre Salze ersetzt. *Methylencitryl-p-kresotinsäure*, aus *p-Kresotinsäure*, OH:COOH:CH₃ = 1:2:4, und *Methylencitronensäuredichlorid*, farblose, in A., Aceton und Essigäther ll., in Ä. u. Bzl. schwerer l., u. in W. und PAe. fast unl. Krystalle, F. 175—178°, l. in Sodalsg. unter B. des Natriumsalzes. *Methylencitryl-m-kresotinsäure*, wie die vorige aus *m-Kresotinsäure*, OH:COOH:CH₃ = 1:2:5, aus A. farblose, geschmacklose Krystalle, F. bei etwa 179° unter Zers., sonst wie die vorige. *Methylencitryl-o-kresotinsäure*, fast geschmacklose, farblose Krystalle, fast unl. in W. und PAe., ll. in Aceton, A. und Eg.-Säure, F. unscharf bei 170° unter Zers. *Methylencitryloxy-o-toluylsäure*, aus der *Oxy-o-toluylsäure*, OH:COOH:CH₃ = 1:2:3, aus A. oder Eg. fast farblose, nahezu geschmacklose Krystalle, fast unl. in W., l. in A. u. Eg., F. (unscharf) 170—175°.

Kl. 12q. Nr. 193290 vom 26/7. 1906. [21/12. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 189200 vom 29/6. 1906; vgl. C. 1907. II. 1564.)

Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M., Verfahren zur Darstellung von Thiosalicylsäure (SH:COOH = 1:2). Es wurde gefunden, daß bei dem Verf. des Hauptpat. anstatt Alkalisulhydraten mit gleich gutem Erfolg auch Alkalisulfide, z. B. Schwefelnatrium, benutzt werden können. Die Isolierung geschieht durch Lösen des Autoklaveninhaltes in h. W., Filtrieren u. Ansäuern des Filtrates mit verd. Mineralsäuren. Man erhält so ein Gemisch von *Thiosalicylsäure* u. *Dithiosalicylsäure*, in welchem der Gehalt an *Thiosalicylsäure* bei weitem überwiegt. Zur völligen Reindarst. führt man zweckmäßig die im Gemisch enthaltene *Dithiosalicylsäure* durch Reduktion nach bekannten Methoden, z. B. mit Zink u. Salzsäure, ebenfalls in die Mercaptanverbindung über. Ein geringer Zusatz von metallischem Kupfer oder Kupfersalzen zur Schmelze befördert die Rk.

Kl. 12q. Nr. 193351 vom 9/9. 1906. [23/12. 1907].

Fritz Ullmann, Berlin, Verfahren zur Herstellung von p-Aminodiphenylamin und Derivaten desselben. Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß die *4-Aminodiphenylamin-2-sulfosäure* u. deren Derivate durch Behandeln mit Mineralsäuren,

bei einer 100° nicht übersteigenden Temperatur, unter Eliminierung der Sulfogruppe glatt in *p*-Aminodiphenylamin, bezw. Derivate desselben übergeführt werden können.

Verwendet man an Stelle der 4-Aminodiphenylamin-2-sulfosäure die *p*-Aminophenyltolylaminosulfosäure (Pat. 101274; vgl. C. 99. I. 954), so erhält man das *p*-Aminophenyltolylamin, weiße Kryställchen, F. 120°, unl. in W., ll. in A., wl. in Lg. Kondensiert man die *p*-Chlornitrobenzol-*o*-sulfosäure mit Anthranilsäure durch längeres Kochen der wss. Lsg. unter Zusatz von Natriumacetat, so erhält man die *p*-Nitro-*o*-sulfophenylanthranilsäure, die in Form ihres Alkalisalzes ein gelbes, in W. ll. Krystallpulver bildet. Die durch Reduktion daraus gewonnene Aminosäure bildet fast farblose, in Alkalien ll. Krystalle, die sich an der Luft schwach blau färben. Unterwirft man die so gewonnene 4-Aminodiphenylamin-2-sulfo-2¹-carbon-säure dem angegebenen Verf., so läßt sich leicht die 4-Aminodiphenylamin-2¹-carbon-säure erhalten. Die S. bildet gelbe Nadeln, die sich sehr rasch an der Luft blau färben; F. unter Zers. 200°; swl. in W., ll. in A. u. Xylol in der Siedehitze. Aus der *p*-Amino-*p*'-oxydiphenylaminsulfosäure (Pat. 111891; vgl. C. 1900. II. 650) wird in gleicher Weise das *p*-Amino-*p*'-oxydiphenylamin (SCHNEIDER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 690) erhalten.

Kl. 12^q. Nr. 193634 vom 8/12. 1906. [27/12. 1907].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Darstellung von aromatischen Äthanolaminen. Die Reduktion von Cyanhydrinen zu Alkoholbasen ist bisher nicht gelungen; man erhält nun aber aromatische Äthanolamine, wenn man die Cyanhydrine aromatischer Aldehyde und Ketone unter sorgfältiger Kühlung, sowie unter Vermeidung größerer Mengen freier Säure mit Natriumamalgam und verd. SS. reduziert. Man erhält so beispielsweise aus Benzaldehydcyanhydrin das Phenyläthanolamin oder Aminomethylphenylcarbinol, C₆H₅·CH(OH)·CH₂·NH₂, von dem KOLSHORN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 2483; C. 1904. II. 418) einige Derivate beschrieben hat, und aus Protocatechualdehydcyanhydrin das *o*-Dioxyphenyläthanolamin, das mit der aus Aminoacetobrenzcatechin durch Reduktion (Pat. 157300, vgl. C. 1905. I. 315) erhältlichen Verb. identisch ist. Weißes Krystallmehl, F. 191° unter Zers., in W. wl., in A. und Ä. swl., ll. in verd. S. und ätzenden Alkalien. Das Chlorhydrat ist amorph; seine verd. Lsg. wird durch Eisenchlorid intensiv grün gefärbt. Das Oxalat bildet farblose Kryställchen, F. 175°, ll. in W. Bei der Einw. methylierender Agenzien auf die Base bildet sich das Dioxyphenyläthanolmethylamin. Das Phenyläthanolamin (Chlorhydrat: farblose, in W. neutral ll. Krystalle, F. 176—177°, Pikrat: F. 153—154°) wird so aus dem Mandelsäurenitril, was bisher nicht gelang (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 12. 297), erhalten. — Das bisher nicht beschriebene Protocatechualdehydcyanhydrin kann ebenso wie Benzaldehydcyanhydrin dargestellt werden, indem man die Disulfidverb. des Protocatechualdehyds mit Cyankalium umsetzt, oder indem man nach ULTÉE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 1856; C. 1906. II. 104) auf Protocatechualdehyd Blausäure in Ggw. einer Spur Kaliumcarbonat einwirken läßt. Sobald der Aldehyd gel. ist, nimmt man das gebildete Cyanhydrin mit Ä. auf. Die äth. Lsg. wird zur Entfernung von unverändertem Protocatechualdehyd mit Disulfidlg. geschüttelt. Das nach dem Abdestillieren des Ä. zurückbleibende Protocatechualdehydcyanhydrin erstarrt nach einigem Stehen zur rotbraunen Krystallmasse, die leicht Blausäure abspaltet, F. 100—105°. In W., A. und Ä. ist das Nitril ll., unl. dagegen in Bzl. und Lg. — Die neuen Verbb. bilden therapeutisch verwertbare Substanzen.

Bibliographie.

- Andés, L. E., Zelluloid u. seine Verarbeitung. Wien 1908. 8. XIII u. 374 SS. mit 69 Figuren. Mark 6.
- Arrhenius, S., Theories of Chemistry, being Lectures delivered at the University of California in Berkeley. Edited by T. S. Price. London 1907. 8. XII and 212 pg. with 23 figures. cloth. Mark 7.
- Berthelot, M., et Jungfleisch, E., Traité élémentaire de Chimie Organique. 4. édition. Volume I. 2. tirage. Paris 1907. gr. in-8. av. figures.
L'ouvrage complet, 2 vols., 1904—1907. 2252 pg. av. fig. Mark 42.
- Blanco Juste, B., Tratado elemental de Quimica. Madrid 1906. 4. 175 SS. Mark 3.
- Blochmann, R., Luft, Wasser, Licht u. Wärme. 9 Vorträge aus dem Gebiet der Experimentalchemie. 3. Auflage. Leipzig 1907. 8. 149 SS. mit 115 Figuren. Mark 1.
- Cohen, J. B., Organic Chemistry for advanced Students. London 1907. 8. 640 pg. with figures. cloth. Mark 21,60.
- Conduche, A., Contribution à l'étude des Oxyurées et Carbamidoximes. Paris 1907. gr. in-8. 141 pg. Mark 4.
- Dorrogonsoro y Ucelayeta, B., Tratado de Analisis quimico general y aplicado a los alimentos y medicamentos. Parte II. Madrid 1906. 4. 751 pg. av. figures. Mark 16,40.
L'ouvrage complet, 2 parties, 1905—1906. 567 et 758 pg. av. 1 planche et fig. Mark 32,80.
- Duncan, B. K., Chemistry of Commerce. London 1907. 8. 278 pg. with figures. cloth. Mark 7,80.
- Faraday, M., Chemical History of a Candle. New edition. London 1907. 12. cloth. Mark 1.
- Gabba, L., Manual del Quimico y del Industrial. Coleccion de tablas, datos fisicos y quimicos y procesos de analisis tecnicos. Traducccion por F. NOVELLAS. Barcelona 1907. 8. XXIV et 507 pg. av. 12 tableaux. Mark 8.
- Gomez Nuñez, S., Manual de Explosivos. 2. edition. Madrid 1907. 8. 515 pg. av. figures. Mark 7.
- Goppelsröder, F., Neue Capillar- und capillaranalytische Untersuchungen. Basel 1907. 8. 87 SS. mit 52 Tafeln. Mark 4.
Desselben Verfassers: Capillaranalyse, beruhend auf Capillaritäts- und Adsorptionerscheinungen. 1901. 546 SS. mit 59 Tafeln. Mark 10. — Studien über die Anwendung der Capillaranalyse. 1904. 206 SS. mit 142 Tafeln. Mark 10.
- Handbuch der angewandten physikalischen Chemie in Einzeldarstellungen. Herausgegeben von G. Bredig. Band VIII. Leipzig 1907. gr. 8. X und 204 SS. mit 22 Figuren. Mark 9.
Inhalt: Müller, A., Allgemeine Chemie der Kolloide.
- Hawk, P. B., Practical Physiological Chemistry. London 1907. 8. with figures. cloth. Mark 16,50.
- Hildebrandt, H., Neuere Arzneimittel. Beziehungen zwischen deren chemischen Konstitution und pharmakologischen Wirkung. Leipzig 1907. gr. 8. VI und 168 SS. Mark 4,20.
- Jüptner, H. v., Lehrbuch der chemischen Technologie der Energien. Band III:

- Chemische Technologie der strahlenden u. elektrischen Energie. Wien 1908. gr. 8. 293 SS. mit 203 Figuren. Mark 10.
Das jetzt vollständige Werk, 3 Bände, 1905—1908. 606, 195 und 293 SS. mit 351 Fig. Mark 30.
- Kraus, K., Experimentierkunde. Anleitung zu physikalischen u. chemischen Versuchen an Volks- und Bürgerschulen. Wien 1907. 8. 360 SS. mit 505 Figuren. Mark 4,20.
- Neuburger, A., Handbuch der praktischen Elektrometallurgie. (Die Gewinnung der Metalle mit Hilfe des elektrischen Stroms.) München 1907. 8. XX u. 466 SS. mit 119 Figuren. Leinenband. Mark 14.
- Pharmacopoea Helvetica. Editio IV. Deutsche Ausgabe. Bern 1907. 8. Mark 7,50.
- Picard, A., Le bilan d'un siècle (1801—1900): Industrie chimique; industries diverses; économie sociale. Paris 1906. gr. in-8. 474 pg.
- Realenzyklopädie der gesamten Pharmazie. Begründet von E. GEISSLER und J. MÖLLER. 2., gänzlich umgearbeitete Auflage, herausgegeben von J. Möller u. H. Thoms. Band 9. Wien 1907. gr. 8. 727 SS. mit Abbildungen. Jeder Band Mark 18.
- Richards, J. W., Metallurgical Calculations. Part II: Iron and Steel. London 1907. 8. cloth. Mark 8,80.
Part I. 1906. cloth. Mark 8,80.
- Roloff, M., Grundriß der Physikalischen Chemie. Leipzig 1907. gr. 8. mit 13 Figuren. Mark 5.
Sonderdruck aus: KORANYI u. RICHTER, Physikalische Chemie u. Medizin.
- Rossmässler, F. A., Toxikologie oder die Lehre von den Giften. Wien 1908. 8. 133 SS. Mark 3.
- Rueda y Lopez, D. de, Vinificación moderna. Barcelona 1907. 8. 303 pg. av. figures. toile. Mark 2,50.
- Salomon, H., Die städtische Abwässerbeseitigung in Deutschland. Wörterbuchartig angeordnete Nachrichten u. Beschreibungen städtischer Kanalisations- u. Kläranlagen in Deutschen Wohnplätzen. (Abwässer-Lexikon.) Band II: Ems-, Weser-, Elbe-, Oder-, Weichsel-, Pregel- und Memelgebiet. Jena 1905. gr. 8. 872 SS. mit 1 Karte, 54 Tafeln und 110 Figuren. Mark 33,50.
Das jetzt vollständige Werk, 2 Bände, 1906—1907. 587 und 872 SS. mit 2 Karten, 94 Tafeln und 119 Fig. Mark 53,50.
- Salvadori, R., Esperienze per un corso di Chimica, raccolte da C. Speroni. Firenze 1907. 12. tela. Mark 4,50.
- Schulz, F. N., Praktikum der physiologischen Chemie. Kurzes Repetitorium. 3., verbesserte Auflage. Jena 1908. 8. V und 112 SS. mit 1 farbigen Tafel und 15 Figuren. Mark 2,50.
- Schuyten, C., Anorganische Scheikunde voor Eerstbeginnenden. 2. uitgave. Antwerpen 1907. 8. 112 pg. mit Figuren. Mark 2,20.
- Spektraltafel nach der Originalzeichnung von G. KIRCHHOFF und R. BUNSEN. Neue Auflage. Wien 1907. 1 Farbendrucktafel (2 Blätter in-fol.). Mark 6.
- Wenzel, F., Die periodische Gesetzmäßigkeit der Elemente nach MENDELEJEFF, durchgesehen und ergänzt. Wien 1907. 1 Tafel in-gr. fol. Mark 4.
- Wüllner, A., Lehrbuch der Experimentalphysik. 6. Auflage, bearbeitet von A. Wüllner und A. Hagenbach. (4 Bände.) Band I: Allgemeine Physik u. Akustik. Leipzig 1907. gr. 8. XIV u. 1058 SS. mit 333 Figuren. Mark 16.