

# Chemisches Zentralblatt.

1916 Band I.

Nr. 4.

26. Januar.

## Apparate.

Philip E. Browning, *Über zwei Brenner zur Demonstrierung und Untersuchung von Flammenspektren*. Bei den vom Vf. beschriebenen *Brennern* wird dem Leuchtgas entweder Kohlendioxyd beigemischt, das aus HCl u. dem Carbonat von Na, K, Li usw. entwickelt wird und infolgedessen etwas von der flammenfärbenden Lsg. mitreißt, oder Wasserstoff, der aus S. u. Zink in der gewünschten Salzlsg. entwickelt wird u. so Salzteilchen in die Flamme bringt. Um eine farblose Flamme zu erzeugen, läßt man das Leuchtgas aus einem Porzellanrohr austreten. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 40. 507—8. Nov. 1915. YALE Univ. Kent Chem. Lab.)  
BUGGE.

A. N. Richards und Cecil K. Drinker, *Ein Apparat für die Durchströmung isolierter Organe*. Der App., dessen Einzelheiten im Original nachgesehen werden müssen, soll dazu dienen, einen Umlauf von hirudinisiertem oder defibriniertem Blut in den Gefäßen isolierter Organe zu unterhalten in einer Weise, die möglichst nahe denen im lebenden Tier entspricht, daher auch unter Einschaltung eines Oxydationsapp.; zugleich wurde eine genaue Messung und unabhängige Regelung der mechanischen Faktoren des Umlaufs angestrebt. (J. Pharm. Ther. 7. 467—83. Nov. [13/8.] 1915. Univ. von Pennsylvania. Lab. f. Pharmakol.)  
SPIEGEL.

Toyojiro Kato, *Eine Methode, um kleine Blutmengen mit einem bestimmten Gas ins Gleichgewicht zu bringen*. „Mikroärotonometer“. Die Apparatur gestattet, 0,1 ccm Blut in einer Capillarpipette mit einem Gemisch von O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> ins Gleichgewicht zu bringen. Das ges. Blut wird zur Best. der Gase in BARCROFTS kleinen Blutgasapparat gebracht. Näheres vgl. Original. (Journ. of Physiol. 50. 37—41. 11/10. 1914. Cambridge. Physiol. Lab.)  
GUGGENHEIM.

Chas. Morris Johnson, *Praktische elektrische Laboratoriumsapparate*. Beschreibung eines elektrisch geheizten Verbrennungsofens zur Best. von Kohlenstoff in Stahl und eines Muffelofens an der Hand von Abbildungen. Betreffs Einzelheiten wird auf das Original verwiesen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 7. 960—61. Nov. [23/7.] 1915. Pittsburgh. Lab. d. Parkwerke d. Crucible Steel Co. f. Amerika.)  
GRIMME.

R. F. Mc Michael, *Ein neues, direkt anzeigendes Viscosimeter*. Der App. des Vfs. arbeitet nach dem Prinzip der Messung der Kraft, welche nötig ist, in einer gegebenen Zeit die zu prüfende Fl. in eine bestimmte Bewegung zu setzen. Die Einrichtung ergibt sich zwanglos aus den beigegebenen Figuren (siehe Original). (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 7. 961—63. Nov. [8/9.] 1915. Seattle, Washington.)  
GRIMME.

## Allgemeine und physikalische Chemie.

A. S. Eve, *Moderne Anschauungen über die Konstitution des Atoms*. Vortrag, gehalten am 3. Dez. 1914 in der physikalisch-chemischen Abteil. d. FRANKLIN-Instituts. (Journ. Frankl. Inst. 179. 269; Amer. Journ. Physiol. 87. 183—95. April 1915. Montreal.) DÜSTERBEHN.

Harry Shipley Fry, *Einige Anwendungen der elektronischen Auffassung positiver und negativer Valenzen*. VI. Über die Existenz und die Eigenschaften „freier Radikale“. (Vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 82. 665; C. 1913. I. 1586.) Die Darlegung einer Anzahl charakteristischer Eigenschaften freier Radikale, besonders des Triphenylmethyls nach der elektronischen Auffassung von positiven und negativen Valenzen führt zu folgenden Schlüssen: Freie Radikale sind in vielfacher Hinsicht mit elektrisch neutralen Atomen vergleichbar. Die Instabilität oder Reaktivität u. die allgemeinen chemischen Eigenschaften der freien Radikale hängen von deren Entfaltung positiver oder negativer Valenzen infolge von Verlust oder Aufnahme negativer Elektronen ab; d. h. freie Radikale können oxydierend oder reduzierend wirken. Außer Triphenylmethyl sind unter anderen auch Stickstoffdioxyd, Natriumammonium, Tetramethylammonium als freie Radikale zu betrachten. Manche, besonders beim Triphenylmethyl vorkommende, durch Licht oder SS. verursachte Umlagerungen sind mittels der elektronischen Benzolformel zu erklären. (Ztschr. f. physik. Ch. 90. 458—80. 2/11. [11/5.] 1915. Chem. Lab. d. Univ. Cincinnati.) BYK.

F. A. H. Schreinemakers, *In-, Mono- und Di-variante Gleichgewichte*. II. (Vgl. Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 1915. 120; C. 1915. II. 300.) Die Betrachtungen werden auf ternäre Systeme ausgedehnt. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 1915. 546—57. 18/10. Leiden. Anorg.-chem. Lab. Sep. v. Vf.) BYK.

G. Bruni, *Das sogenannte „Hebelgesetz“ in der Phasentheorie und in der Metallographie und eine italienische Arbeit aus dem Jahre 1788*. VI. weist darauf hin, daß P. BARCA nach einem Sitzungsbericht der Akademie von Padua vom 6. Mai 1788 (Saggi Accademici 3. I. 89) schon damals aus Beobachtungen von BERGMAN (Berichte der Kgl. Gesellschaft der Wissenschaften in Upsala 1780) über Legierungen aus Eisen und Zinn eine allgemeine Formel abgeleitet hat, welche dem genannten Gesetz entspricht. (Gazz. chim. ital. 45. II. 180—86. 18/9. [9/7.] 1915. Padua.) POSNER.

John Holmes, *Beiträge zur Theorie der Lösungen*. Der Einfluß von Volumenänderungen auf das spezifische Brechungsvermögen von Flüssigkeitgemischen (vergl. Journ. Chem. Soc. London 103. 2165; C. 1914. I. 729). Bei Gemischen von Methylalkohol, Äthylalkohol und Propylalkohol mit Wasser, die unter Kontraktion entstehen, entspricht eine mittlere Differenz von 0,0001 beim Brechungsverhältnis einer mittleren Volumänderung von 0,029, wenn die Summe der Volumina der Komponenten vor dem Mischen 100 gesetzt wird. Die Gemische Äthyljodid-Essigsäureäthylester, Benzol-Essigsäure, Schwefelkohlenstoff-Aceton entstehen unter Volumvergrößerung und Abnahme des Brechungsverhältnisses; in diesen Fällen kommt die Differenz 0,0001 auf den mittleren Volumunterschied 0,014. Die früher abgeleiteten relativen Molekulargewichte von Flüssigkeiten werden durch die Lage der größten Abweichung im Brechungsverhältnis und bei den Gemischen CS<sub>2</sub>-Aceton durch den Eintritt der größten Temperaturabnahme bestätigt. Diese neuen Er-

gebnisse unterstützen die früher aufgestellte *Theorie der Mischbarkeit*, deren eine Voraussetzung die Unabhängigkeit des Molekularzustandes einer Fl. von der Natur einer zweiten, mit der sie gemischt wird, ist. (Journ. Chem. Soc. London 107. 1471—77. Okt. [26/8.] 1915. London. Government Lab.) FRANZ.

Gilbert N. Lewis und William L. Argo, *Das Potential der Rubidiumelektrode*. Die Methode der Vf. besteht darin, daß sie zunächst das Potential des Rb-Amalgams in w. Lsg. gegen eine n. Rb-Salz-Lsg. bestimmen u. dann das Potential des Amalgams gegen das reine Metall in einer Lsg. von RbJ in einem Gemisch von Äthylamin u. Ammoniak. Sie erhalten so für 25° als Potential des Rb gegen  $\frac{1}{10}$ -n. Rb-Salzlsg. und eine n. Kalomelektrode den Wert 3,205 Volt, der zwischen denjenigen für Li und K steht. Die Reihenfolge der Potentiale der Alkalimetalle ist diejenige der Bildungswärme ihrer Chloride. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 1983—90. Sept. [9/6.] 1915. Berkeley. Chem. Lab. d. Univ. von Californien.) BYK.

Edgar Newbery, *Elektromotorische Kräfte in Alkohol*. Teil VII. *Konzentrationszellen mit Kalomelektroden*. (Teil VI.: Journ. Chem. Soc. London 107. 852; C. 1915. II. 644.) Die Best. des *absol. Potentials des Hg* mit dem Capillarelektrometer wurde durch Unters. von Konzentrationszellen und durch Vergleich mit Messungen mit der Tropfelektrode geprüft, wobei sich ergab, daß es bei 25° in gesättigter wss. oder alkoh. NaCl-Lsg. etwa 0,483 Volt beträgt. Mit Hilfe dieses Wertes berechnet sich das *absol. Potential der  $\frac{1}{10}$ -n. H-Elektrode* in trockenem A. bei 25° zu 0,299 Volt. (Journ. Chem. Soc. London 107. 1520—26. Okt. [23/6.] 1915. Manchester. Univ. Chem. Labb.) FRANZ.

G. Trümpler, *Beiträge zur Theorie der Urano-Uranylsulfatphotoketten*. Urano-Uranylsulfatphotoketten verhalten sich bei Stromentnahme wie gewöhnliche galvanische Dunkelelemente, d. h. die Stromspannungskurve läßt sich auf Grund des OHMSchen Gesetzes und der auftretenden Polarisationen und Depolarisationen verstehen. Die Ursache des BECQUERELSchen Effektes liegt im Uranylsalz und ist die Äußerung eines nachwirkenden Volumeffektes des Lichtes in den Uransalzlsgg. Die Potentialverschiebung im Licht ist abhängig vom chemischen Zustand der Elektrode, d. h. von der Art des Dunkelpotentials. Es gibt keine umkehrbare Verschiebung eines Gleichgewichtes zwischen 6- und 4-wertigem Uran im Licht, wohl aber vermögen gewisse Stoffe, bezw. ihre Ionen, starken Einfluß auf die Potentialverschiebungen im Lichte auszuüben, derart, daß diese schon durch kleine Mengen der betreffenden Stoffe stark zurückgedrängt werden und unter Umständen ihr Vorzeichen wechseln können. Es gibt also je nach der Zus. des Systems negative und positive Effekte. Abschwächend auf den negativen Effekt wirken: J, HJ,  $V_3(SO_4)_3$ ,  $VOSO_4$ , HCl,  $Fe_2(SO_4)_3$ ,  $FeSO_4$ . Vorzeichenwechsel tritt ein, d. h. neben dem negativen Effekt erscheint ein positiver durch J, HJ,  $VOSO_4$ ,  $FeSO_4$ . Abschwächend auf den positiven Effekt wirken:  $SO_2$ ,  $U(SO_4)_2$  und Oxalsäure. Der positive Effekt ist wie der negative auf einen Volumeffekt des Lichtes zurückzuführen. Die Stoffe, die entweder auf den positiven oder den negativen Becquerelleffekt einen abschwächenden Einfluß ausüben, vermögen auch durchweg die Fluorescenz der Uranylsulfatlsgg. stark herabzusetzen. Vermindert wird ferner die Fluorescenz dieser Lsgg. durch Temperatursteigerung.

Vf. entwickelt eine chemische Theorie des Becquerelleffektes an Uransalzen, wonach die Potentialverschiebungen dadurch bedingt sind, daß die das Dunkelpotential bestimmende Rk. im Licht ganz oder teilweise durch andere potentialbestimmende Rkk. verdrängt wird. Der negative Effekt wird dem Auftreten von fünfwertigem, der positive dem Auftreten von achtwertigem Ur im Lichtfelde zu-

geschrieben. Beide Oxydationsstufen wurden durch Einw. von belichtetem Uranyl-salz auf dunkles entatehend gedacht. Belichtetes Uranylsalz reagiert analog wie mit dunklem, mit anderen oxydierbaren und reduzierbaren Stoffen, bezw. Ionen. Derartige Rkk. bedingen die beobachteten Schwächungen des negativen oder positiven Becquereleffektes. Unmittelbare Rückverwandlung von belichtetem Uranylion in dunkles vollzieht sich unter Emission des Fluoreszenzspektrums. Alle chemischen Rkk. des belichteten Uranylsalzes schwächen notwendigerweise die Fluoreszenz. Die durch Uranylsalz bewirkten Oxydationen organischer SS., wie Oxalsäure und Ameisensäure, werden als Spezialfälle solcher Rkk. angesehen. (Ztschr. f. physik. Ch. 90. 385—457. 2/11. [1/5.] 1915. Zürich. Physikal.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.)  
BYK.

Edwin F. Northrup, *Eine Untersuchung über hohe Temperaturen und eine Studie über die metallische Leitung*. Vf. setzt die Prinzipien der Temperaturmessung auseinander und führt aus, daß die Unters. irgend welcher physikalischer Eigenschaften über einen großen Temperaturbereich hinweg die individuellen Eigentümlichkeiten der einzelnen chemischen Individuen erst deutlich hervortreten läßt. Er wendet diesen Gesichtspunkt speziell auf das *elektrische Leitvermögen* an. Er verwendet einen elektrischen Graphitofen, dessen Heizdrähte parallel der Ofenachse gewickelt sind, und der sich zur Erzielung einer möglichst gleichmäßigen Temp. in einem zweiten Ofen der gleichen Art befindet. Durch den Graphit bildet sich eine Atmosphäre von  $\text{CO} + \text{N}_2$ , die die meisten Metalle vor Oxydation schützt. Zur Temperaturmessung wird der linear ansteigende Widerstand von geschmolzenem Blei benutzt. Oberhalb  $170^\circ$  bestimmte Vf. die Temp. aus Strahlungsmessungen. Nach der Art der Veränderlichkeit des elektrischen Leitvermögens mit der Temp. zerlegt Vf. die Elemente in 5 Klassen, 1. solche, deren F. für seine Methoden zu hoch liegt, oder die vor dem Schmelzen in Verbb. übergehen, wie Fe, Ni, Co, Wo, Mo, Ta, Pt, Ir, Rh. 2. Elemente, die beim F. ihren Widerstand nahezu verdoppeln und ihn dann genau linear mit der Temp. ändern wie Al, Cu, Sn, Au, Ag u. Pb. 3. Elemente, die beim F. plötzlich ihren Widerstand vergrößern und von da an einen positiven, nur annähernd konstanten Temperaturkoeffizienten besitzen. Zu dieser Gruppe gehören Hg, Na, K. 4. Elemente, bei denen dieser Temperaturkoeffizient zunächst negativ ist, um dann unterhalb des Kp. positiv zu werden; Zn und Cd gehören hierher. 5. Elemente, bei denen der Widerstand beim F. mehr oder weniger plötzlich abnimmt, um dann wieder anzusteigen. Diese Eigentümlichkeit zeigen Sb und Bi. Zur Erklärung dieser Beobachtungen will Vf. die Elektronentheorie der metallischen Leitung in der Weise modifizieren, daß er die Elektronen nicht als frei ansieht, sondern als an die Atome gebunden, von denen sie sich nur bei Berührung mit dem Nachbarmolekül loslösen, um sich an dieses anzulagern, wobei sie dem Potentialgefälle folgen. Nach der sich hieraus ergebenden Formel soll das Leitvermögen bei konstantem Volumen und konstanter Molekülzahl mit der Quadratwurzel aus der absol. Temp. wachsen. Diese Abnahme des Widerstandes mit wachsender Temp. ist in der Tat beim Hg beobachtet worden. Zum Schluß versucht Vf., von seinem Standpunkt aus die plötzliche Widerstandsänderung beim F. zu erklären. (Journ. Franklin Inst. 179. 621—62. Juni. [24/2.] 1915. PALMER Physical Lab. Princeton New-Jersey.)  
BYK.

George Flowers Stradling, *Moderne Theorien des Magnetismus*. Sammelreferat, unter besonderer Berücksichtigung der Arbeiten von P. WEISS. (Journ. Franklin Inst. 180. 173—98. August. [1/4.\*] 1915. Philadelphia. Northeast High School.)  
BUGGE.

**Philip Blackman**, *Ein Verfahren zur Bestimmung von relativen Dampfdichten*. In die Mitte einer etwa 1 m langen Capillare bringt man einen kurzen Hg-Faden, in die beiden dadurch entstandenen Räume je einen höchstens 10 mm langen Faden zweier Stoffe, von denen einer eine bekannte DD. haben muß, schm. die Capillare zu, erhitzt bis zum völligen Verdampfen der Stoffe und mißt die Längen der beiden Dampf Räume. Durch eine Vereinfachung der genauen Formel kommt man zu  $s_1 l_1 / d_1 v_1 = s_2 l_2 / d_2 v_2$ , wenn die  $s$  die D.D. der flüssigen oder festen Stoffe, die  $l$  die Längen der eingebrachten Fäden, die  $d$  die DD. und die  $v$  die Längen der Dampf Räume sind; der durch die Vereinfachung der Formel bewirkte Fehler ist erheblich kleiner als 1%. Der äußere Druck und die Zimmertemp. müssen gemessen werden. (Journ. Chem. Soc. London 107. 1500—3. Okt. [23/7.] 1915. London. Hackney Techn. Inst.) FRANZ.

**C. E. Kenneth Mees**, *Die Physik des photographischen Prozesses*. Vf. faßt die Gelatine der photographischen Platte nach QUINCKE als ein Konglomerat von Zellen auf, deren Wände aus hochprozentiger Gelatine bestehen, während ihr Inneres von einer relativ verd. Lsg. erfüllt ist. Er berechnet die zur Erzeugung eines Silberkernes erforderliche Energie und schließt daraus, daß sich innerhalb eines Ag-Br-Kornes im allgemeinen nur ein einziger Kern bildet. Er bespricht ferner die Solarisation und den Einfluß der Korngröße auf verschiedene photographische Eigenschaften der Platte. Das Auflösungsvermögen der Platte hängt in optischer Beziehung sowohl von dem Zerstreuungsvermögen wie von der Durchsichtigkeit der Platte ab. (Journ. Franklin. Inst. 179. 141—60. Februar 1915. [29/10. 1914.] Research Lab. Eastman Kodak Company.) BYK.

**Lüppo-Cramer**, *Kolloidchemie und Photographie*. (Vgl. Kolloid-Zeitschrift 17. 26; C. 1915. II. 1169.) XXXII. *Zur Zerstäubung des Bromsilbers im Lichte*. Während die Imprägnierung mit KBr die chemische Veränderung, d. h. die direkt sichtbare u. für die gewöhnliche Entw. durch Reduktionsmittel maßgebende Silberkernbildung stark beeinträchtigt, befördert sie die auf der Erhöhung der Dispersitätsgrade beruhende Entw. (Reifung) durch  $\text{NH}_3$ . (Kolloid-Zeitschrift 17. 51—53. Aug. 1915. Frankfurt a/M. Wissenschaftl. Lab. d. Dr. C. SCHLEUSZNER A.-G.) BYK.

**Ch. de Rohden**, *Über die kathodische Phosphoreszenz der Scheelite und der Tonerde*. Vf. beschreibt eingehend die schon früher mitgeteilte Methode zum Nachweis der seltenen Erden in Scheeliten und die damit erhaltenen Versuchsergebnisse (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 159. 318; C. 1915. I. 1082). Ferner werden beschrieben: die kathodischen Phosphoreszenzspektren der seltenen Erden im Gemisch mit Calciumwolframat u. Aluminiumoxyd, sowie verschiedener anderer Oxyde ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{As}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $\text{CdO}$ ) im Gemisch mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . (Ann. Chim. [9] 3. 338—66. Mai/Juni 1915.) BUGGE.

**S. Lépine**, *Experimentalstudie über die Fluoreszenz der Lösungen*. Die Abhängigkeit der Fluoreszenz von der Konzentration wurde durch Vergleich mit der Fluoreszenz einer Lsg. einer bestimmten, festen Konzentration bestimmt. In konzentrierten Lsgg. wird das erregende Licht durch Absorption geschwächt, und die hier erhaltenen Werte der Fluoreszenz werden in Rücksicht hierauf korrigiert. Angewandt wurde das Verf. auf wss. Lsgg. von *Rhodamin*, alkoh. Lsgg. von *Phenosafranin* und wss. Lsgg. von *Fluoreszenzblau* bei Konzentrationen zwischen  $10^{-7}$  bis  $5 \cdot 10^{-5}$  g/ccm. Bei niedrigen Konzentrationen ist die Fluoreszenz eine lineare Funktion der Konzentration, bei höheren wächst sie weniger schnell. Sehr verd. Lsgg. von  $3 \cdot 10^{-8}$  bis  $2 \cdot 10^{-9}$  (*Uranin* in Methylalkohol und in W., *Rhodamin*

in W. und Fluoreszenzblau in W.) zeigen ebenfalls den linearen Verlauf. Beim Vergleich der Fluoreszenz der gleichen Substanz in gleicher Konzentration, aber in verschiedenen Lösungsmitteln wurden die von der verschiedenartigen Absorption des erregenden u. des Fluoreszenzlichts herrührenden Fehler durch dünne Schichten und eine niedrige Konzentration ( $10^{-6}$ ) unschädlich gemacht. Die verschiedene Fluoreszenzfarbe derselben Substanz in verschiedenen Lösungsmitteln wurde, soweit erforderlich, durch Farbfilter beseitigt. An Lösungsmitteln wurden verwandt: W., Methylalkohol, Äthylalkohol, Isobutylalkohol, Amylalkohol, Essigsäure, Acetaldehyd, Aceton, Glycerin, Essigäther, Pyridin, Bzl., Äthylbromid, Ä., Nitrobenzol, Chlf. Als fluoreszierende gelöste Substanzen wurden verwandt; Pheno-safranin, Rhodamin, Fluoreszenzblau, *Magdalarot*, *Eosin* und *Erythrosin*. Die Fluoreszenz einer und derselben Substanz schwankt je nach dem Lösungsmittel bis zu 1:15. Starke Fluoreszenz tritt allgemein in den Alkoholen, Aceton, Acetaldehyd, Essigester auf. Glycerin gibt mittlere, Pyridin, Äthylbromid, Chlf. schwache Fluoreszenz. Nitrobenzol und W. verhalten sich stark verschieden, je nach der gelösten Substanz. Die Unters. der Beziehung zwischen Absorption und Fluoreszenz ergibt, daß neben einander die gewöhnliche thermische Absorption und eine besondere Fluoreszenzabsorption bestehen. Daraus erklärt sich, daß zwar die Absorption sich mit der Fluoreszenz ändert, aber doch viel schwächer. Auch wenn sich durch Anwendung verschiedener monochromatischer Strahlen die Reihenfolge der Fluoreszenzintensität umkehrt, so kehrt sich gleichzeitig die zugehörige Absorption um. (Ann. Phys. [9] 4. 207—28. September-Oktober 1915.)  
BYK.

A. de Gramont, *Untersuchungen über die Dissoziationsspektren im sichtbaren Teil und im Ultraviolett*. — II. *Allgemeines über die letzten Linien*. (Vgl. I.: Ann. Chim. et Phys. [8] 17. 437; C. 1909. II. 1959.) Über den Hauptteil der Arbeit ist schon früher berichtet worden (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 159. 5; C. 1914. II. 1142). Ein Schlußkapitel behandelt die Zugehörigkeit der letzten Linien zu den verschiedenen Spektralserien. (Ann. Chim. [9] 3. 269—87. Mai/Juni 1915.)  
BUGGE.

R. Ham, R. B. Fehr und R. E. Bitner, *Eine photographische Nullmethode zur Messung der Absorption im Ultraviolett*. Vff. wollen die Absorption verschiedener Glassorten im Ultraviolett mit Rücksicht auf die schädliche physiologische Wirkung des kurzwelligen Lichts messen. Sie verwenden hierzu eine Nullmethode, indem sie die Intensität der einzelnen Linien der Quecksilberquarzlampe einmal durch das betreffende Glas abschwächen und photographieren, ein anderes mal dagegen diese Schwächung mit Hilfe eines Drahtgitters vornehmen, dessen rein geometrisch bedingter Absorptionskoeffizient von der Wellenlänge unabhängig ist und daher im Sichtbaren nach LUMMER-BRODHUN bestimmt werden kann. Indem man eine Serie von Gittern von veränderlicher Absorption benutzt, kann man erreichen, daß Glasplatte und Drahtgitter eine Linie merklich gleicher Schwärzung ergeben, womit die unbekanntere Absorption der Glasplatte auf die bekannte des Metallgitters zurückgeführt wird. Die absolute Schwärzung der Linien wird sehr gering gewählt, weil in diesem Gebiet die Schwärzung mit der Lichtmenge stark ansteigt. So läßt sich der Absorptionskoeffizient auf etwa 5% genau bestimmen. Zur Zerlegung des Lichts dient ein ROWLANDSches Konkavgitter. Die Expositionsdauer beträgt 10 Sekunden oder etwas darüber. Die Spaltbreite liegt zwischen 0,2 und 0,3 mm. Keines der untersuchten Gläser läßt in den in Betracht kommenden Schichtdicken die für die Augen hauptsächlich schädliche Strahlung unterhalb  $300 \mu\mu$  durch. Indes empfiehlt es sich im allgemeinen, von den Augen alles Licht

unterhalb 365  $\mu\mu$  fernzuhalten. (Journ. Franklin. Inst. 178. 299—328. September 1915 (Juli 1914). Pennsylvania State College, Engineering Experiment Station.)  
Byk.

## Anorganische Chemie.

G. Bruni und G. Levi, *Chlorige Säure und Chlorite*. Von den sauerstoffhaltigen Verb. des Chlors sind die vom dreiwertigen Chlor abgeleiteten am wenigsten bekannt. Bisher sind lediglich drei Chlorite (K, Ag und Pb) beschrieben, und man kennt weder die freie *chlorige Säure*, noch deren Anhydrid. Die Vf. haben daher die Unters. dieser S. und ihrer Salze aufgenommen.

KClO<sub>2</sub> durch Neutralisation einer wss. Lsg. von ClO<sub>2</sub> mit KOH oder besser aus Kaliumchlorat und Oxalsäure in wss. Lsg. — Pb(ClO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. Aus einer mit Ba(OH)<sub>2</sub> von Carbonaten befreiten Lsg. von Kaliumchlorit mit Bleinitrat. Gelbe Krystalle aus W. — AgClO<sub>2</sub>. Aus Kaliumchlorit und Silbernitrat in wss. Lsg. Lebhaft gelb gefärbte, doppeltbrechende Krystalle aus W. — AgClO<sub>2</sub>.NH<sub>3</sub>. Aus überschüssigem Silberchlorit und h. konz. wss. Ammoniak. Hellgelbe Krystalle. — AgClO<sub>2</sub>, 2NH<sub>3</sub>. Aus Silberchlorit durch Lösen in einem geringen Überschuß von alkoh. Ammoniak und Füllen mit wasserfreiem Ä. Weiße krystallinische Flocken. — AgClO<sub>2</sub>, 3NH<sub>3</sub>. Aus Silberchlorit mit trockenem NH<sub>3</sub>-Gas. Weiße M. Verliert an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur schnell NH<sub>3</sub> unter Gelb-, später Violettfärbung. Die NH<sub>3</sub>-Verb. des Silberchlorits zeigen vollkommene Analogie mit denjenigen des Silbernitrits. — Ba(ClO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. Aus Bariumperoxydhydrat in wss. Suspension mit einem Gemisch von ClO<sub>2</sub>- und CO<sub>2</sub>-Gas unter Eiskühlung bis zur völligen Lsg. und durch Füllen mit A und Ä. Feines Pulver. — Natriumchlorit. Durch Umsetzung von Bariumchlorit und Natriumsulfat in wss. Lsg. — Ammonium- und Hydroxylaminchlorit zers. sich schon in Lsg. freiwillig bei gewöhnlicher Temperatur. — 3Hg(ClO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, HgO (?). — Aus Kaliumchlorit und Mercurinitrat in konz. Lsg. Roter krystallinischer Nd., der sich nicht umkrystallisieren läßt. Zers. sich beim Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur heftig unter B. von Quecksilberchlorid. — Mercurochlorit. Aus Bariumchlorit und Mercurinitrat in wss. Lsg. Gelber, mit überschüssigem Mercurinitrat weiß werdender Nd. Rötet sich an der Luft und zers. sich beim Trocknen freiwillig.

Die l. Chlorite geben mit Ferrosulfat braungelbe Färbung und in der Wärme einen ockergelben Nd. und Gasentw. (analog den Nitriten). Ferrocyankalium wird von Chloriten zu Ferricyankalium oxydiert. Gegen Brucin und Diphenylamin verhalten sich die Chlorite ebenso wie die Chlorate. Die Reagenzien auf salpetrige S. geben mit Chloriten analoge Färbungen. Die festen Chlorite verbrennen mit konz. Schwefelsäure noch heftiger als die Chlorate. *Elektrische Leitfähigkeit*: KClO<sub>2</sub>,  $K = 126,5$ ; AgClO<sub>2</sub>,  $K = 114,0$ ; Ba(ClO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>,  $K = 116,0$ . Daraus ergibt sich die Beweglichkeit des ClO<sub>2</sub>-Ions zu 51,0 bei 25°. (Die entsprechend ermittelte Zahl für das NO<sub>2</sub>-Ion ist 75,4.) Nach den Ergebnissen kryoskopischer Bestat. ist das Kaliumchlorit in wss. Lsg. stark dissoziiert, zeigt aber keine hydrolytische Spaltung.

Alle Chlorite zeigen stark explosive Eigenschaften. Blei- und Silberchlorit zers. sich bei ca. 100° und geben mit Schwefel, amorphem Phosphor, Kohle und Zucker Gemische, die auf Schlag mit äußerster Heftigkeit explodieren. Kaliumchlorit zerfällt beim Erwärmen unter heftiger Rk., Licht- und Wärmeentwicklung in Chlorid und Sauerstoff. Ein Gemisch von rotem Phosphor mit Bariumchlorit entzündet sich ohne Schlag. Bariumchlorit explodiert beim Erhitzen heftig. Der Zerfall entspricht der Gleichung:  $Ba(ClO_2)_2 = BaCl_2 + 2O_2 + 48,6 \text{ Cal.}$  Daraus berechnet sich die Bildungswärme zu:  $Ba + Cl_2 + 2O_2 = Ca(ClO_2)_2 \text{ (fest) } + 148,4 \text{ Cal.}$  Daraus ergibt sich, daß die verschiedenen Grade der Oxydation

des Chlors um so weniger endothermisch oder um so stärker exothermisch verlaufen, je höher der Grad der Oxydation wird, d. h. die sukzessive Einführung von Sauerstoff verläuft mit immer größer werdender Energie. Die Verhältnisse liegen also ebenso, wie bei den Sauerstoffverb. des Stickstoffs, die auch mit steigender Oxydation immer weniger explosiv werden. Wenn man auf Kaliumsulfocyanat etwas Bariumchloritpulver fallen läßt, findet ohne Schlag lebhaftere Entzündung statt, während man Kaliumsulfocyanat mit Bariumchlorat im Mörser mischen kann. Erst beim Berühren mit einem heißen Glasstab findet leichte Detonation statt. Ein Gemisch von Kaliumsulfocyanat mit Bariumperchlorat entzündet sich nur an den mit dem heißen Stab berührten Stellen, ohne daß sich die Entzündung durch die M. fortpflanzt. Erst wenn das ganze Gemisch erhitzt wird, findet Detonation statt. (Gazz. chim. ital. 45. 161—79. 18/9. [Mai] 1915. Padua. Inst. für allgemeine Chemie d. Univ.) POSNER.

Henry Jermain Mande Creighton und John Horace Githens, *Über den Siedepunkt wässriger Lösungen von Salpetersäure bei verschiedenen Drucken I.* Die Kpp. und Dampfdrucke wurden nach der dynamischen Methode bestimmt. Aus der Lage der Maxima der Kpp.-Kurven ergibt sich, wie die Zus. der Mischung mit maximalem Kp. sich mit dem Druck ändert. (Journ. Franklin. Inst. 179. 161—69. Februar 1915. Swarthmore College, Pennsylvania. Chem. Lab.) BYK.

H. Le Chatelier und B. Bogitch, *Über die Darstellung von Alkalinitrat aus Calciumnitrat.* Die Umsetzung:  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 = 2\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{CaSO}_4$  verläuft glatt, aber der sich in der Kälte als feiner Schlamm abscheidende Gips läßt sich nur schwer abfiltrieren. Längeres Stehenlassen der Reaktionsflüssigkeit oder Erhitzen derselben auf 100° blieben erfolglos. Dagegen gelang es, den Gips,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , durch Erhitzen des Reaktionsprod. aus gleichen Mol. der beiden Salze und einer dem Gewicht dieser beiden Salze gleichkommenden Menge W. im Rohr auf 150° in ein aus dem Hemihydrat,  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ , und wasserfreiem  $\text{CaSO}_4$  bestehendes, leicht abfiltrierbares Gemisch zu verwandeln. Die Umwandlung des Gipses beginnt bei 120°, jedoch nimmt die Größe der Krystalle mit steigender Temp., wenigstens bis zu 175°, zu. Der Punkt der (umkehrbaren) Umwandlung des Gipses,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , in das Hemihydrat liegt in Ggw. von Ammoniumnitrat in der obigen Konzentration bei 90°, doch geht die Umwandlung bei dieser Temp. außerordentlich langsam vor sich. Werden die oberhalb 100° erhaltenen Krystalle des Hemihydrats in der Reaktionsflüssigkeit bei gewöhnlicher Temp. aufbewahrt, so gehen sie allmählich wieder in die langen Nadeln des Dihydrats über, ein Prozeß, der in Ggw. von reinem W. noch weit rascher vor sich geht. Diese Rückbildung von Dihydrat unterbleibt in Ggw. von W. von 100°. Bei 150° ist ferner Gips in der Ammoniumnitratlg. nahezu unl., während bei gewöhnlicher Temp. unter den gewählten Konzentrationsbedingungen etwa 10% Gips gel. werden. Aus diesen Gründen führt man die Umsetzung am besten bei 150° aus und wäscht die Krystalle des  $\text{CaSO}_4$  rasch mit sd. W. aus, um sogleich kalkfreies Ammoniumnitrat zu erhalten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 161. 475—79. [26/10.\* 1915.]) DÜSTERB.

Alexander Smith und Robert H. Lombard, *Die Dichtigkeiten und die Dissoziationsgrade des gesättigten Dampfes von Phosphorpentachlorid.* Die Dampfdichte wurde zwischen 90 u. 160° bestimmt. Danach ist bei 90° eine leichte Assoziation vorhanden, zwischen 110 und 160° eine ziemlich konstante Dissoziation von 4%. Die latente Verdampfungswärme beträgt 15,5 Kilogrammealorien pro Mol. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 2055—62. Sept. [19/7.] 1915. NICHOLS Lab. of Inorganic Chemistry. Columbia Univ. New York City.) BYK.

**Inandranath Mukhopadhyaya**, *Koagulation des Sols von Arsentrisulfid durch Elektrolyte*. Die Stabilität der Sole von Arsentrisulfid wächst mit zunehmender Verdünnung. Stark disperse Sole sind weniger stabil als solche mit großen Teilchen von gleicher Gesamtkonzentration. Die Koagulation des kolloidalen Arsentrisulfids durch Elektrolyte geschieht hauptsächlich durch Vereinigung der Teilchen durch die ganze Lsg. hindurch. Die Sedimentierung spielt dabei eine verschwindende Rolle. Die Geschwindigkeit der Koagulation hängt von der Natur u. Konzentration des Elektrolyten ab. In konz. Solen und bei relativ verd. Elektrolyten tritt die Koagulation stufenweise ein, bis endlich völlige Abscheidung des Kolloids erfolgt. Gelöster Schwefelwasserstoff stabilisiert das Arsentrisulfid gegenüber den Elektrolyten. Das Kolloid adsorbiert nicht Elektrolyte in merklicher Weise, wie aus Leitfähigkeitsmessungen und Analysen des gefällten Kolloids hervorgeht. Vf. hat für verschiedene Elektrolyte die Reihenfolge der koagulierenden Wrkg. nach verschiedenen Methoden bestimmt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 2024—31. Sept. [22/2.] 1915. Calcutta. Physikal.-chem. Lab. d. Presidency College.) BYK.

**William C. Moore**, *Die thermoelektrischen Eigenschaften des Kohlenstoffs*. Amorphe Kohle ist nach ihren thermoelektrischen Eigenschaften kein wohldefiniertes chemisches Individuum. Wenn diese auch für ein bestimmtes Stück Kohle reproduzierbar sind, so ändern sie sich doch mit der Temp., sowie der Herkunft und Vorgeschichte des Materials. Die Tatsache, daß für einige Arten von Bogenkohlen ein ziemlich breites Temperaturgebiet konstanter EMK. gefunden wurde, deutet nach dem Vf. die Existenz eines Umwandlungsintervalls an. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 2032—37. Sept. [8/6.] 1915. Research Lab. National Carbon Co. Cleveland, Ohio.) BYK.

**P. B. Davis, W. S. Putnam und Harry C. Jones**, *Über Leitfähigkeit und Viskosität einiger Rubidium- und Ammoniumsalze in ternären Mischungen von Glycerin, Aceton und Wasser bei 15, 25 und 35°*. (Vgl. DAVIS u. JONES, Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 1194; C. 1915. II. 526.) Die Leitfähigkeiten der ternären Lösungsmittel machen es wahrscheinlich, daß W. und Aceton dissoziierend auf Glycerin wirken. Aus der Betrachtung der Fluiditäten von Glycerin, Aceton und W. ergibt sich die Erklärung der Unterschiede zwischen Leitfähigkeits- u. Fluiditätskurven in diesen ternären Lösungsmitteln. Die Temperaturkoeffizienten der Fluidität sind größer als die der Leitfähigkeit, wie in den binären Lösungsmitteln. Das in manchen Leitfähigkeitskurven erscheinende Minimum läßt sich aus der Fluidität der Lsgg. ableiten. Die Werte für Leitfähigkeit und Fluidität der Lösungsmittel mit dem größten Glyceringehalt liegen am tiefsten unter den aus den mittleren Werten berechneten. Die Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit stimmen ungefähr mit den aus den Mittelwerten berechneten überein. Die Fluidität ist der wichtigste der die Leitfähigkeit beeinflussenden Faktoren. (Ztschr. f. physik. Ch. 90. 481—509. 2/11. 1915. [Juni 1914.] Baltimore. JOHNS HOPKINS Univ.) BYK.

**Rudolf Euer und Franz Gosrens**, *Über die polymorphen Umwandlungen des reinen Eisens*. (RUER u. KLESPPER, Ferrum, Neue Folge der „Metallurgie“ 11. 257; C. 1914. II. 302.) Vf. beschreiben zunächst einen elektrischen Platindrahtofen, welcher gestattet, die Abkühlungsgeschwindigkeit des erkaltenden Regulus innerhalb weiter Grenzen zu regeln, um auch geringe Wärmetönungen wahrnehmen zu können. Es wurden die thermischen Umwandlungen von *Elektrolyteisen* der LANGBEIN-PFANNHAUSER-Werke (0,009% C, 0,03% Cu, 0,001—0,002% S, kein Si, Mn, P, Ni, Cr) unter  $N_2$  untersucht. Außer der  $\delta$ - $\gamma$ - (1401°),  $\gamma$ - $\beta$ - (906°) und  $\beta$ - $\alpha$ -

Umwandlung (769°) wurden weitere *thermische Umwandlungen* nicht beobachtet. Die *magnetische Umwandlung*, mit dem App. von LEWKONJA (Ztschr. f. anorg. Ch. 59. 293; C. 1908. II. 1159) bestimmt, erfolgt hauptsächlich bei dem thermischen  $\beta$ - $\gamma$ -Haltepunkt und ist ebenfalls reversibel. Sie nimmt jedoch nach höheren Temp. nicht diskontinuierlich ab. Wenn hierfür nicht die geringen Verunreinigungen verantwortlich zu machen sind, so muß man annehmen, daß das  $\beta$ -Eisen bei 769° ebenfalls eine beträchtliche Magnetisierbarkeit besitzt, die es erst allmählich bei höherem Erhitzen verliert. (Ferrum, Neue Folge der „Metallurgie“ 13. 1—6. Oktober 1915. Aachen. Inst. für theoret. Hüttenkunde u. physik. Chemie der Techn. Hochschule.)

GROSCHUFF.

A. Mazzucchelli und G. Sabatini, *Polarimetrische Messungen einiger komplexer Uranyl-salze*. Es ist bekannt, daß die aus Urantrioxyd mit SS. entstehenden *Uranyl-salze* von der Formel  $UO_2X_2$  in wss. Lsg. mit Ammoniak und Aminbasen keine Additionsverb. liefern, während solche aus analog zusammengesetzten Salzen anderer Metalle leicht zu erhalten sind. Dies liegt daran, daß die wenn auch wenig beständigen, so doch existenzfähigen Additionsverb.  $UO_2X_2 \cdot nNH_3$  von W. sofort unter Fällung von Ammoniumpyrouranat zers. werden. Solche Additionsverb. könnten vielleicht auch in wss. Lsg. erhalten werden, wenn X Reste von organischen Oxyssäuren sind, da diese Salze von Basen schwierig zers. werden. Ihre komplexe Natur zeigt sich auch in den außergewöhnlich hohen Werten für das optische Drehungsvermögen in den Fällen, in denen die organische S. opt.-akt. ist. Dies Drehungsvermögen erhöht sich noch bei Zusatz von Soda oder Pottasche.

Die Vf. haben für Licht verschiedener Wellenlänge und für Temp. von ca. 15 und ca. 30° das Drehungsvermögen des *weinsäuren* und des *chinasäuren Uranyls* sowohl für sich, als auch in Ggw. von Ammoniak oder Pyridin bestimmt. Ebenso wurde das Drehungsvermögen des *apfelsäuren Uranyls* bei Ggw. von Ammoniak bestimmt. Die Ergebnisse führen dazu, die B. komplexer Additionsprodd. auszuscheiden, vielmehr entstehen nur die gleichen Salze wie mit fixen Alkalien. Ferner wurde die Änderung des Drehungsvermögens der Uranylverb. bei Zusatz verschiedener Mengen von Pottasche gemessen. Diese Messungen zeigen die B. zweier verschiedener Salze, eines einbasischen und eines zweibasischen. Aus diesen Messungen und aus den Änderungen des Drehungsvermögens des Uranyl-tartrats bei Ggw. von Kaliumsulfat geht hervor, daß das komplexe Anion des Uranyl-tartrats nur geringe Beständigkeit besitzt.

Experimentelles. *Weinsäure*. Uranyl-tartrat,  $UO_2 \cdot C_4H_4O_6$ .  $[\alpha]^{14,9}_{588,9} = +286,4$  (in W.  $c = 2,25$  für Weinsäure bei 15,8°),  $[\alpha]_{588,9} = 287 - 1,1(t - 15^\circ)$  [ $c = 2,25$  für Weinsäure];  $296 - 0,9(t - 15^\circ)$  [ $c = 1,125$  für Weinsäure];  $299 - 1,2(t - 15^\circ)$  [ $c = 0,565$  für Weinsäure]. —  $UO_2 \cdot C_4H_4O_6 + 4$  Mol. Pyridin:  $[\alpha]_{588,9} = 295 - 1,2(t - 15^\circ)$  [ $c = 2,25$  für Weinsäure]. —  $UO_2 \cdot C_4H_4O_6 + 2NH_3$ :  $[\alpha]_{588,9} = 270 - 1,1(t - 15^\circ)$  [ $c = 2,25$  für Weinsäure]. — *Chinasäure*. Uranyl-chinat,  $UO_2 \cdot (C_7H_{11}O_6)_2$ .  $[\alpha]^{13,0}_{588,9} = -73,5$  (in W.  $c = 9,60$  für Chinasäure bei 13,0°),  $[\alpha]_{588,9} = -73,1 + 0,18(t - 15^\circ)$  [ $c = 9,60$  für Chinasäure];  $-69,2 + 0,28(t - 15^\circ)$  [ $c = 4,80$  für Chinasäure];  $-66,9 + 0,27(t - 14^\circ)$  [ $c = 2,40$  für Chinasäure]. —  $UO_2 \cdot (C_7H_{11}O_6)_2 + NH_3$ :  $[\alpha]_{588,9} = -70,2 + 0,05(t - 15^\circ)$  [ $c = 4,80$  für Chinasäure]. —  $UO_2 \cdot (C_7H_{11}O_6)_2 + 2NH_3$ :  $[\alpha]_{588,9} = -69,1 + 0,23(t - 15^\circ)$  [ $c = 4,80$  für Chinasäure]. —  $UO_2 \cdot (C_7H_{11}O_6)_2 + 4$  Mol. Pyridin:  $[\alpha]_{588,9} = -74,4 + 0,11(t - 15^\circ)$  [ $c = 4,80$  für Chinasäure]. — *Apfelsäure*. Uranylmalat,  $UO_2 \cdot C_4H_4O_6 + 2NH_3$ :  $[\alpha]_{588,9} = -413 + 0,5(t - 15^\circ)$  [ $c = 3,346$  für Apfelsäure]. Auf die Diskussion der einzelnen Messungsergebnisse kann im Referat nicht eingegangen werden. (Gazz. chim. ital. 45. II. 225—50. 18/9. [23/7.] 1915. Rom. Chem. Inst. d. Univ.)

POSNER.

**A. Sohidlof**, *Über die Eigenschaften kleiner Tröpfchen aus reinem Quecksilber.* (Vgl. F. EHRENHAFT, Physikal. Ztschr. 16. 227; C. 1915. II. 313.) Vf. stellt durch neuerliche Verss. fest, daß die Eigenschaften des mechanisch zerstäubten Hg von denen des elektrisch zerstäubten vollkommen verschieden sind. Die Annahme einer beim mechanischen Zerstäuben auftretenden Wasserkondensation, die EHRENHAFT zur Deutung der Resultate des Vfs. annimmt, ist durchaus unbegründet. Die optische Anordnung des Vfs., wenn sie auch einfacher ist als die von EHRENHAFT, ist für die Zwecke der Arbeit vollkommen ausreichend. (Physikal. Ztschr. 16. 372—75. 15/10. [22/9.] 1915. Genf. Physikal. Inst. d. Univ.) BYK.

**Tarini Charan Choudhri**, *Eine neue krystallinische Form des Silbers.* Schwammiges Ag, das durch Erhitzen von Silbernitrat erhalten wurde, behandelte Vf. bei gewöhnlicher Temp. mit  $\text{HNO}_3$  (D. 1,42), die durch Kochen mit Harnstoff von niederen Stickoxyden befreit war. Zuerst bildete sich etwas Silbernitrat und salpetrige S.; diese Rk. hörte jedoch nach einiger Zeit auf, u. nach zweiwöchentlichem Stehen war der Rest des Ag in lange, nadelförmige Krystalle verwandelt, die dem regulären System angehören. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 2037—39. Sept. [6/7.] 1915. Chemical Lab. Government College. Dacca, Bengalen.) BYK.

**Frederick H. Getman** und **Vernette L. Gibbons**, *Eine Untersuchung über die alkoholischen Lösungen von Cadmiumjodid.* (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 953; C. 1915. II. 381.) Das Leitvermögen von  $\text{CdJ}_2$  in Methyl- und Äthylalkohol bei  $25^\circ$  in seiner Abhängigkeit von der Konzentration zeigt einen abnormen Verlauf, der an das Verhalten von  $\text{AgNO}_3$  in nichtwss. Lösungsmitteln erinnert. Die D.D. und Brechungsexponenten dieser Lsgg. sind bei  $20,5^\circ$  lineare Funktionen der Konzentration. Die Refraktionskonstante nach der LORENZ-LORENTZschen Formel zeigt ebenfalls ein anomales Verhalten. Zwischen ihr und dem Leitvermögen besteht eine nähere Beziehung. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 1990 bis 1996. September [11/6.] 1915. BRYN MAWR College. Pennsylvania. Chem. Lab.) BYK.

**G. A. Hulett** und **E. L. Quinn**, *Atomgewicht des Cadmiums.* (Vgl. BAXTER und HARTMAN, Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 113; C. 1915. I. 1253.) Vff. machen Kontrollverss., nach denen ihnen bei ihrer Atomgewichtsbest. kein Cd in den Waschwässern verloren gegangen sein dürfte. In einer Quarzröhre läßt sich  $\text{CdCl}_2$  ohne Gewichtsverlust schmelzen. Die von ihnen ausgearbeitete Methode der Abscheidung von Cd auf einer Hg-Kathode wenden Vff. auf die Analyse von krystallwasserhaltigem Cadmiumsulfat an. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 1997—2000. September [13/5.] 1915. Princeton-Univ. New Jersey. Lab. f. physik. Chemie.) BYK.

**F. Fichter**, *Über die vermeintliche Zinn-Schwefelverbindung  $\text{Sn}_2\text{S}$ .* Die Analyse einer Stufe des Sublimats aus dem Zinnofen einer Seidenfärberei ergab die Werte für ziemlich reines Stannosulfid. Da sich geschmolzenes Stannosulfid u. geschmolzenes Sn mischen, ist der Vf. der Ansicht, daß die von EPPRECHT beschriebene Verb.  $\text{Sn}_2\text{S}$  (Chem.-Ztg. 39. 341; C. 1915. II. 68) eine Mischung von Sn mit  $\text{SnS}$  darstellt. (Chem.-Ztg. 39. 833. 30/10. 1915. Anorgan. Abt. d. Chem. Anst. d. Univ. Basel.) JUNG.

**John H. Müller**, *Das Atomgewicht von Molybdän.* Das At.-Gew. wird aus dem Verhältnis von Metall zu Trioxyd bestimmt. Von den früheren Atomgewichtsbestst. nach dieser Methode unterscheidet sich die des Vfs. in folgenden Punkten. Die Reinigung der Materialien wurde wesentlich durch die Benutzung von Quarzgefäßen unterstützt, die durch Mo und seine Oxyde nicht angegriffen werden. Es

wurde besonders darauf geachtet, daß kein Molybdänoxyd durch Verdampfung verloren ging. Eine Sublimation des Trioxyds in Luft und Fraktionierung des Molybdänhydroxychlorids bis zu konstanter Zus. unter sorgfältig eingehaltenen Temperaturbedingungen sicherte die völlige Beseitigung von Wo. Das Oxyd wurde in Pt-Gefäßen mit großer Oberfläche langsam zu Metall reduziert, um allen Sauerstoff mit Sicherheit auszutreiben. Ausgegangen wurde bei der eigentlichen Atomgewichtsbest. vom Metall, nicht vom Oxyd. Als Resultat aller Versuchsreihen wird als At.-Gew. von Mo 96,029 erhalten. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 2046—54. September [21/7.] 1915. JOHN HARRISON Lab. of Chemistry, Philadelphia.) BYK.

Henry S. Rawdon, *Mikrostrukturelle Änderungen beim Glühen von Bronze*. Die Bronze bestand aus 88% Cu, 10% Sn, 2% Zn. Die Veränderungen der Struktur erstrecken sich bis zu einer Tiefe, die von der Glühtemp. abhängt. (Journal of the Washington Academy of sciences 5. 589—91. 19/10. 1915. Washington. Bureau of Standards.) BYK.

## Organische Chemie.

R. Wolfenstein, A. Loewy und M. Bachstesz, *Ester des tertiären Trichlorbutylalkohols und ihre Pharmakologie*. Es wurde untersucht, ob die Säureester im Organismus eine Aufspaltung erfahren, oder ob sie eine neue spezifische Wrkg. als ungespaltene Verb. ausüben. Zur Unters. gelangten die *Ester des tertiären Trichlorbutylalkohols*,  $\begin{matrix} \text{H}_3\text{C} \\ \text{H}_3\text{C} \end{matrix} > \text{C} < \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{CCl}_3 \end{matrix}$ , der ein ausgesprochenes Schlafmittel ist. Es ergab sich, daß diese Ester im Organismus im allgemeinen nicht gespalten werden, sondern eine besondere u. zum Teil von der der Komponenten gänzlich abweichende und unerwartete Wrkg. haben. Diese Selbstwirkung trifft wahrscheinlich auch für eine große Zahl anderer Ester zu. Wie früher bei den Alkylderivaten des Piperidins (vgl. R. u. E. WOLFFENSTEIN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 2408; C. 1901. II. 554) wurde auch bei den genannten Estern eine gewisse pharmakologische Gesetzmäßigkeit insofern beobachtet, als ein Ansteigen der Giftigkeit vom *Essigester* über den *Propionsäureester* zum *Isovaleriansäureester* festgestellt wurde, während gleichzeitig die narkotische Wrkg. abnimmt. Der *Isovaleriansäureester* wirkt nicht mehr narkotisch, sondern ist ein Krampfgift. Ebenso verhalten sich der *Bromisovaleriansäureester* u. der *Diäthylaminoisovaleriansäureester*. Der *Mono-* und *Trichloressigester* sind narkotisch weniger wirksam und weniger giftig als der einfache *Essigester*. Ganz verschwunden ist die narkotische Wrkg. beim *Brenztraubensäureester*, der lediglich ein starkes Gift ohne Schlafwirkung ist. Ein typisches Beispiel dafür, daß die vorliegenden Ester als ungespaltene Verb. zur Wirkung kommen, bietet die Einführung des *Allophans*, die im allgemeinen eine stärkere, schlafmachende Wrkg. auslöst: der *Allophanester* zeigt nicht die geringste Schlafwirkung, sondern ist nur Krampfgift.

Der *Dimethylglycinester* und der *Diäthylglycinester* erwiesen sich als ausgesprochen schlafmachend. Gegen eine Aufspaltung im Organismus spricht das Verhalten des *Diäthylaminoisovaleriansäureesters*. Der Ersatz der Dialkylaminogruppen im *Essigester* durch die Piperidylgruppe führte zu einer krampfartig wirkenden Verb. ohne jede schlafmachende Wrkg. Die neutralen und sauren *Malonsäureester* bilden eine in sich abgeschlossene und spezifisch wirkende Gruppe: sie sind ungiftig und bewirken Herabsetzung der sensiblen Erregbarkeit. Beim *Zimtsäureester* und *Dibromzimtsäureester* traten spezifisch auffallende Wirkungen kaum auf. — Bei Verfütterung von Säureestern solcher SS., die charakteristische Farbrkk.

liefern und nachweislich den Organismus unzersetzt passieren, blieben in den Ausscheidungen der Versuchstiere diese Farbrkk. aus; auch hierdurch wurde der Nachweis der fast fehlenden Aufspaltung erbracht.

In *chemischer* Beziehung bieten der Trichlorbutylalkohol u. seine Ester manches Bemerkenswerte, da offenbar durch die Anhäufung benachbarter Chloratome die Hydroxylgruppe dieses tertiären Alkohols ganz besonders schwer beweglich gestellt ist. Beim Vers., das noch nicht dargestellte *Natriumalkoholat* mit Natriumkügelchen in Toluollösung zu erhalten, trat heftige Explosion ein. Die Rk. wird weiter untersucht. Der von WILLGERODT u. DÜRB (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 20. 539; C. 87. 476) beschriebene *Trichlorbutyläther* konnte mit  $\text{PCl}_5$  nicht erhalten werden; gegen seine Existenz spricht auch der angegebene Kp., der niedriger als der des Alkohols sein soll. Wie das Chloral bindet der Trichlorbutylalkohol Hydratwasser, das aber nicht so fest haftet wie beim Chloral. Beim Unterschichten einer äth. Lsg. von wasserfreiem Trichlorbutylalkohol mit einer entfärbten Fuchsin-schwefligsäurelsg. tritt *violette Färbung* ein, bei wasserhaltigem bleibt die Rk. aus. Einige Rkk. des Trichlorbutylalkohols können so gedeutet werden, als ob das Trichlorid der  $\alpha$ -Oxyisobuttersäure vorliege. Dafür spricht die Beständigkeit der Verb. gegen wasserentziehende Mittel; die Flüchtigkeit und Destillationsfähigkeit einer großen Zahl von Estern und das Verhalten gegen konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , die wie bei den  $\alpha$ -Oxysäuren *Kohlenoxyd* abspaltet.

Die *Darst. der Ester* geschah durch Einw. der entsprechenden Säurechloride mit oder ohne Zuhilfenahme von tertiären Basen oder aus S. und A. in Ggw. eines Kondensationsmittels; die Esterifizierung wurde einige Stunden auf dem Wasserbade oder bei etwas höherer Temp. vorgenommen, das Kondensationsprod. wurde in W. gegossen und der Ester nach Hinzufügen von Alkali extrahiert.

*Propionsäureester*,  $(\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{CO})\text{O}\cdot\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}_3$ ; gelblich gefärbtes Öl vom Kp.<sub>14</sub> 88 bis 90°. — *Isovaleriansäureester*,  $(\text{C}_4\text{H}_7\cdot\text{CO})\text{O}\cdot\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}_3$ , Kp.<sub>20</sub> 108—110°. — *Bromisovaleriansäureester*,  $(\text{C}_4\text{H}_6\text{Br}\cdot\text{CO})\text{O}\cdot\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}_3$ , Kp.<sub>17</sub> 152°. — *Monochloressigsäureester*,  $(\text{ClH}_2\text{C}\cdot\text{CO})\text{O}\cdot\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}_3$ , klare Krystalle vom F. 48° aus verd. A. — *Trichloressigsäureester*,  $(\text{Cl}_3\text{C}\cdot\text{CO})\text{O}\cdot\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}_3$ , lange Nadeln vom F. 40° aus verd. A. — *Diäthylglycinester*,  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}]\text{O}\cdot\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}_3$ , erhalten durch Erwärmen von Monochloressigsäureester mit Diäthylamin, Kp.<sub>20</sub> 142—145°; schwache Base; in der Lsg. ihrer Salze mit organischen SS. tritt beim Erwärmen Dissoziation ein, die beim Erkalten wieder zurück geht. Salzsäures Salz, in W. sl. Krystalle. Platinsalz. Plättchen vom F. 212°. — *Dimethylglycinester*,  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}]\text{O}\cdot\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}_3$ , erhalten durch Erwärmen von Chloressigsäureester mit 27%ig. wss. Dimethylaminlsg. unter Schütteln im geschlossenen Gefäß; Öl, das gut kristallisierte Salze bildet. Chlorhydrat; rhombische Plättchen vom F. 220°. — *Piperidylessigsäureester*,  $(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO})\text{O}\cdot\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}_3$ , Öl, das beim Stehen langsam kristallinisch wird; besitzt acetamidartigen Geruch; schmeckt intensiv bitter. — *Allophanester*,  $(\text{NH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO})\text{O}\cdot\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}_3$ , erhalten durch Einw. von Harnstoffchlorid auf Trichlorbutylalkohol bei gewöhnlicher Temp.; lockeres, schneeweißes Pulver aus verd. A.; l. in den gebräuchlichen Solvenzien außer Lg. — *Saurer Malonsäureester*,  $\text{H}_2\text{C} \begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}_3 \end{matrix}$ , erhalten durch mehrstünd. Erwärmen von 35 g Trichlorbutylalkohol mit 22 g Malonsäure in Ggw. von 3 g Chlorzink unter Rückfluß; sechseckige Plättchen vom F. 116° aus 50%ig. A. — *Neutraler Malonsäureester*,  $\text{H}_2\text{C}\cdot(\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}_3)_2$ , weiße Krystalle vom F. 102—103°; unl. in Alkali. — *Dibromzimsäureester*,  $(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CBr}\cdot\text{CO})\text{O}\cdot\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}_3$ , Krystalle vom F. 99—100° aus h. verd. A. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 2035—43. 11/12. [4/11.] 1915. Charlottenburg. Organ. Lab. d. Kgl. Techn. Hochschule. Berlin. Tierphysiol. Inst. d. Landw. Hochschule.) FÖRSTER.

August Darapsky und Hans Spannagel, *Versuche zur Darstellung aliphatischer Aminohydrazine*. Zur Gewinnung aliphatischer Aminohydrazine der allgemeinen Formel I. u. II. wurde zunächst versucht, die leicht zugänglichen Monoxime von  $\alpha$ -Diketonen durch Einw. von Hydrazin in die zugehörigen Hydrazone überzuführen und letztere mit Reduktionsmitteln zu behandeln. Es zeigte sich, daß *Diacetylmonoxim* mit Hydrazin in zweierlei Weise reagiert; mit Hydrazinsalzen in wss. Lsg. erhält man *Isonitrosoäthylmethylketazin* (III.), mit freiem Hydrazin in alkoh. Lsg. dagegen das *Diacetyloximhydraton* (V.). Im Gegensatz zu dem Ketazin ist das Hydrazon in wss. Lsg. äußerst unbeständig und zerfällt beim Kochen und durch Einw. von SS. in Ketazin und Hydrazon. Ob das Hydrazon die gewöhnliche Hydrazongruppe,  $-\text{N}\cdot\text{NH}_2$ , oder die Hydrazingruppe,  $\begin{array}{c} -\text{NH} \\ | \\ -\text{NH} \end{array}$ , enthält, konnte

nicht mit Sicherheit entschieden werden. Verss., durch Erhitzen des Oximhydratzons unter Wasserabspaltung das Dimethylsotriazol zu gewinnen, blieben ohne Erfolg. Bei mehrstündigem Kochen von *Diacetylmonoxim* mit *Hydrazinhydrat* wird in dem zunächst entstehenden Oximhydraton die Oximidogruppe durch die Hydrazongruppe verdrängt, und man erhält das schon von CURTIUS und THUN (Journ. f. prakt. Ch. [2] 44. 174; C. 91. II. 623) und STAUDINGER und KUPFER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2197; C. 1911. II. 594) dargestellte *Dimethylbishydrazimethylen* (VIII.), bezw. *Diacetyldihydrazon* (IX.). Dieses spaltet unter der Einw. verd. Mineralsäuren intramolekular ein Molekül Hydrazin ab unter B. von *Dimethylaziäthan* (X.). Wegen der leichten Zersetzlichkeit des Diacetyloximhydratzons wurde statt seiner das beständigere Ketazin der Reduktion unterworfen. Es gelang trotz vieler Verss. in saurer (Zinkstaub und Eg.), wie in alkal. (Natriumamalgam und A.) Lsg. nicht, faßbare Reduktionsprodd. zu erhalten.

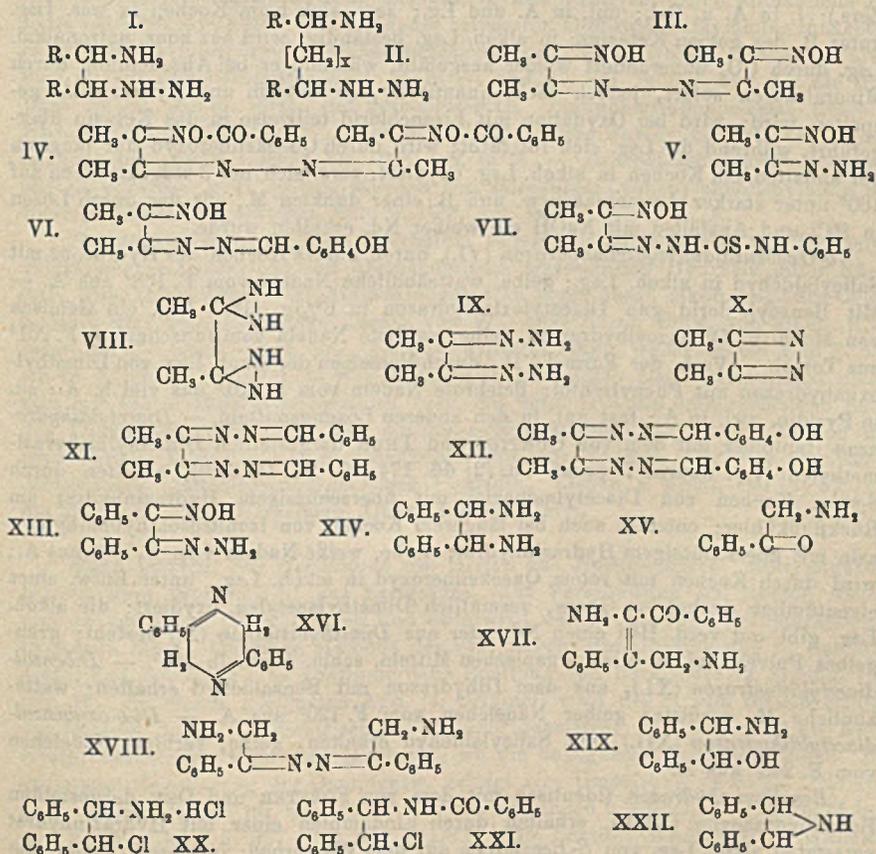
Es wurde nunmehr versucht, in analoger Weise wie obiges Oximhydraton des Diacetyls das des Benzils darzustellen und dieses der Reduktion zu unterwerfen. Das aus  $\beta$ -Benzilmonoxim und *Hydrazinhydrat* in alkoh. Lsg. entstehende *Benziloximhydraton* (XIII.) ist weit beständiger als Diacetyloximhydraton. Benziloximhydraton sollte durch Reduktion Diphenyläthylenaminohydrazin liefern. Bei Einw. von Natriumamalgam in alkoh. Lsg. ging jedoch die Reduktion weiter, indem unter gleichzeitiger Abspaltung von  $\text{NH}_3$  *meso-Diphenyläthylendiamin* (XIV.) erhalten wurde. — Beim Vers. zur Darst. des Benziloximhydratzons aus Benzilhydraton durch Einw. von Hydroxylamin wurde ein gelber, hochschm. Körper erhalten, der keine Eigenschaften eines Oxims aufwies.

In der Folge wurde versucht, durch Einw. von Hydrazin auf Aminoketone und nachfolgende Reduktion das entsprechende Aminohydrazin zu erhalten. Die Einw. von Hydrazin auf *Aminoacetophenon* (XV.) führte je nach den Bedingungen zu drei verschiedenen Körpern. Der erste entstand bei Einw. von Hydrazinhydrat auf eine wss. Lsg. von salzsaurem Aminoacetophenon und erwies sich als *Diphenyldihydropyrazin* (XVI.); die zweite Verb., *Anhydrobisphenacylamin* (XVII.), wurde aus Hydrazinsulfat oder -dichlorid und salzsaurem Aminoacetophenon nach Zusatz von NaOH erhalten. Bei beiden Bildungsarten hat das Hydrazin demnach lediglich eine Alkaliwrkg. Der dritte Körper, das *Aminoacetophenonazin* (XVIII.), bei dessen B. das Hydrazin in Rk. mit dem Aminoketon trat, wurde durch längeres Kochen des Chlorhydrats mit überschüssigem Hydrazinhydrat erhalten. Für Reduktionsverss. genügende Mengen des Azins konnten jedoch nicht dargestellt werden.

Es wurde deshalb versucht, durch Umsetzung C-halogenierter Amine mit Hydrazin unmittelbar zu Aminohydrazinen zu gelangen. Bei Einw. von Hydrazin auf  $\beta$ -Brompropylamin,  $\text{CH}_3\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}_2$ , wurde aber ein dickes Öl von basischem

Charakter erhalten, das bei der Stickstoffbest. Zahlen lieferte, die auf eine aus  $\beta$ -Brompropylamin unter Austritt von 1 Mol. HBr entstandene Verb. paßten. Es zeigte sich mit dem von GABRIEL und v. HIRSCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 29. 2747; C. 97. I. 31) aus  $\beta$ -Brompropylamin und KOH erhaltenen Isoallylamin, bezw. Propylenimin und dessen bimolekularen Polymeren nicht identisch.

Verss. über die *Einw. von Hydrazin auf Diphenylchloräthylamin* hatten gleichfalls nicht den gewünschten Erfolg. *Diphenylchloräthylaminchlorhydrat* (XX.) wurde durch Schütteln einer Suspension von salzsaurem Diphenyloxäthylamin in frisch destilliertem Acetylchlorid mit geringem Überschuß von  $\text{PCl}_5$  erhalten, während durch direkte Einw. von  $\text{PCl}_5$  auf Diphenyloxäthylamin *Stilbenchlorid* resultierte. *Diphenyloxäthylamin* trat weder mit Hydrazinhydrat, noch mit wasserfreiem Hydrazin, auch bei mehrstündigem Erhitzen im Rohr, nicht in Rk., dagegen reagierte *Diphenylchloräthylamin* mit Hydrazin. Beim Stehen einer absol. alkoh. Lsg. des salzsauren Salzes mit Hydrazinhydrat schied sich schon in der Kälte ein Körper aus, der aber keine reduzierenden Eigenschaften zeigte. Die Analyse ergab als einfachste Zus.  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}$ . Der Körper konnte danach Diphenyläthylimin oder Diphenylvinylamin sein. Daß er nicht Tetraphenylpiperazin sein konnte, das die doppelte Molekulargröße  $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{N}_2$  zeigt, wurde durch die Molekulargewichtsbest. ermittelt, die für den Körper die einfache Formel  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}$  ergab. Das chemische Verhalten der Base zeigte, daß *Diphenyläthylimin* (XXII) vorlag: Permanganat



wird nicht reduziert, und beim Eindampfen mit verd. HCl bildet sich unter Öffnung des Ringes Diphenylchloräthylaminchlorhydrat zurück.

Endlich wurde versucht, statt der halogenierten Amine deren Acylderivate mit Hydrazin umzusetzen und aus den so entstehenden Acylaminohydrazinen durch Hydrolyse mit SS. unter Abspaltung des Acylrestes Salze der gewünschten Aminohydrazine zu gewinnen. Bei Einw. von wasserfreiem Hydrazin auf *Benzoyl-ε-chloranilylamin* wurde jedoch die Benzoylgruppe in Form von *Benzhydrazid* abgespalten, während der Rest des Moleküls, das *ε-Chloranilylamin*, unter der alkal. Wrkg. des Hydrazins Piperidin zurückbildet.

Experimenteller Teil. *Isonitrosoäthylmethylketazin* (III.), durch Hinzugeben einer wss. Lsg. von Diacetylmonoxim zu einer ca. 50° w., wss. Lsg. von Hydrazinsulfat; gelbes Krystallpulver vom F. 229° (unter Zers.) aus A.; wird aus der alkal. Lsg. beim Ansäuern unverändert wieder abgeschieden (vgl. über Darst. des Ketazins FORSTER und DEY (Journ. Chem. Soc. London 101. 2240; C. 1913. I. 707). *Benzoylisonitrosoäthylmethylketazin* (IV.), durch Schütteln der Lsg. des Ketazins in 6%ig. KOH mit Benzoylchlorid; orangerote Schuppen vom F. 215° aus Xylol. — *Diacetyloximhydrazon* (V.), erhalten durch Zusatz von Hydrazinhydrat zu einer alkoh. Lsg. von Diacetylmonoxim in der Kälte und kurzes Kochen (identisch mit dem Diacetylhydrazoxim von FORSTER u. DEY); F. 138°; sorgfältig getrocknet, läßt es sich bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimieren; l. in W. (unter teilweiser Zers.); l. in A. u. Bzl.; unl. in Ä. und Lg.; zers. sich beim Kochen in wss. Lsg. unter B. des gelben Ketazins; in alkoh. Lsg. beständig; wird aus konz. natronalkal. Lsg. durch CO<sub>2</sub> unverändert wieder ausgefällt, während es bei Abscheidung durch Mineralsäuren sofort, jedoch nicht quantitativ, in Ketazin und Hydrazinsalz gespalten wird; wird bei Oxydation mit Eisenchlorid teilweise in das Ketazin übergeführt, während die Lsg. sich rot färbt; wird durch Quecksilberoxyd nur langsam bei anhaltendem Kochen in alkoh. Lsg. oxydiert; zers. sich bei 3-stdg. Erhitzen auf 160° unter starker Ammoniakentw. und B. einer dunklen M., aus der durch Lösen in HCl und Ausfällen mit NaOH ein weißer Nd. erhalten wurde.

*o-Oxybenzaldiacetyloximhydrazon* (VI.), durch kurzes Kochen des Hydrazons mit Salicylaldehyd in alkoh. Lsg.; gelbe, watteähnliche Nadeln vom F. 168° aus A. — Mit Benzoylchlorid gab Diacetyloximhydrazon in 6%ig. alkal. Lsg. ein Gemisch von Mono- u. Dibenzoylhydrazon; gelbe, verfilzte Nadeln vom (unscharfen) F. 201° aus Toluol. — Verb. der Formel VII., durch Versetzen der alkoh. Lsg. von Dimethyloximhydrazon mit Phenylsenfö; fleichrote Nadeln vom F. 201° aus viel h. A.; sl. in Pyridin, zwl. in A.; fast unl. in den anderen Lösungsmitteln. — *Diacetyldihydrazon* [tautomer mit dem von CURTIUS und THUN dargestellten Dimethylbishyrazimethylen (vgl. Journ. f. prakt. Ch. [2] 44. 174; C. 91. II. 623)], erhalten durch 8-stdg. Kochen von Diacetylmonoxim mit überschüssigem Hydrazinhydrat am Rückflußkühler; entsteht auch bei längerem Kochen von Isonitrosoäthylmethylketazin mit überschüssigem Hydrazinhydrat; derbe, weiße Nadeln vom F. 158° aus A.; wird durch Kochen mit rotem Quecksilberoxyd in alkoh. Lsg., unter Entw. eines eigentümlich riechenden Gases, vermutlich Dimethylacetylen, oxydiert; die alkoh. Lsg. gibt mit verd. HCl einen Nd., der aus *Dimethylaziäthan* (X.) besteht; graugelbes Pulver, unl. in allen organischen Mitteln, schm. oberhalb 260°. — *Dibenzaldiacetyldihydrazon* (XI.), aus dem Dihydrazon mit Benzaldehyd erhalten; watteähnliche M. verfilzter gelber Nadelchen vom F. 120° aus A. — *Di-o-oxybenzaldiacetyldihydrazon* (XII.), mit Salicylaldehyd erhalten; gelbe, verfilzte Nadelchen vom F. 245° aus A.

*Benziloximhydrazon* (identisch mit dem von FORSTER und DEY dargestellten Benzilhydrazoxim) (XIII.), erhalten durch Eindampfen einer mit Hydrazinhydrat versetzten alkoh. Lsg. von *β-Benziloxim* auf dem Wasserbad; farblose Prismen vom

F. 167—168° aus Xylol; unl. in W., ll. in Natronlauge; gibt in absol.-alkoh. Lsg. mit  $2\frac{1}{2}\%$ ig. Natriumamalgam bei 12-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade *meso-Diphenyläthylendiamin* (XIV.). — Durch Kochen einer alkoh. Lsg. von Benzilhydrazon mit Hydroxylaminchlorhydrat unter Rückfluß wurde ein amorphes, gelbes Pulver der ungefähren Zus.  $C_{24}H_{17}ON_3$  erhalten, das bis 280° nicht schmolz.

*Diphenyldihydropyrazin* (XVI.) (vgl. GABRIEL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1133; C. 1908. I. 1891) wurde durch Zugabe einer wss. Lsg. von Hydrazinhydrat zu einer Lösung von salzsaurem *Aminoacetophenon* (XV.) in destilliertem W. erhalten; glänzende, rote Schüppchen aus A. vom F. 167—168°. — *Anhydrobisphenacylamin* (XVII.) wurde durch Versetzen einer Lsg. von salzsaurem Aminoacetophenon in dest. W. mit einer wss. Lsg. von Hydrazindichlorid erhalten; zeigte alle Eigenschaften der von GABRIEL beschriebenen Verb. — *Aminoacetophenonazin* (XVIII.), erhalten durch Übergießen von salzsaurem Aminoacetophenon mit überschüssigem Hydrazinhydrat in der Kälte und lebhaftes einstdg. Kochen der Mischung unter Rückfluß, darauf Versetzen der erkalteten Schmelze mit W., Abfiltrieren und Eindampfen des Filtrats im Vakuum zur Trockne; farblose Nadeln vom F. 157° aus A. — Durch Erwärmen von  $\beta$ -Brompropylaminbromhydrat mit Hydrazinhydrat auf dem Wasserbade wurde ein gelb gefärbtes Öl der ungesättigten Zus.  $C_8H_7N$  erhalten, das unter vermindertem Druck bei 130—140° siedete.

*Diphenyloxäthylamin* (XIX.) gibt bei allmählicher Zugabe von *Phosphorpentachlorid* ohne Lösungsmittel unter Eiskühlung *Stilbenchlorid*, durch allmähliche Zugabe von  $PCl_5$  zur Aufschwemmung des salzsauren Diphenyloxäthylamins in Acetylchlorid entsteht *Diphenylchloräthylaminchlorhydrat* (XX.), weißes, lockeres Pulver vom F. 233° unter lebhafter Zers.; ll. in W. und A., unl. in Bzl. und Ä.; die freie Base ist ein dickes, farb- und geruchloses Öl. Platinchloriddoppelsalz; tiefgelbe Nadeln vom F. 204° aus W. oder A. Nitrat; weiße Tafeln von starkem Oberflächenglanz aus W.; schm. bei 185°, zwl. in W. — *Benzoyldiphenylchloräthylamin* (XXI.), erhalten durch 10-stdg. Kochen von salzsaurem Diphenylchloräthylamin mit Benzoylchlorid in trockenem Bzl, F. 195°, unl. in W., wl. in h. A.

*Diphenyläthylendiamin* (XXII.), erhalten durch  $\frac{1}{4}$ -stdg. Erhitzen von Diphenylchloräthylaminchlorhydrat mit überschüssigem wasserfreien Hydrazin unter Rückfluß, oder durch Zugabe von Hydrazinhydrat zu einer absol. alkoh. Lsg. des Chlorhydrats und darauffolgenden Zusatz von W., oder durch Einw. von alkoh. Kalilauge auf die absol. alkoh. Lsg. des Chlorhydrats; lange, weiße Nadeln vom F. 83°; sl. in A., Ä. u. Bzl., unl. in W.; reduziert in wss. alkoh. Lsg. Permanganat nicht; gibt mit Platinchlorwasserstoffsäure, resp. mit verd. HCl die entsprechenden Salze des *Diphenylchloräthylamins*. — *Benzoyl-s-chloramylamin* gibt durch Kochen mit wasserfreiem Hydrazin am Rückflußkühler bis zur völligen Lsg. des Gemisches *Benzaldazin*, *Benzalbenzhydrazid* und *Piperidin*. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 92. 272 bis 296. 5/11. 1915. Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.) FÖRSTER.

Marc Darrin, *Die Gewinnung von Aceton aus Holzessigsäure*. Holzessigsäure besteht zum größten Teil aus Essigsäure. Zur Verarbeitung auf Aceton sättigt man in der Regel mit Kalkmilch und unterwirft das gewonnene Calciumacetat der trockenen Dest. Die neue Methode des Vfs. umgeht die Überführung in Calciumacetat und bezweckt eine kontinuierliche Spaltung von Essigsäure in Aceton,  $CO_2$  und W. In einem geeigneten App. (s. Original) wird die S. zum Sieden erhitzt, die Dämpfe durch ein elektrisch auf ca. 435° geheiztes, mit Ba-Acetat als Katalysator beschicktes Quarzrohr geschickt, wo die angegebene Zers. stattfindet. Bei geeigneter Regulierung der Dampfentw. gelingt eine Umsetzung zu 85%. Die Vorzüge dieser Methode für die Technik werden eingehend besprochen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 7. 927—29. Nov. [31/8.\*] 1915. Seattle, Washington.) GRIMME.

P. E. Verkade, *Die Geschwindigkeit der Hydratation einiger Säureanhydride der aliphatischen Reihe.* (Vgl. BÖESEKEN, Rec. trav. chim. Pays-Bas 31. 80. 86; C. 1912. I. 1437.) Vf. bestimmte die Dissoziations- u. Hydratationskonstanten von einfachen aliphatischen Säureanhydriden. — *Essigsäureanhydrid*; Dissoziationskonstante:  $K^{25} = 1,82 \cdot 10^{-5}$ . Hydratationskonstante:  $0,4343 k^{25} = 0,0713$ ;  $0,4343 k^0$  (ber.) = 0,0146; Temperaturkoeffizient:  $k^{25}/k^0 = 4,9$ . — *Propionsäureanhydrid* (Kp.<sub>780</sub> 168,4—168,8°); Dissoziationskonstante:  $K^{25} = 1,31 \cdot 10^{-5}$ ;  $K^0 = 1,37 \cdot 10^{-5}$ . Hydratationskonstante:  $0,4343 k^{25} = 0,0372$ ;  $0,4343 k^0 = 0,007$ ; Temperaturkoeffizient:  $k^{25}/k^0 = 5,3$ . — *n-Buttersäureanhydrid*:  $K^{25} = 1,47 \cdot 10^{-5}$ ;  $K^0 = 1,55 \cdot 10^{-5}$ .  $0,4343 k^{25} = 0,0243$ ;  $0,4343 k^0 = 0,00470$ .  $k^{25}/k^0 = 5,2$ . — *Isobuttersäureanhydrid* (Kp. 182°):  $K^{25} = 1,44 \cdot 10^{-5}$ ;  $K^0 = 1,53 \cdot 10^{-5}$ .  $0,4343 k^{25} = 0,0227$ ;  $0,4343 k^0 = 0,00454$ ;  $k^{25}/k^0 = 5,0$ . — Im allgemeinen stimmen die Dissoziationskonstanten mit den von OSTWALD gefundenen Werten gut überein. Eine einfache Beziehung zwischen der Konstitution der S. und deren elektrischen Leitfähigkeit konnte nicht festgestellt werden. Die Konstanten werden durch eine Verzweigung der Kette wenig beeinflußt. Die Abweichungen vom OSTWALDschen Verdünnungsgesetz nehmen mit der C-Atomzahl der S. kontinuierlich zu; die Erscheinung hängt mit der Zunahme der Molekularassoziation zusammen. Die Hydratation der Säureanhydride ist ein (pseudo-)monomolekularer Vorgang. Aus den Hydratations- und Dissoziationskonstanten der Buttersäure- u. Isobuttersäureanhydride folgt, daß die Konfiguration des an O : C · O · C : O gebundenen Alkyls nur einen sehr schwachen Einfluß ausübt; zwischen den beiden Konstanten besteht aber ein Parallelismus. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 35. 79—108. [5/8. 1915.] Delft.) SCHÖNFELD.

Harry Medforth Dawson und Clarence Kenworthy Reiman, *Die dualistische Theorie der Säurekatalyse. Die katalytische Aktivität der Monochloressigsäure in Gegenwart ihres Salzes.* Daß die Säurekatalyse aus der gleichzeitigen Wrkg. des H<sup>+</sup> und der nichtionisierten Säure (Journ. Chem. Soc. London 103. 2135; C. 1914. I. 608) besteht, erhält eine weitere Stütze dadurch, daß die Geschwindigkeit der *Isomerisation des Acetons* durch *Monochloressigsäure* auch in Ggw. ihres Na-Salzes nach der Gleichung:  $v = k_H c\alpha + k_M c(1-\alpha)$  berechnet werden kann, wenn  $k_H = 0,000482$  und  $k_M = 0,0000211$  die aus Verss. mit Monochloressigsäure abgeleiteten Aktivitätskoeffizienten des H<sup>+</sup> u. der S. bei 25,00° sind. Bei wachsenden Mengen Na-Salz nähert sich die Geschwindigkeit einer unteren Grenze, die durch die Wrkg. der undissoziierten S. bestimmt ist. Andererseits ist das Verhältnis  $v/[H^+]$  nicht entfernt konstant, so daß auch hierdurch die H<sup>+</sup>-Theorie der Katalyse widerlegt wird. Die Werte für  $\alpha$  wurden aus den nach dem Massenwirkungsgesetz (vgl. WALPOLE, Journ. Chem. Soc. London 105. 2501; C. 1915. I. 130) abgeleiteten H-Konzentrationen berechnet; hierzu wurden die *Leitfähigkeiten* der S. und ihres Na-Salzes bestimmt. (Journ. Chem. Soc. London 107. 1426—37. Okt. [7/8.] 1915. Leeds. Univ. Phys.-chem. Lab) FRANZ.

W. A. Drushel und W. H. T. Holden, *Über die Darstellung und die Eigenschaften der Hydracrylsäureester.* (Vgl. Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 39. 113; C. 1915. I. 527.) Für die Darst. der *Hydracrylsäure* hat sich folgende Methode bewährt:  $\beta$ -Jodpropionsäure wird mit Soda nahezu neutralisiert, die noch deutlich saure Lsg. mit überschüssigem, alkalifreiem Silberoxyd behandelt und das Natriumhydracrylat in der üblichen Weise isoliert; das in möglichst wenig k. W. gel. Salz wird mit etwas weniger als der theoretischen Menge H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1 : 1) in der Kälte versetzt und das beim Eindampfen resultierende Gemisch von Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Hydracrylsäure mit absol. A. extrahiert. Die freie S. läßt sich mit Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Isopropyl-, Isobutyl- und Isoamylalkohol leicht direkt verestern, wenn man

als wasserentziehendes Mittel wasserfreies Kupfersulfat verwendet; Ausbeute 80 bis 90%. Die Ester (vgl. folgende Tabelle) sind farblose Pfl. von schwach äther. Geruch, meist ll. in W., bei gewöhnlichem Druck nur unter Zers. destillierbar.

Ester	Dichte		Kp. (zugehöriger Druck in mm in Klammern unterhalb der betreffenden Ziffern)					Brechungsvermögen		
	bei 0°	bei 25°						n (bei 23°)	$(n-1) \cdot \frac{M}{d}$	M
Methyl . . .	1,140	1,118	{ 79° (12)	{ 87° (20)	{ 107,5° (40)	{ 111° (56)	{ 121° (94)	1,4306	40,10	104,0
Äthyl . . .	1,085	1,064	{ 84° (12)	{ 91,5° (19)	{ 95,5° (22)	{ 116° (62)	{ 127° (102)	1,4271	47,30	118,0
Propyl . . .	1,052	1,043	{ 98° (12)	{ 102° (19)	{ 120° (43)	{ 127° (62)	{ 142° (107)	1,4341	54,85	132,0
Isopropyl . .	1,071	1,058	{ 95° (12)	{ 99° (20)	{ 109° (35)	{ 114° (42)	{ 128,5° (82)	1,4303	53,68	132,0
Isobutyl . .	1,013	1,003	{ 104° (15)	{ 112° (20)	{ 126° (45)	{ 129° (50)	{ 143° (88)	1,4342	63,70	146,0
Isoamyl . .	0,988	0,976	{ 121,5° (17)	{ 124° (20)	{ 137° (36)	{ 147° (58)	{ 159° (95)	1,4374	71,65	160,0

(Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 40. 511—14. Nov. 1915. YALE Univ. Kent. Chem. Lab.)

BUGGE.

L. Mascarelli und G. Sanna, *Über die Isomerie der Eruca-, Brassidin- und Isoerucasäure.* (III. Mitteilung.) *Über ihr gegenseitiges kryoskopisches Verhalten.* (II. Mitteilung s. Gazz. chim. ital. 45. I. 313; C. 1915. II. 590.) Die Vf. haben jetzt das kryoskopische Verhalten der drei SS. bei wechselseitiger Lsg. der einen in der anderen und das kryoskopische Verhalten der entsprechenden gesättigten S., der *Behensäure*, unter Benutzung der drei ungesättigten SS. als Lösungsmittel untersucht. Obwohl diese Messungen noch keinen sicheren Beweis geliefert haben, ob es sich bei den drei ungesättigten SS. um Polymorphismus oder enantiotropischen Polymorphismus handelt; so bestätigen sie doch das frühere Ergebnis, daß zwei der SS. eine ähnliche, die dritte eine davon verschiedene Konfiguration besitzen. Es war schon früher vermutet worden, daß die *Erucasäure* Cis-Konfiguration besitzt, weil sie mit *Behensäure* keine feste Lsg. liefert, und daß die *Brassidin-* u. *Isoerucasäure*, welche beide feste Lsgg. mit *Behensäure* liefern, der *Trans*-Konfiguration entsprechen. Dies bestätigt das kryoskopische Verhalten der *Behensäure* in den drei genannten SS. als Lösungsmittel. Das Ergebnis der kryoskopischen Messungen geht aus folgender Zusammenstellung hervor:

Gelöste Substanz	Lösungsmittel:			
	Erucasäure	Brassidinsäure	Isoerucasäure	Behensäure
Erucasäure . . .	—	normal	normal	normal
Brassidinsäure . .	normal	—	stark anormal	anormal
Isoerucasäure . .	normal	anormal	—	anormal
Behensäure . . .	normal	schwach anormal	stark anormal	—

Experimenteller Teil. *Erucasäure*, F. 33,3°. Kryoskopische Konstante: 52,3. Schmelzwärme für 1 kg 35,88 cal.; für 1 g-Mol. 12,13 cal. — *Brassidinsäure*, F. 59—60°. Kryoskopische Konstante: 41,6. Schmelzwärme für 1 kg 52,77 cal.; für 1 g-Mol. 17,83 cal. — *Isoerucasäure*, F. 52—53°. Kryoskopische Konstante:

52,54. Schmelzwärme für 1 kg 40,01 cal.; für 1 g-Mol. 13,52 cal. (Gazz. chim. ital. 45. II. 208—19. 18/9. [8/7.] 1915. Cagliari. Pharmazeut. Chem. Inst. d. Univ.)

POSNER.

George William Clough, *Das optische Drehungsvermögen von Derivaten der Bernsteinsäure in wässrigen Lösungen anorganischer Salze*. Teil III. (Teil II.: Journ. Chem. Soc. London 107. 96; C. 1915. I. 881.) Der Einfluß von NaCl und BaBr<sub>2</sub> auf die Drehung der l-Asparaginsäure in W. ist relativ derselbe, wie bei der l-Äpfelsäure; in Drehung und Dispersion ist aber l-Asparagin wieder der l-Asparaginsäure sehr ähnlich. Es ist daher sehr wahrscheinlich, daß l-Asparaginsäure und l-Asparagin dieselbe Konfiguration wie l-Äpfelsäure haben. Die Wrkg. der Salze auf das Drehungsvermögen der l-Asparaginsäure und des l-Asparagins beruht wahrscheinlich auf einer chemischen Vereinigung; die große Ähnlichkeit in der Wrkg. auf die Oxysäuren spricht dafür, daß in beiden Fällen dieselbe Ursache vorliegt. — *l-Asparaginsäure*,  $[\alpha]_D^{14} = +5,1^{\circ}$ ,  $[\alpha]_{\nu 14} = +15,2^{\circ}$  (p = 0,990 in W.), die Drehung nimmt bei wachsender Temp. ab;  $[\alpha]_D^{20} = +25,5^{\circ}$ ,  $[\alpha]_{\nu 20} = +64,5^{\circ}$  (p = 7,984 in 1,5 Mol. n. HCl);  $[\alpha]_D^{18} = -15,8^{\circ}$  (p = 2,584 in 1 Mol. 0,2-n. NaOH);  $[\alpha]_D^{12} = +3,3^{\circ}$ ,  $[\alpha]_D^{55} = -5,0^{\circ}$  (p = 19,76 in 1 Mol. 2-n. NaOH); NaCl und BaBr<sub>2</sub> erhöhen die  $+$ -Drehung. — *l-Asparagin*,  $[\alpha]_D^{34} = -6,7^{\circ}$ ,  $[\alpha]_{\nu 34} = -14,7^{\circ}$  (p = 1,961 in W.), die  $-$ -Drehung nimmt mit wachsender Temperatur zu;  $[\alpha]_D^{14} = +29,2^{\circ}$  (p = 8,942 in 1,5 Mol. n. HCl);  $[\alpha]_D^{25} = -8,8^{\circ}$  (p = 12,44 in 1 Mol. n. NaOH). (Journ. Chem. Soc. London 107. 1509—19. Okt. [13/9.] 1915. London. BIRKBECK College.)

FRANZ.

J. Ville, *Über eine neue Kupferverbindung des Glykokolls*. Behandelt man Glykokoll mit Kupfersulfat bei Abwesenheit von KOH, so beobachtet man, daß die Resultate mit der angewandten Menge an Kupfersulfat, bzw. Glykokoll schwanken. Nimmt man 4 Mol. Glykokoll auf 1 Mol. CuSO<sub>4</sub>, so erhält man beim Ausfällen der Fl. durch A. die blauen Nadeln des Kupferglykokollats, (NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COO)<sub>2</sub>Cu·H<sub>2</sub>O. Reduziert man jedoch die Glykokollmenge auf die Hälfte, so scheiden sich auf Zusatz von A. blaue Tröpfchen des Sulfats des Kupferglykokollats, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COO)<sub>2</sub>Cu, aus. Zur Darst. der letzteren Verb. gibt man zu einer Lsg. von 24,97 g Kupfersulfat in 160 ccm W. 15,02 g Glykokoll und vermischt die blaue Lsg. mit 450 bis 480 ccm A. Das blaue, ölige Prod. ist ll. in W., unl. in A., Ä., Bzl., Chlf., trocknet im Vakuum über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zu einem blauen, hygroskopischen, durchscheinenden Harz ein, welches erst bei 120—125° völlig trocken wird. Die gleiche Verb. erhält man aus H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Kupferglykokollat. Andererseits geht die neue Verb. bei der Behandlung mit der berechneten Menge Kali- oder Natronlauge in Kupferglykokollat u. Alkalisulfat über. Weiter liefert Glykokollsulfat mit der äquimolekularen Menge Cuprihydrat und A. die neue Verb., mit überschüssigem Cuprihydrat Kupferglykokollat und Kupfersulfat. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 17. 315—18. 20/6. 1915.)

DÜSTERBEHN.

W. A. Drushel und D. R. Knapp, *Über die Darstellung von Glykokoll und Diäthylcarbonat*. Zur Darst. von Glykokoll werden 7—800 ccm wss. Ammoniak mit gasförmigem NH<sub>3</sub> bei 0° gesättigt und allmählich mit einer Lsg. von 100 g Chloressigsäure in möglichst wenig W. versetzt; das Reaktionsgemisch wird hierbei durch Einleiten von NH<sub>3</sub> bei 0° gesättigt erhalten. Die Rk. ist nach 5 Tagen beendet. Für die Reinigung des erhaltenen Glykokolls ist die Methode mit Kupferhydroxyd der von CLARKE vorgeschlagenen Verwendung von Kupfercarbonat vorzuziehen. Ausbeute: 55%, der angewendeten Chloressigsäure. — Zur Darst. von Diäthylcarbonat setzt man zu gepulvertem Cyankalium, das sich in absol. A. befindet, allmählich ein Gemisch von 1 Äquivalent Chlorameisensäureäthylester und dem gleichen Vol. absol. A. (Rückflußkühler, Abzug!). Das Reaktionsgemisch, das

sich erwärmt und HCN entwickelt, wird sodann eine Stunde auf dem Wasserbad erwärmt und filtriert. Fraktionierte Dest. des Filtrats liefert als erste Fraktion fast reines Diäthylcarbonat; Ausbeute an gereinigter Substanz: 50% des angewendeten Chlorameisensäureesters. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 40. 509—10. Nov. 1915. YALE Univ. Kent. Chem. Lab.)

BUGGE.

Gilbert N. Lewis und William N. Lacey, *Das Gleichgewicht zwischen Kohlenoxydsulfid, Kohlenmonoxyd und Schwefel*. Werden CO und S zusammen auf 250—300° erhitzt, so bilden sich COS, CO<sub>2</sub>, CS<sub>2</sub> und CS nach den Reaktionsgleichungen: CO + S = COS, 2COS = CO<sub>2</sub> + CS<sub>2</sub>, CS<sub>2</sub> = CS + S. Das Gleichgewicht für die erste Rk. wurde bei 302° und weniger genau bei 260° bestimmt. Für die Konstanten der beiden anderen Gleichgewichte wurden angenäherte Werte erhalten. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 1915—16. September [31/5.] 1915. Berkeley. Chem. Lab. d. Univ. von Californien.)

BYK.

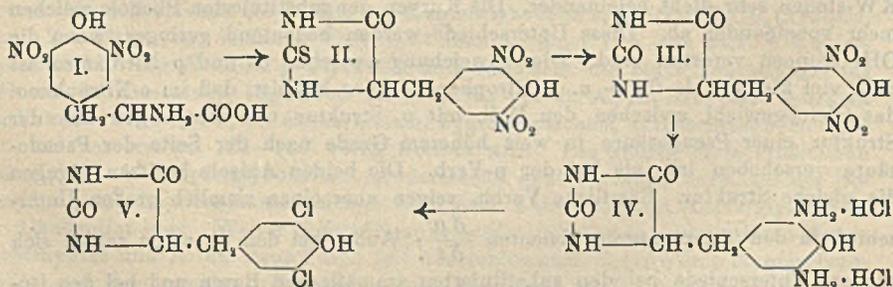
F. M. Jaeger und Jul. Kahn, *Untersuchungen über die Temperaturkoeffizienten der freien molekularen Oberflächenenergie von Flüssigkeiten in dem Temperaturgebiet von -80 bis +1650°*. XIII. Die Oberflächenenergie von stellungsisomeren Benzolderivaten. (Vgl. Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 23. 611; C. 1915. II. 1233.) Vff. untersuchten die Oberflächenenergie von *o*-, *m*- und *p*-Dinitrobenzol; *m*- u. *p*-Fluornitrobenzol; *o*-, *m*- u. *p*-Chlornitrobenzol; *m*- und *p*-Dichlorbenzol; 1,2-Dichlor- und 1,3-Dichlor-4-nitrobenzol; 1,3- und 1,4-Dichlor-2-nitrobenzol; *o*-, *m*- und *p*-Bromnitrobenzol; *o*- und *m*-Jodnitrobenzol; *o*- und *p*-Nitrotoluol; *o*-, *m*- und *p*-Nitrophenol; *o*- und *p*-Nitroanisol; *o*- und *p*-Kresol; *o*- und *p*-Chloranilin; *m*- und *p*-Nitroanilin; 3-Nitro- und 5-Nitro-*o*-toluidin; 3-Nitro-*p*-toluidin; *Sylvestren*, *Terpinen*. Die stellungsisomeren Derivate besitzen im allgemeinen bei denselben Temp. nicht die gleiche Oberflächenenergie. Die  $\mu$ -*t*-Kurven liegen bei den durch Halogenatome oder Nitrogruppen substituierten aromatischen KW-stoffen sehr dicht beieinander. Die Kurven der substituierten Phenole weichen mehr voneinander ab. Diese Unterschiede werden bedeutend geringer, wenn die OH-Gruppen verestert sind. Die Abweichung zwischen *o*- und *p*-Nitroanisol ist z. B. viel kleiner, als für *o*- u. *p*-Nitrophenol. Dies beweist, daß im *o*-Nitrophenol das Gleichgewicht zwischen den Moll. mit *n*. Struktur und denjenigen mit der Struktur einer Pseudosäure in weit höherem Grade nach der Seite der Pseudosäure verschoben ist, als bei der *p*-Verb. Die beiden Anisole besitzen dagegen die gleiche Struktur. Sämtliche Verb. zeigen aber einen ziemlich großen Unterschied in den Temperaturkoeffizienten  $\frac{\delta\mu}{\delta t}$ . Außer bei den Phenolen zeigen sich größere Unterschiede bei den substituierten aromatischen Basen und bei den isomeren Kresolen. Sowohl bei den Halogennitrobenzolen wie bei halogenierten Benzolen sind die  $\mu$ -Werte bei derselben Temp. um so größer, je höher das At.-Gew. des Halogens. Eine allgemeine Regel für die  $\mu$ -Werte der *o*-, *m*- u. *p*-Substitutionsprodd. läßt sich nicht aufstellen.

XIV. *Messungen an einer Anzahl aromatischer und heterocyclischer Verbindungen*. Es werden die Ergebnisse mitgeteilt über die Messungen der Oberflächenspannung folgender Verb.: 1,2,4-Chlordinitrobenzol; *p*-Dibrombenzol; Jodbenzol; *o*-Bromtoluol; Phenol; 1,2,4-Dinitrophenol; 2,4,6-Trichlorphenol; *p*-Nitrophenol; 2-Nitroresorcin; Veratrol; 4,5-Dinitroveratrol; Zimtsäureäthylester; Anisaldehyd; Benzophenon; 3,4,3',4'-Tetrachlorbenzophenon; 2,4,2'4'-Tetrachlorbenzophenondichlorid; Monomethylanilin; Nitrosomethylanilin; Diisobutylanilin; Diphenylamin; Dibenzylamin; Azoxybenzol;  $\alpha$ -Dihydrocampholensäure und -äthylester;  $\alpha$ -Furfurol; Thiophen; Piperidin.

— Der Ersatz des Br im Brombenzol durch J hat eine Erhöhung von  $\mu$  zur Folge.

Die  $\mu$ -Werte werden erhöht durch Ersatz des H im Benzolkern durch  $\text{CH}_3$ , durch  $\text{NO}_2$ , Hlg. oder Azoxygruppen; im allgemeinen also durch Substitution von H durch aus stark elektronegativen Atomen zusammengesetzten Radikale. Das gleiche tritt ein beim Ersatz von H durch aromatische KW-stoffradikale (z. B. Acetophenon und Benzophenon). Die  $\mu$ - $t$ -Kurve des Zimtsäureäthylesters liegt unter der des Methylresters; desgleichen die von Methylanilin unter der von Anilin. Dagegen wird der  $\mu$ -Wert des Anilins bedeutend erhöht durch Ersatz des H der  $\text{NH}_2$ -Gruppe durch zwei Isobutylradikale. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 24. 473—94. 18/10. 495—512. 18/10. 1915. Groningen. Anorg.-chem. Lab. d. Univ. Sep. v. Vff.) SCHÖNFELD.

Treat B. Johnson und Edward F. Kohmann, *Studien über nitrierte Proteine*. Teil 2. *Die Synthese des 3,5-Dinitrotyrosins*. (Teil 1: Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 1863; C. 1915. II. 1008.) Das von STÄDELER (LIEBIGS Ann. 116. 82) beschriebene *Dinitrotyrosin* ist hergestellt und eingehend untersucht. Die Herst. der Dinitroverb. gelingt nicht nach den STÄDELERschen Angaben, es werden stets nur Mononitrotyrosin u. Oxalsäure erhalten. Die Herst. der Dinitroverb. gelingt leicht bei der Verwendung von  $\text{HNO}_3$  (konz.) +  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (konz.). Die von STÄDELER angegebenen Eigenschaften stimmen mit denen der Vff. nicht immer überein. Zum Konstitutionsnachweis des Dinitrotyrosins wird dasselbe in das entsprechende *Thiohydantoin* (II.) umgewandelt, aus welchem das Hydantoin (III.) resultiert. Durch Reduktion erhält man das Hydrochlorid des Diaminohydantoins (IV.), aus welchem mittels der SANDMEYERSchen Rk. das Dichlorhydantoin (V.) resultiert, welches mit dem Hydantoin des 3,5-Dichlortyrosins (WHEELER, JOHNSON, HOFFMANN, Journ. of Biol. Chem. 10. 147; C. 1911. II. 1682) identisch ist, woraus folgt, daß die vorliegende Dinitroverb. *3,5-Dinitrotyrosin* (I.) darstellt. Die Unters. werden fortgesetzt, es sollen Polypeptidkombinationen des Mononitro- u. Dinitrotyrosins hergestellt werden.



Experimenteller Teil. *3,5-Dinitrotyrosin*,  $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_7\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  = (I). In ein Gemisch von 22 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (konz.) u. 3 g  $\text{HNO}_3$  (konz.) werden bei  $10^\circ$  2 g Tyrosin gegeben. Zur Isolierung der Dinitroverb. wird die  $\text{H}_2\text{SO}_4$  als  $\text{BaSO}_4$  ausgefällt, nach Entfernung des Nd. und des überschüssigen Ba wird mit  $\text{NH}_4\text{OH}$  neutralisiert und bei  $60^\circ$  in vacuo eingengt. Durch Ausfällen mit W. resultiert das Ammoniumsalz, aus welchem mit  $\text{HCl}$  (verd.) die freie S. erhalten wird. Schöne goldgelbe Platten, die 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  enthalten, durch Erhitzen auf  $140$ – $150^\circ$  wandeln sich dieselben in ein ziegelrotes Salz um. Unter Schäumen tritt bei  $220$  bis  $230^\circ$  Zers. ein. Mit MILLONS Reagens gibt die Verb. keine Rk. Beim Erhitzen wird ein Salz der Zus.  $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_7\text{N}_2 \cdot \text{HgNO}_3$  gebildet. Bei  $170^\circ$  tritt Zers. ein, bei  $185^\circ$  Schäumen ein. Die Verb. soll später eingehend untersucht werden. — *Hydrochlorid des 3,5-Dinitrotyrosins*,  $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_7\text{N}_2 \cdot \text{HCl}$ , hellgelbe Platten, die sich unter

Schäumen bei 230° zers. In W. l. mit verd. HCl ausfällbar. — *Ammoniumsalz*,  $C_9H_8O_7N_3 \cdot NH_4$ . Schöne rote Prismen, die sich über 230° zers. — Durch Einw. von wasserfreiem Ammoniumthiocyanat auf das Dinitrotyrosin in Essigsäureanhydrid erhält man das *Thiohydantoin des 3,5-Dinitrotyrosins*,  $C_{10}H_8O_6N_4S$  = (II.). Zur Hydrolyse etwa vorhandenen 3-Acetylhydantoin wird mit HCl zur Trockene erhitzt. Aus 50%ig. Eg. Konglomerate kurzer Prismen vom F. 225–230° (unter Zers.). — Durch Entsulforieren des Thiohydantoin wird das *4-(3,5-Dinitro-4-oxylbenzyl)-hydantoin*,  $C_{10}H_8O_7N_4$  = (III.), gebildet. Aus Eg. große, goldgelbe Blöcke, die sich bei 235° zersetzen. Unl. in W. — Durch Reduktion mit Zinn und HCl resultiert das Hydrochlorid des *4-(3,5-Diamino-4-oxylbenzyl)-hydantoin* = (IV.). Mittels der SANDMEYERSchen Rk. erhält man *4-(3,5-Dichlor-4-oxylbenzyl)-hydantoin*,  $C_{10}H_8O_3N_2Cl_2$  = (V.). Sl. in A., woraus rhomboedrische Krystalle vom F. 202 bis 203° resultieren. Gemische mit dem Hydantoin des 3,5-Dichlortyrosins (l. c.) ergeben keine Erniedrigung des F. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 2164–70. September. [13/6.] 1915. New Haven. Conn. Sheffield. Chem. Lab. of YALE Univ.) STEINHORST.

Treat B. Johnson, Arthur J. Hill und Leon P. O'Hara, *Studien über nitrierte Proteine*. Teil 3. *Die Umwandlung von Fibroin in Nitrofibroin (Fibroin-xanthoproteinsäure)*. (Teil 2 siehe vorst. Ref.). Als Material zu der Unters. dienen erstklassige Seiden der Firma CHENEY BROTHERS, South Manchester, Connecticut. Das Material wird durch 6-stünd. Kochen mit einer 1%ig. neutralen Rotölseifenlsg. (1 Pfund mit 15 l) gereinigt. Zur Nitrierung werden 20 g Seide mit 1000 ccm  $HNO_3$  (D. 1,12) überschichtet. Die Ausbeute von nitrierter Seide beträgt nach 12 Stdn. bei Zimmertemp. 19,9608 g (wasserfrei); bei längerer Einwirkungsdauer fällt die Ausbeute, nach 72 Stunden beträgt dieselbe 17,2848 g, nach 240 Stunden 14,2402 g, nach 552 Stunden 12,0000 g. Der N-Gehalt beträgt stets 18%. Das Nitrierungsprod. besitzt eine helle goldgelbe Färbung, nach 72 Stdn. vertieft sich die

Reagens	Fibroin	Nitrofibroin
MILLONS Reagens . . ( $NH_4$ )OH, Alkalicar- bonat u. 1% NaOH)	Rotfärbung unl.	keine Rotfärbung unl.
Konz. NaOH. . . . .	heiß l., mit W. aus- fällbar	{ unl. in 10%ig. Lauge. Die Farbe geht von Gelb in Rot über, die Farbe wird durch Erwärmen ver- stärkt. Die Alkalilsg. wird orange- rot und wird durch Ansäuern ohne Ausfällung entfärbt. Unl. in 50%ig. NaOH. Die Lsg. ist orangefarben. Die Färbung ver- schwindet beim Neutralisieren
Eg. . . . .	heiß l.	Unl.
Konz. HCl, $HNO_3$ u.l. $H_2SO_4$ }	l.	l.
Erwärmung . . . . .	{ bei ca. 170° tritt } Zers. ein: { kein bestimmter } Zersetzungspunkt }	bei 240° beginnt Braunfärbung bei 300° ist die Verb. fast schwarz, kein bestimmter Zersetzungspunkt
SCHWEIZERS Reagens Nickeloxyd in $NH_4$ OH	heiß l. heiß l.	unl. unl.
Biuretrk. . . . .	positiv	{ Die Färbung kommt infolge der Orangefärbung der alkal. Lsg. nicht zur Entwicklung
50%ig. KOH . . . . .	l. unter $NH_3$ -Entw.	heiß unter geringer $NH_3$ -Entw. l.

Färbung. Nach 240-stünd. Stehen ist das Nitroprod. tief goldgelb, pulverförmig, nicht krystallinisch. In seinem Verhalten ähnelt es dem Mosaikgold. *Fibroin* gibt mit MILLONs Reagens eine starke Rotfärbung, nach 12-stünd. HNO<sub>3</sub>-Einw. ist die Rk. noch schwach rot, nach 24 Stdn. hellrot u. verschwindet dann ganz. Die sauren Filtrate geben keine Rotfärbung. Aus der obenstehenden Tabelle ist das Verhalten von *Fibroin* und *Nitrofibroin* gegen verschiedene Reagenzien ersichtlich. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 2170—78. Septbr. [3/7.] 1915. New Haven, Conn. Sheffield. Chem. Lab. of YALE Univ.)

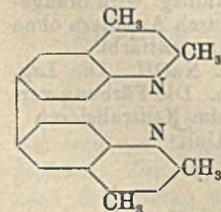
STEINHORST.

Maxwell Adams, *Zusammensetzung von Holzterpentinöl*. Bericht über die Unters. von Terpentinöl aus verschiedenen amerikanischen Fichtenhölzern. 1. *Einblattfichte* (*Pinus monophylla*),  $D_{20}^{15}$  0,9702,  $n_D^{15} = 1,4771$ ,  $\alpha_D^{20} = +21,15^\circ$ . Das Öl war farblos und zeigte äußerst charakteristischen Geruch. Die exakte Unters. verschiedener, bei 15 mm Druck gewonnener Fraktionen ergab das Vorhandensein von  $d$ - $\alpha$ -Pinen,  $\beta$ -Pinen in geringen Mengen u. Cadinen. — 2. *Jeffreyfichte* (*Pinus Jeffreyi*). Nachgewiesen werden konnten mit Sicherheit 90—95% normales Heptan. — 3. *Gelbfichte* (*Pinus ponderosa*). Charakteristisch riechendes Öl,  $D_{20}^{15}$  0,8626,  $n_D = 1,4727$ ,  $\alpha_D = -13,15^\circ$ . Enthält  $\alpha$ -Pinen,  $\beta$ -Pinen und Limonen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 7. 957—60. Nov. [14/6.] 1915. Reno, Nevada. Chem. Lab. d. Univ.)

GRIMME.

Eustace Ebenezer Turner, *Untersuchungen über Ringbildung*. Teil I. *Die Kauflersche Formel für Diphenyl-derivate*. Auf Grund der KAUFLErschen Diphenylformel sollte man erwarten, daß analog dem *o*-Diphenylen (DOBBIE, FOX, GAUGE, Journ. Chem. Soc. London 99. 683; C. 1911. II. 23) bei Einw. von Na auf 4,4'-Dihalogendiphenyl *p*-Diphenylen entsteht, was jedoch nicht der Fall ist. Ebenso gelingt es nicht, aus 4,4'-Dinitrodiphenyl die inneren Azo- und Azoxyverb. zu erhalten, was bei der 2,2'-Dinitroverb. möglich ist. Das Ausbleiben der Rk. zwischen Benzidin und Phenanthrenchinon haben CAIN und MICKLETHWAIT (Journ. Chem. Soc. London 105. 1437; C. 1914. II. 629) damit erklärt, daß im Benzidin die beiden NH<sub>2</sub>- weiter voneinander entfernt seien, als in einem *o*-Diamin; dann müßte Benzidin mit  $\beta$ -Diketonen leicht cyclische Derivate geben, tatsächlich reagiert aber jedes NH<sub>2</sub>- des Benzidins mit einem Mol. Acetylaceton, und es ist nicht möglich, einen Ringschluß zu bewirken. — *Diacetylisopropylidenbenzidin*, C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> = [·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·N : C(CH<sub>3</sub>)·CH<sub>2</sub>·CO·CH<sub>3</sub>]<sub>2</sub>, aus Benzidin bei kurzem Erwärmen mit Acetylaceton, gelbliche oder braune Krystalle aus A., F. 198°, wl. in Bzl., A., Eg., ll. in h. Eg., sl. in Chlf.; gibt mit Br in Chlf. das *Tetrabromid*, C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>, swl. —

2,4,2',4'-Tetramethyl-6,6'-dichinolyl (s. nebenst. Formel), aus Diacetylisopropylidenbenzidin bei einstünd. Erwärmen mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, farblose Nadeln aus A., F. 235°; fluoresciert stark blau in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, blaugrün in HNO<sub>3</sub>. — *Monoacetylisopropylidenbenzidin*, C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>ON<sub>2</sub> = NH<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·N : C(CH<sub>3</sub>)·CH<sub>2</sub>·CO·CH<sub>3</sub>, aus 1,84 g Benzidin in 10 ccm sd. Xylol beim langsamen Zutropfen von 1 g Acetylaceton, gelbliche Krystalle aus A., F. 137°, wl. in k. A., Bzl., Ä., PAe., ll. in Eg., sl. in Chlf., Essigester; wird sehr leicht



hydrolysiert; (C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>ON<sub>2</sub>)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, gelber, krystallinischer Nd.; Pikrat, C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>ON<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, gelbe Nadeln aus Chlf., wird in der Hitze dunkel ohne bestimmten F., fast unl. in Chlf., zl. in A. (Journ. Chem. Soc. London 107. 1495—1500. Oktbr. [13/7.] 1915 London. Univ. GOLDSMITHS' College.)

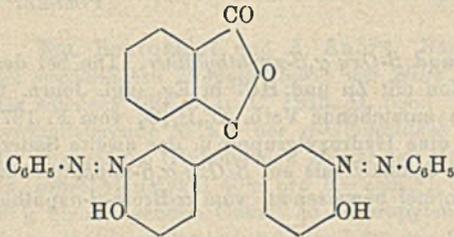
FRANZ.

F. Bodroux, *Methode zur Darstellung der Kohlenwasserstoffe von der Formel (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>CH·R, wo R einen aromatischen Kern bedeutet*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 17. 318—20. 20/6. 1915. — C. 1915. II. 1014.)

DÜSTERBEHN.

**Bernardo Oddo**, *Über Benzobisazophenolphthalein*. (IV. Mitteilung über Phthaleine.) (III. Mitteilung s. Gazz. chim. ital. 44. I. 389; C. 1914. II. 714.) Vf. bespricht nochmals (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 967; C. 1914. I. 1657) seine Prioritätsansprüche auf das genannte Arbeitsgebiet gegenüber den Veröffentlichungen von SCHESTAKOW u. NOCKEN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 331. 1903; Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 46. 197; C. 1914. I. 885. 2169; II. 327), deren Ergebnisse er außerdem für falsch erklärt. Die verschiedenen aus Phenolphthalein u. Benzoldiazoniumchlorid entstehenden Prodd. liefern bei der Reduktion mit Phenylhydrazin das gewöhnliche Diaminophenolphthalein, das auch aus Dinitrophenolphthalein durch Reduktion entsteht und bisher als symmetrisch angesehen worden ist.

Experimenteller Teil. *Benzobisazophenolphthalein*,  $C_{32}H_{20}O_4N_4$ , von neben-



stehender Konstitution. Aus Phenolphthalein und Benzoldiazoniumchlorid (im Original steht irrtümlich Natriumnitrit. D. Ref.) in Ggw. von überschüssigem Alkali. (Als Nebenprod. entsteht ein roter Körper vom F. 208°.) Kanariengelbe Krystalle aus Bzl., F. 234—235°, l. in w. Bzl., unl. in PAe, wl. in A. und Lg., wl. in Alkalien. —

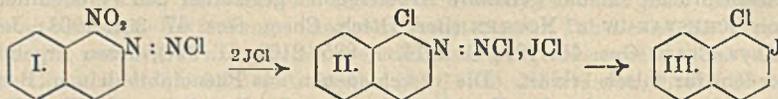
*Diacetylverb.*,  $C_{32}H_{20}O_4N_4(COCH_3)_2$ . Orangegelbe Krystalle aus A., F. 204°. Liefert bei der Verseifung wieder das Benzobisazophenolphthalein vom F. 234—235° zurück. Das von SCHESTAKOW und NOCKEN (l. c.) beschriebene Benzobisazophenolphthalein vom F. 189—190° war nicht einheitlich, denn auch nach der von diesen Autoren gegebenen Vorschrift, sowie in schwach saurer Lsg. erhielt Vf. immer das Prod. vom F. 234—235°, das die Diacetylverb. vom F. 204° liefert. (Gazz. chim. ital. 45. II. 186—97. 18/9. [12/7.] 1915. Pavia. Inst. für allgemeine Chemie der Univ.)

POSNER.

**L. Mascarelli und G. Martinelli**, *Untersuchungen über aromatische Substanzen mit mehrwertigem Jod*. (10. Mitteilung.) *Über einige besondere Verbindungen, die durch die Sandmeyersche Reaktion aus Naphthalinderivaten erhalten werden*. (9. Mitteilung s. Gazz. chim. ital. 44. I. 556; C. 1914. II. 1050.) Die Vf. haben versucht, die schon bekannte Überführung von  $\alpha$ -Nitro- $\beta$ -naphthylamin in  $\alpha$ -Nitro- $\beta$ -jodnaphthalin in salzsaurer, anstatt in schwefelsaurer Lsg. auszuführen. Hierbei entstand aber nicht das gewünschte Prod., sondern zwei andere Verbb. Die eine in den üblichen organischen Lösungsmitteln l. Substanz ist offenbar  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -jodnaphthalin, die andere, die in Ä. und W. unl. ist, scheint eine Chlorjodverb. des  $\alpha$ -Chlornaphthalin- $\beta$ -diazoniumchlorids zu sein. Die Umwandlung ist wohl der Einw. von Chlorjod zuzuschreiben. Das Chlorjod entsteht wahrscheinlich dadurch, daß das normal gebildete Diazoniumchlorid zunächst mit freiem Jod ein Perjodid liefert, das dann in das Jodnaphthalin, Stickstoff und Chlorjod zerfällt. Letzteres bewirkt die Verdrängung der Nitrogruppe durch Chlor und bildet mit dem entstandenen  $\alpha$ -Chlornaphthalin- $\beta$ -diazoniumchlorid die beständige Chlorjodverb. Soweit das vorhandene Chlorjod hierzu nicht ausreicht, zerfällt das  $\alpha$ -Chlornaphthalin- $\beta$ -diazoniumchlorid unter B. von Chlorjodnaphthalin. In der Tat entsteht die erwähnte Chlorjodverb. II. auch direkt bei der Einw. von Chlorjod auf  $\alpha$ -Nitro-naphthalin- $\beta$ -diazoniumchlorid.

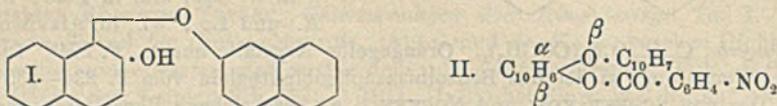
$\alpha$ -Nitro- $\beta$ -naphthylamin liefert bei der Diazotierung in salzsaurer Lsg. u. Umsetzung mit Jodkalium nebeneinander folgende beiden Verbb.: Chlorjodverb. des  $\alpha$ -Chlornaphthalin- $\beta$ -diazoniumchlorids,  $C_{10}H_8N_2Cl_2J$  (II). Goldgelbe Schuppen aus

Salzsäure, F. 146—147° unter Zers., unl. in Ä. und W., l. in Salzsäure, Kochsalz-lsg. und A. Zers. sich beim Erhitzen mit W. unter Gasentw. und Abspaltung von Jod. —  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -jodnaphthalin,  $C_{10}H_6ClJ$  (III). Weiße Prismen aus A., F. 83 bis



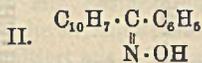
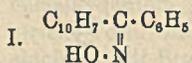
84°, ll. in Ä. Die vorher beschriebene Chlorjodverb. entsteht auch aus  $\alpha$ -Nitro- $\beta$ -naphthylamin durch Diazotierung und Umsetzung mit einer Lsg. von Chlorjod. (Gazz. chim. ital. 45. II. 200—7. 18/9. [8/7.] 1915. Cagliari. Pharmazeut. Chem. Lab. der Univ.) POSNER.

O. Hinsberg, Über  $\beta$ -Dinaphthol und  $\beta$ -Oxy- $\alpha, \beta$ -naphthyläther. Die bei der Behandlung von Dehydro- $\beta$ -naphtholsulfon mit Zn und HCl in Eg. (vgl. Journ. f. prakt. Ch. [2] 91. 307; C. 1915. II. 191) entstehende Verb.  $C_{20}H_{14}O_2$  vom F. 197° ist kein  $\beta$ -Dinaphthol, sondern enthält eine Hydroxylgruppe u. das zweite Sauerstoffatom ätherartig gebunden. Sie ist demnach als ein  $\beta$ -Oxy- $\alpha, \beta$ -naphthyläther (vgl. Formel I.) anzusehen. Eine die Formel beweisende, vom  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -naphthol



ausgehende Synthese wurde versucht, ist aber nicht geglückt. Diese Formulierung ist jedoch durch die Art der Bildung und die Eigenschaften der Verb. genügend gestützt. —  $\beta$ -Oxy- $\alpha, \beta$ -naphthyläther,  $C_{20}H_{14}O_2$ , gibt mit Phenylhydrazin u. Hydroxylamin keine Rk.; in alkal. Lsg. entsteht auf Zusatz von Ferricyankalium gelbe Fällung. — Die entsprechende Acetylverb. mit dem vorher angegebenen F. 113° schmilzt etwas höher bei 115° und scheint eine Monoacetylverbindung zu sein, die wechselnde Mengen von Lösungsmittel zurückhält. — Das *m*-Nitrobenzolsulfonyl-derivat,  $C_{20}H_{18}O \cdot O \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ , gewonnen durch Schütteln einer auf 40° erwärmten Lsg. des Äthers in überschüssiger NaOH mit *m*-Nitrobenzolsulfochlorid, Nadeln vom F. 139° aus  $CH_3OH$  mit wenig Chlf.; ll. in Chlf., wl. in A. — Das *p*-Nitrobenzoylderivat (vgl. Formel II.), analog dem vorhergehenden Derivat bei 80° gewonnen, hellgelbe Nadeln vom F. 154° aus Eg.; ll. in h. Eg., wl. in A. —  $\beta, \beta_1$ -Dinaphthol, mit dem F. 216°, läßt sich aus  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -naphthol sowohl durch Verreiben mit Cu-Pulver bei 230°, als auch durch Einw. von  $\beta$ -Naphthol in einer Auflösung von Na in  $CH_3OH$  durch Erwärmen auf dem Wasserbade herstellen; mit konz.  $H_2SO_4$  tritt beim Erwärmen Violettfärbung ein. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 2092—95. 11/12. [27/11.] 1915. Freiburg i. Br.) PFLÜCKE.

Mario Betti und Amos Becciolini, Über die Konfiguration der beiden Oxime des  $\alpha$ -Naphthylphenylketons. BETTI und POCCHIANTI haben kürzlich (Gazz. chim. ital. 45. I. 372; C. 1915. II. 612) aus dem  $\alpha$ -Naphthylphenylketon zwei isomere Oxime erhalten können, von denen das eine (F. 127°) beim Erwärmen in saurer Lsg. oder mit der Zeit auch bei gewöhnlicher Temp. in das andere (F. 161°) übergeht, während die umgekehrte Umwandlung nicht zu erreichen war, und welche beide bei der Benzoylierung nach SCHOTTEN-BAUMANN das dem Oxim vom F. 161° entsprechende Benzoylderivat liefern. In der vorliegenden Arbeit konnten die Vff. nachweisen, daß es sich um zwei stereoisomere Oxime handelt, und konnten durch



die BECKMANNsche Umwandlung ihre Konfiguration feststellen. Das labile Oxim vom F. 127° liefert hierbei *Benzoyl- $\alpha$ -naphthylamin* und hat demnach die Konfiguration I. Das stabile Oxim vom F. 161° liefert  *$\alpha$ -Naphthoesäureanilid* und entspricht demnach der Formel II.

Experimenteller Teil.  *$\alpha$ -Naphthylphenylketoxim vom F. 127° (I.)* liefert mit Phosphorpentachlorid in Ä. *Benzoyl- $\alpha$ -naphthylamin*, C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>ON. Farblose Nadeln aus verd. A., F. 159—160°. —  *$\alpha$ -Naphthylphenylketoxim vom F. 161° (II.)* liefert in gleicher Weise  *$\alpha$ -Naphthoesäureanilid*, C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>ON. Farblose, prismatische Nadeln aus A., F. 160°. Entsteht auch aus  *$\alpha$ -Naphthoesäure* mit Thionylchlorid und Anilin. —  *$\alpha$ -Naphthoesäurechlorid*, Kp. ca. 295°. (Gazz. chim. ital. 45. II. 219—24. 18/9. [18/6.] 1915. Siena. Pharmazeut.-chem. u. Toxikolog. Lab. d. Univ.)

POSNER.

Em. Bourquelot und A. Aubry, *Biochemische Synthese des  $\alpha$ -Monoglucosids des gewöhnlichen Propylenglykols mit Hilfe der  $\alpha$ -Glucosidase*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 160. 214; C. 1915. II. 898.) Es wurde zunächst festgestellt, daß die synthetisierende Wrkg. der  $\alpha$ -Glucosidase anfangs der Regel gemäß proportional der zugesetzten Glykolmenge steigt, daß sie aber rasch abnimmt, sobald die Menge an Isopropylenglykol 40 g pro 100 cem Fl. übersteigt, und daß das Enzym bei einem 50 g übersteigenden Gehalt an Isopropylenglykol anscheinend völlig zerstört wird. Es wurde dementsprechend eine Lsg. von 93 g wasserfreier Glucose in 150 cem W. mit 248 g Isopropylenglykol, 195 g einer wss. Maceration von untergäriger Bierhefe und W. ad 668 cem 127 Tage bei gewöhnlicher Temp. stehen gelassen, wobei nach 72 Tagen von neuem etwas Enzym zugesetzt wurde. Es trat während dieser Zeit eine Erhöhung des Drehungsvermögens um mindestens 8° 18' ein. Das Reaktionsprod. war nicht in krystallinischer Form zu erhalten. Es scheint aus einem Gemisch von zwei Monoglucosiden zu bestehen, von denen das eine das  $[\alpha]_D = +139^\circ 7$ , das andere ein solches von  $+134^\circ 7$  besitzt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 161. 364—67. [20/9.\* 1915].)

DÜSTERBEHN.

Treat B. Johnson und Richard Wrenshall, *Untersuchungen über Hydantoine*. Teil XXXIII. *Die Kondensation von Zimtaldehyd mit Hydantoinen*. (Teil XXXII. s. Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 1856; C. 1915. II. 1007.) Die Methode von ERLENMEYER der Synthese von  $\alpha$ -Aminosäuren hat zur Herst. von Aminosäuren, die eine aromatische Gruppe enthalten, weitgehende Verwendung gefunden. Die Verwendung der Methode bei Kondensationen mit aliphatischen Aldehyden ist zuerst bei der Synthese von *Leucin* durch ERLENMEYER und KUNLIN (LIEBIGS Ann. 316. 145; C. 1901. II. 31) benutzt worden. WHEELER und BRANTLECHT (Amer. Chem. Journ. 45. 446; C. 1911. II. 537) haben zuerst die Kondensation von Zimtaldehyd mit 1-Phenyl-2-thiohydantoin ausgeführt. Vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Kondensation von Hydantoin und 2-Thiohydantoin mit Zimtaldehyd, wobei 4-Cinnamalthydantoin (IV.) und 4-Cinnamalthiohydantoin (XII.) gebildet werden. Vers., Stereoisomere dieser Verb. zu erhalten, führten zu keinem Ergebnis. Beide Hydantoine lassen sich in alkal. Lsg. leicht zur  $\gamma$ -Phenylpropenylthiohydantoinensäure (V.), bezw. zur  $\gamma$ -Phenylpropenylthiohydantoinensäure (XIII.) reduzieren, woraus durch Behandlung mit HCl leicht 4-( $\gamma$ -Phenylpropenyl)hydantoin (IX.) und 2-Thio-4-(phenylpropenyl)hydantoin (XIV.) gebildet werden. Letzteres Thiohydantoin gibt durch Entsulfurieren das Hydantoin (IX.).  $\gamma$ -Phenylpropenylthiohydantoin wird mit Ba(OH)<sub>2</sub> in  $\alpha$ -Amino- $\delta$ -phenylpentensäure (VI.) umgewandelt, woraus durch Einw. von Ammoniumthiocyanat das Acylthiohydantoin (X.) gebildet wird. Bei der Reduktion des 4-Cinnamalthiohydantoin mit Zinkstaub in Eg. resultiert ein Hydantoin, dessen Konstitution noch nicht einwandfrei festgestellt ist. — 4-Cin-



namalhydantoin ergibt mit Essigsäureanhydrid das *Acetylhydantoin* (VIII.), die gleiche Verb. resultiert durch Kondensation von *3-Acetylhydantoin* (VII.) mit Zimtaldehyd. Mit Brom resultiert aus *4-Cinnamalhydantoin 4-( $\alpha$ -Bromcinnamal)hydantoin* (II.), aus Hydantoin und Bromzimtaldehyd resultiert *4-( $\beta$ -Bromcinnamal)hydantoin* (I.). Die B. der Bromverb. (XVIII.) ist wenig wahrscheinlich.

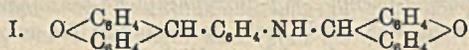
Experimenteller Teil. *4-Cinnamalhydantoin*,  $C_{12}H_{10}O_2N_2$  = (IV.). B. aus 10 g Hydantoin (III.), 14 g Zimtaldehyd, 50 g Na-Acetat (geschmolzen) und 50 g Eg. durch 6-stdg. Erwärmen auf 130–140°. Aus h. Eg. Büschel kanariengelber Prismen, F. 272–273° (unter Zers.). Aus A. dicke Prismen oder lange, schlanke Prismen, abhängig von der Konzentration und der Krystallisationstemp. Die Verb. ist unl. in W. und swl. in Ä. —  *$\gamma$ -Phenylpropenylhydantoin-säure*,  $C_{12}H_{14}O_2N_2$  = (V.). [Bei dieser und den folgenden 4 empirischen Formeln der Hydantoinverb. ist im Original bei Mitteilung der Analysenergebnisse (nur N-Best.) eine um 2 H-Atome reichere Summenformel angegeben worden. (Der Ref.) B. durch Reduktion des vorstehenden Hydantoin-s mit 3%ig. Natriumamalgam in verd. KOH bei ca. 60°, ll. in h. W. und A. Aus h. W. farblose, diamantförmige Platten, F. 142–161° unter Zers. — Durch Behandeln der Hydantoin-säure mit Ba(OH)<sub>2</sub> (50 g in 200 ccm W.) für 50 Stdn. resultiert die  *$\alpha$ -Amino- $\delta$ -phenylpentensäure*,  $C_{11}H_{13}O_2N$  = (VI.). Aus h. W. lange, farblose Nadeln vom F. 247–248° (unter geringer Zers.), sl. in A., 1:100 in h. W. l. — Durch einständiges Erwärmen der Hydantoin-säure mit 25%ig. HCl wird *4- $\gamma$ -(Phenylpropenyl)hydantoin*,  $C_{12}H_{12}O_2N_2$  = (IX.), gebildet. Aus A. lange Nadeln vom F. 160–161°. — Durch Erwärmen von 2 g der obigen  $\alpha$ -Aminosäure mit 2 g trockenem Ammoniumthiocyanat in 10 ccm Essigsäureanhydrid für 1 Stde. auf 100° resultiert *2-Thio-3-acetyl-4-( $\gamma$ -phenylpropenyl)hydantoin*,  $C_{14}H_{14}O_2N_2S$  = (X.). Aus 80%ig. A. orangefarbene Platten vom F. 97–98°, wl. in W., l. in A. und Ä. — *2-Thio-4-( $\gamma$ -phenylpropenyl)hydantoin*,  $C_{12}H_{12}ON_2S$  = (XIV.). B. durch viermaliges Eindampfen der vorstehenden Acetylverb. mit konz. HCl auf dem Dampf-bade. Unl. in W., sl. in A. Aus 60%ig. A. cremefarbene Platten, nach mehrfachem Umkrystallisieren Nadeln oder verzerzte Prismen vom F. 126–127°. Durch Entsul-furieren resultiert das *4-( $\gamma$ -Phenylpropenyl)hydantoin* (IX.) vom F. 160°.

*2-Thio-4-cinnamalhydantoin*,  $C_{12}H_{10}ON_2S$  = (XII.). B. 8 g 2-Thiohydantoin (nach JOHNSON, NICOLET, Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 1912. I. 1104, hergestellt) werden mit 8,5 g Zimtaldehyd, 40 g geschmolzenem Na-Acetat und 60 ccm Eg. 2 Stdn. auf 130° erwärmt. Aus Eg. mit 1 Mol. Eg. krystallisierend in Form gelber, langer, schlanker Nadeln, die eisessigfreie Form, die zum Teil ebenfalls gebildet wird, bildet rote, prismatische Säulen, die zuerst ausfallen. Durch Erwärmen auf 145° wird Eg. abgespalten. F. der eisessigfreien Form 262 bis 263°. — Durch Reduktion mit Na-Amalgam in 10%ig. NaOH bei ca. 60° resultiert  *$\gamma$ -Phenylpropenylthiohydantoin-säure*,  $C_{12}H_{14}O_2N_2S$  = (XIII.). Die Hydantoin-säure krystallisiert nicht. Durch Behandlung mit konz. HCl resultiert *2-Thio-4-( $\gamma$ -phenylpropenyl)hydantoin* (XIV.) vom F. 127° (aus 50%ig. A.). — Durch Reduktion der *2-Thio-4-cinnamalverb.* mit Zinkstaub in Eg. resultiert wahrscheinlich *2-Thio-4-( $\gamma$ -phenylallyl)hydantoin* (?),  $C_{12}H_{12}ON_2S$  = (XV.). Es wird das vorstehende Thiohydantoin (XIV.) nicht gebildet. Ob wirklich die angenommene Konstitution (XV.) richtig ist oder eventuell (XVI.), bezw. (XVII.), sollen spätere Verss. erweisen. Die Verb. ist aus Eg. in Form eines lachs-farbenen, dicken Nd. erhalten, F. 175–190°. — *2-Thio-4-cinnamalhydantoin* gibt beim Entsul-furieren *4-Cinnamalhydantoin* vom F. 272–273°. — *4-( $\alpha$ -Bromcinnamal)hydantoin*,  $C_{12}H_9O_2N_2Br$  = (II.). B. durch Bromieren von *4-Cinnamalhydantoin* in Eg. Aus Eg. gelbe Nadeln vom F. 290 bis 295° (unter Zers.), unl. in W., wl. in A. — *4-( $\beta$ -Bromcinnamal)hydantoin*,  $C_{12}H_9O_2N_2Br$  = (I.). B. durch Kondensation von Bromzimtaldehyd,  $C_6H_5CH : CBrCHO$

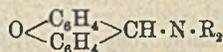
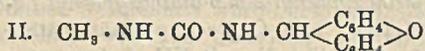
(ZINCKE, HAGEN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 17. 1814) mit Hydantoin. Aus Eg. Büschel gelber Nadeln vom F. 226—227° (unter Zers.). Die Verb. ist sehr unstabil. — *3-Acetyl-4-cinnamalydantoin*,  $C_{14}H_{12}O_3N_2$  = (VIII.). B. durch Acetylieren des 4-Cinnamalydantoin. Aus Eg. gelbe Prismen vom F. 241—242°, wl. in Eg., leicht hydrolysierbar. Die gleiche Verb. resultiert durch Kondensation von *3-Acetylydantoin* (SIEMONSEN, LIEBIGS Ann. 333. 111; C. 1904. II. 892) (VII.) mit Zimt-aldehyd. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 2133—44. September [28/6.] 1915. New Haven, Conn. Sheffield Chem. Lab. of YALE Univ.) STEINHORST.

W. Adriani, *Das Verhalten des Xanthydrols gegen einige Amide und Amine.* Xanthydrol wurde, mit einigen Abänderungen, nach MEYER u. SAUL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 26. 1276) dargestellt: eine Lsg. von Xanthon in alkoh. NaOH wird portionsweise mit Zinkstaub versetzt; l. in  $H_2SO_4$  mit grüner Fluorescenz. — *Mono-xanthylmethylharnstoff*,  $C_{16}H_{14}O_4N_2$  (II.), erhalten durch Einw. von Xanthydrol in A. auf Methylharnstoff in Essigsäure; farblose Krystalle, F. (ca. 230°) ändert sich etwas mit der Art des Erhitzens. Diese Erscheinung zeigen sämtliche Verbb., welche eine an N gebundene Xanthylgruppe enthalten. — *Mono-xanthylphenylharnstoff*,  $C_{20}H_{18}O_4N_2$ , B. analog; F. ca. 225°. — *Mono-xanthyl-o-tolyharnstoff*,  $C_{21}H_{18}O_4N_2$ , B. analog aus Xanthydrol in A. u. o-Tolyharnstoff in Essigsäure; F. ca. 228°. — Aus p-Tolyharnstoff u. Xanthydrol bildet sich *Mono-xanthyl-p-tolyharnstoff*. — In ähnlicher Weise wurde *Mono-xanthyl-β-naphthylharnstoff*,  $C_{24}H_{18}O_4N_2$ , erhalten; Krystalle aus Py. — *Mono-xanthyl-diphenylharnstoff*,  $C_{26}H_{20}O_4N_2$ , erhalten durch Einw. von Xanthydrol in A. auf a. Diphenylharnstoff in h. Essigsäure; Krystalle (aus A.); F. 179—180° (bei 183° scheiden sich von neuem Krystalle ab). — Mit s. Diphenylharnstoff bildet sich kein Xanthyl-derivat. — *Mono-xanthyl-dimethylharnstoff*, B. analog aus Xanthydrol u. a. Dimethylharnstoff; Krystalle, F. 225°. — s. Dimethylharnstoff reagiert nicht mit Xanthydrol. — *Dixanthylanilin*,  $C_{22}H_{23}O_3N$ , erhalten durch Zugabe von Essigsäure zur Lsg. von 3,72 g Anilin und 7,92 g Xanthydrol in A.; es bilden sich nacheinander farblose u. hellbraune Krystalle; die farblosen Krystalle werden aus Bzl. umkrystallisiert. — *Mono-xanthylanilin*, B. analog aus Xanthydrol u. Anilinchlorhydrat in A. u. Essigsäure; die abgetrennten Krystalle wurden mit A. und etwas  $NH_3$  gekocht; farblose Krystalle, F. 185,5—187°. Die Verb. bildet sich ferner beim Versetzen der alkoh. Lsg. von Xanthydrol und Anilin mit viel Essigsäure, Neutralisation (nach einigen Tagen) mit Sodalsg. und Umkrystallisieren des Nd. aus A. Dixanthylanilin bildet sich unter diesen Bedingungen nicht. — *Dixanthyl-o-toluidin*,  $C_{28}H_{26}O_3N$ , erhalten durch Behandeln der Lsg. von 2,14 g o-Toluidin und 3,96 g Xanthydrol in 50 ccm A. mit wenig Essigsäure; Krystalle aus Py. — *Dixanthyl-m-toluidin*, B. analog. — *Dixanthyl-p-toluidin*, erhalten durch Einw. von Xanthydrol in A. auf p-Toluidin in Essigsäure; Krystalle aus Bzl. + A. — *Dixanthylxylylidin*,  $C_{34}H_{27}O_3N$ , B. aus 1,3,4-Xylylidin und Xanthydrol in A. mit wenig Essigsäure; Krystalle aus Py + A. — Aus 1,3,2-Xylylidin und Xanthydrol bildet sich *Mono-xanthylxylylidin*,  $C_{31}H_{19}ON$ ; Nadeln; zll. in h. A.; F. 170,5°. — *Mono-xanthyl-o-nitranilin*, erhalten durch Behandeln der alkoh. Lsg. von Xanthydrol u. o-Nitranilin mit wenig Essigsäure; Krystalle aus Py. — Nach derselben Methode wurde *Mono-xanthyl-m-nitranilin* u. *Mono-xanthyl-p-nitranilin* (gelbe Krystalle) dargestellt. — Pikramid u. 2,4,1-Dinitranilin liefern kein Xanthyl-derivat. — *Dixanthyl-methylanilin*,  $C_{28}H_{26}O_3N$ , erhalten durch Zugabe von Essigsäure zu Xanthydrol u. Methylanilin in A. — Aus Dimethylanilin u. Xanthydrol bildet sich *Mono-xanthyl-dimethylanilin*; seidenglänzende Nadeln aus Bzl. + A. — *Mono-xanthyl-diphenylamin*,  $C_{26}H_{19}ON$ , B. analog mit Diphenylamin; schwach rosa gefärbte Krystalle. — Aus Acetanilid und Xanthydrol in A. wird mittels Essigsäure *Mono-xanthylanilin* abgetrennt. — *Dixanthyl-α-naphthylamin*,  $C_{36}H_{25}O_3N$ , B. analog mit α-Naphthyl-

amin; Krystalle aus Py + A. — *Dixanthyl-β-naphthylamin*, B. analog aus β-Naphthylamin u. Xanthydrol in A. — Aus Xanthydrol u. Benzamid bildet sich *Monoxanthylbenzamid*; Nadeln, F. 218°. — *Monoxanthylmethylnitramin*, C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, erhalten durch Zugabe von Essigsäure zur alkoh. Lsg. von Methylnitramin u. Xanthydrol; Krystalle, F. 117,5°. — Die beschriebenen Xanthylharnstoffe werden durch k. HCl gelb gefärbt. Die Verb., welche diese Rk. nicht zeigen, besitzen keine an N gebundene Xanthylgruppe.



III.

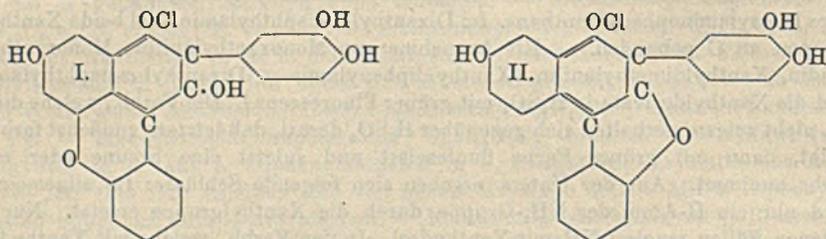


Bei Einw. von eiskalter HCl auf *Dixanthylanilin* (I.) bildet sich ein *Monoxanthylanilin*; letzteres wird durch HCl nicht gelb gefärbt und hat die Zus. eines Aminophenylxanthans. Folgende Verb. werden durch HCl nicht gelb gefärbt: *Monoxanthylxylydin*, *Monoxanthyldiphenylamin* u. *Dixanthyl-α-naphthylamin*. *Monoxanthylxylydin* hat die Zus. eines Aminoxylylxanthans; *Xanthyldiphenylamin* die eines Phenylaminophenylxanthans. Im *Dixanthyl-α-naphthylamin* sind beide Xanthylgruppen an C gebunden. — Mit Ausnahme von *Monoxanthylanilin*, *Monoxanthylxylydin*, *Xanthyl-dimethylanilin*, *Xanthyldiphenylamin* u. *Dixanthyl-α-naphthylamin* sind die Xanthyl-derivate in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit grüner Fluorescenz l. Die Verb., welche diese Rk. nicht zeigen, verhalten sich gegenüber H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> derart, daß letztere zunächst farblos bleibt, dann mit grüner Farbe fluoresciert und zuletzt eine braune oder rote Farbe annimmt. Aus der Unters. ergeben sich folgende Schlüsse: Im allgemeinen wird nur ein H-Atom der NH<sub>2</sub>-Gruppe durch die Xanthylgruppe ersetzt. Nur in seltenen Fällen reagiert NH mit Xanthydrol. In den Verb., welche mit Xanthydrol reagieren, ist die NH<sub>2</sub>-Gruppe an folgende Reste gebunden: OH, COCH<sub>3</sub>, COCH<sub>3</sub>R, COOR, CONH<sub>2</sub>, CONHR, CONRR<sub>1</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO, C<sub>10</sub>H<sub>7</sub> (β-Naphthyl). Zu den Anilin-derivaten, welche eine Substitution im Benzolkern durch die Xanthylgruppe ermöglichen, gehören Anilin, Toluidin, Xylidin u. Naphthylamin. Die Substitution am N-Atom des Anilins durch CH<sub>3</sub> stört nicht die Rk. Enthält aber der Substituent eine Acylgruppe, so findet keine Substitution im Benzolkern statt. Für die Xanthyl-derivate ergibt sich im allgemeinen die Formel III. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 35. 180—210. [14/10. 1915.] Leyden. Organ.-chem. Lab d. Univ.)

SCHÖNFELD.

Edwin Roy Watson, Kumud Behari Sen und Vishnu ram Medhi, *Umwandlung der natürlichen Flavonfarbstoffe in Pyranolfarbstoffe*. *3,5,7-Triäthoxy-2-m,p-diäthoxyphenyl-4-äthylbenzopyranol*, C<sub>27</sub>H<sub>30</sub>O<sub>7</sub>, aus dem früher (Journ. Chem. Soc. London 105. 389; C. 1914. I. 1431) irrthümlich als Benzopyrananhydrohydrojodid bezeichneten *3,5,7-Triäthoxy-2-m,p-diäthoxyphenyl-4-äthylbenzopyranolanhydrohydrojodid* (entsprechend sind die übrigen dort gebrauchten Namen zu ändern!) in A. u. konz. wss. NH<sub>3</sub>, farbloses, zähes Öl; HCl färbt die alkoholische Lsg. sofort rot; (C<sub>27</sub>H<sub>30</sub>O<sub>6</sub>)<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, rote Nadeln mit 2H<sub>2</sub>O aus A., F. 197°. — *3,5,7-Trioxy-2-m,p-diäthoxyphenyl-4-äthyl-1,4-benzopyranolanhydrochloridtriäthyläther*, C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>Cl, aus gleichen Teilen AlCl<sub>3</sub> u. *3,5,7-Triäthoxy-2-m,p-diäthoxyphenyl-4-äthylbenzopyranolanhydrohydrojodid* bei 160° in 1 Stde., fast schwarzes Pulver aus A. durch konz. HCl gefällt; die Lsg. in verd. HCl ist rot; ist im Gegensatz zur völlig entäthylirten Verb. ein sehr echter Farbstoff, der gebeizte Wolle in roten bis blauen Tönen färbt; Natriumacetat fällt aus saurer Lsg. des Salzes die violette, amorphe Base; beim Erhitzen des Pentaäthylanhydrohydrojodids mit 33%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf 140° entsteht anscheinend derselbe Farbstoff. Als Nebenprod. der Einw. des AlCl<sub>3</sub> entsteht *3,5,7-Trioxy-2-m,p-dioxyphenyl-4-äthyl-1,4-benzopyranolanhydrochlorid-*

*tetraäthyläther*; ( $C_{25}H_{31}O_6$ ) $\cdot$ PtCl $_6$ , rote Prismen mit 1H $_2$ O aus A., F. 170—176° (Zers.). — *3,5,7-Trioxo-2-m,p-dioxyphenyl-4-äthyl-1,4-benzopyranolanhdrohydrojodid-trimethyläther*, C $_{20}H_{21}O_6$ J, aus *Quercetintrimethyläther* und C $_2$ H $_5$ MgJ in Ä., rote Nadeln mit 1H $_2$ O aus A., F. 163—165°; besitzt geringe Färbekraft, färbt auf allen Beizen terracottafarbig. — *3,5,7-Triäthoxy-4-phenyl-2-m,p-diäthoxyphenyl-1,4-benzopyranolanhdrohydrochlorid*, aus *Quercetinpentaäthyläther* und C $_6$ H $_5$ MgBr; man behandelt das Prod. in A. mit konz. HCl; hellrote Nadeln, wurde nicht rein erhalten; gibt beim Kochen mit HJ *3,5,7-Trioxo-4-phenyl-2-m,p-dioxyphenyl-1,4-benzopyranolanhdrohydrojodid*, dunkelrote Prismen; war unrein, sehr unbeständig; die amorphe Base ist violett. — *3,5,7-Triäthoxy-4-o-methoxyphenyl-2-m,p-diäthoxyphenyl-1,4-benzopyranolanhdrohydrochlorid*, C $_{32}H_{37}O_7$ Cl $\cdot$ HCl, aus *Quercetinpentaäthyläther* und *o-Methoxyphenylmagnesiumbromid* in Ä.; man löst die mit NH $_3$  freigemachte Base in A. u. fällt mit konz. HCl; rote Krystalle mit 1H $_2$ O aus A. + Ä.; C $_{32}H_{37}O_7$ Cl $\cdot$ HFeCl $_4$ , rote Nadeln aus Eg., F. 190°; das Hydrochlorid liefert bei 2  $\times$  6-stünd. Erhitzen mit konz. HCl auf 150—180° *Verb.* C $_{21}H_{13}O_6$ Cl (I. oder II.), dunkelrote, blauglänzende Nadeln; sehr beständig u. gibt sehr echte, grüne bis blaue Färbungen auf Beizen.



*Morinpentaäthyläther*, C $_{25}H_{30}O_7$ , farblose Krystalle aus A., F. 112—114°, gibt mit CH $_3$ MgJ oder C $_2$ H $_5$ MgJ keine krystallisierten Prodd. — *3,5,7-Trimethoxy-2-o,p-dimethoxyphenyl-4-methyl-1,4-benzopyranolanhdrohydrojodid*, C $_{21}H_{23}O_6$ J, aus *Morinpentaäthyläther* und CH $_3$ MgJ in wenig Ä., gelbe Nadeln aus A., gibt beim Kochen mit HJ *3,5,7-Trioxo-2-o,p-dioxyphenyl-4-methyl-1,4-benzopyranolanhdrohydrojodid*, Krystalle, die alkal. Lsg. ist rot, färbt rot bis braun. — *5,7-Diäthoxy-2-m,p-diäthoxyphenyl-4-äthyl-1,4-benzopyranolanhdrohydrojodid*, C $_{25}H_{31}O_6$ J, aus *Luteolintetraäthyläther* u. C $_2$ H $_5$ MgJ, orange Nadeln aus A., F. 169—172°; die freie Base bildet farblose Nadeln aus A., F. 116—117°. — *5,7-Dioxy-2-m,p-dioxyphenyl-4-äthyl-1,4-benzopyranolanhdrohydrojodid*, C $_{17}H_{15}O_6$ J $\cdot$ H $_2$ O, aus dem Tetraäthyläther beim Erhitzen mit HJ, sehr beständiger Farbstoff; die alkal. Lsg. ist violett; färbt auf Alaun malvenfarbig, auf Cr und Fe blauschwarz, auf Sn rotbraun. — *5,7-Diäthoxy-2-p-äthoxyphenyl-4-äthyl-1,4-benzopyranolanhdrohydrojodid*, C $_{25}H_{27}O_4$ J, aus *Apigenintrimethyläther* und C $_2$ H $_5$ MgJ in Ä., orange Rhomben aus A., F. 178 bis 180°; (C $_{23}H_{27}O_4$ ) $\cdot$ 2PtCl $_6$ , hellroter Nd. mit 2H $_2$ O; das Jodid gibt beim Erhitzen mit HJ *5,7-Dioxy-2-p-oxyphenyl-4-äthyl-1,4-benzopyranolanhdrohydrojodid*, C $_{17}H_{15}O_4$ J, Nadeln mit 1H $_2$ O, die alkal. Lsg. ist rot, färbt auf Beizen orange bis braunorange. — Die *Absorptionsspektren* dieser Farbstoffe zeigen ein Band im sichtbaren Teile; durch Vermehrung der Auxochrome wird das Band zum Rot hin verschoben. Die Bänder der Salze sind enger, als die der freien Basen u. liegen mehr zum Violett hin. Die Absorption der Äther unterscheidet sich nur sehr wenig von der der Oxyverb. (Journ. Chem. Soc. London 107. 1477—89. Oktbr. [28/8.] 1915. Dacca, Eastern Bengal. Dacca College. Chem. Lab.) FRANZ.

Richard Wolfenstein und Frank Hartwich, *Die Friedel-Craftsche Keton-synthese in der Pyridinreihe*. Es wurde die Anwendbarkeit der FRIEDEL-CRAFTS-

schen Ketonsynthese bei Pyridinverbb. untersucht. Es gelang nicht, Acetylchlorid, bzw. Benzoylchlorid bei Ggw. von Aluminiumchlorid mit Pyridin, Chinolin, Isochinolin, 2,3,4-Trichlorechinolin, 8-Oxychinolin, 5,7-Dichlor-8-oxychinolin zu Pyridyl-, bzw. Chinolyketonen zu vereinigen. Dagegen wurde die Darst. der gewünschten Pyridylketone durch *Einw. von aromatischen KW-stoffen auf Pyridincarbon säurechloride* erreicht; für das Zustandekommen der Rk. ist bei den Monocarbon säurechloriden die *Ggw. von Thionylchlorid erforderlich*. Die verminderte Reaktionsfähigkeit der Pyridinmonocarbon säurechloride rührt im allgemeinen offenbar davon her, daß sie weniger aktiv sind als die Chloride der Fett- u. aromatischen Reihe. Bei dieser Gelegenheit wurde gefunden, daß  $\alpha$ -Pyridinmonocarbon säurechlorid zum Unterschied von den Chloriden der übrigen Pyridincarbon säuren mit *Pyridin* höchst charakteristische, prachttvoll blau getönte Farbstoffe zu bilden vermag; diese Rk. ist ebenfalls an die Ggw. von *Thionylchlorid* gebunden; sie tritt momentan bei Zimmertemp. ein. Diese bisher unbekannte Farbstoffbildung ist offenbar auf eine neue dabei stattfindende Ringbildung zurückzuführen. Der schwefelfreie Farbstoff ist von intensiv kornblumenblauer Farbe und ungemein licht- und luftempfindlich. Er stimmt hierin mit den von BESTHORN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 2128; C. 1905. II. 261) aus Chinaldinsäurechlorid und Chinolin erhaltenen Farbstoffen überein. Ein weiterer Zusammenhang mit der von BESTHORN beobachteten Farbstoffbildung zeigt sich darin, daß die Rk. des  $\alpha$ -Picolinsäurechlorids mit Chinaldin versagt. Der erwähnte Farbstoff ist ungemein zersetzlich, er verliert alsbald seine Farbe und geht in eine schlecht definierte Subst. über, deren Zus. noch nicht ermittelt werden konnte.

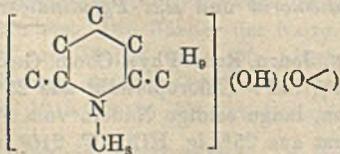
Die Darst. der den Pyridincarbon säurechloriden zugrunde liegenden Säuren geschah durch Oxydation der entsprechenden Pyridinderivate. Die Darst. der  $\alpha, \alpha'$ - und  $\alpha, \beta'$ -Pyridindicarbon säure wurde dadurch vereinfacht, daß die Schwerlöslichkeit der SS. in W. für ihre Isolierung benutzt wurde. Nach Einengung der Filtrate von Braunstein wurde durch Zugabe von Schwefelsäure ein Gemisch der freien S. mit ihrem sauren Kaliumsalz erhalten, das durch mehrfaches Umkrystallisieren aus ganz verd.  $H_2SO_4$  reine S. liefert.

Die Darst. der *Pyridylketone* geschah im allgemeinen folgendermaßen: Die aus den SS. mit Thionylchlorid gewonnenen Säurechloride wurden von der Hauptmenge des Thionylchlorids im Vakuum bei gewöhnlicher Temp. befreit und darauf im Rundkolben mit der mehrfachen Menge des zu kondensierenden KW-stoffs, ev. unter Zusatz von etwas  $CS_2$  am Rückflußkühler im Ölbad bis zum beginnenden Sieden erwärmt, worauf etwas mehr als die ber. Menge  $AlCl_3$  in mehreren Portionen eingetragen wurde. Bei den Dicarbon säurechloriden wurde zunächst die Doppelverb. mit  $AlCl_3$  durch schwaches Anwärmen der gepulverten Substanzen auf dem Wasserbade hergestellt und dann erst der KW-stoff zugefügt. Es wurde bis zum Aufhören der HCl-Entw. erhitzt, gewöhnlich 6 Stdn., dann nach dem Abdestillieren des Überschusses der KW-stoffe der Rückstand mit Eiswasser zerlegt und nach dem Abtreiben der KW-stoffe mit Wasserdampf und nach dem Erkalten alkalisch gemacht und ausgeäthert. Die Ketone wurden dargestellt aus  $\alpha$ -Picolinsäurechlorid mit Benzol und Anisol, aus Nicotinsäurechlorid mit Benzol, Anisol und Naphthalin, aus  $\alpha, \beta'$ -Pyridindicarbon säuredichlorid und  $\alpha, \alpha'$ -Pyridindicarbon säuredichlorid mit Benzol.

$\alpha$ -Pyridylphenylketon (vgl. TSCHITSCHIBABIN, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 33. 700; C. 1902. I. 206), fast farbloses Öl vom  $Kp_{14}$  182°. Chloroplatinat aus 25%ig. HCl, F. 193° unter Zers. —  $\alpha$ -Pyridylanisylketon, lange seidige Nadeln vom F. 93° aus A.; schwache Base: ll. in Ä. Chloroplatinat aus 25%ig. HCl. F. 210° unter Zers.; wl. in sd. A. Pikrat vom F. 176° aus A. Hydrazon, erhalten durch 5 stdg. Kochen des Ketons mit Phenylhydrazin in wenig A.; bräunliche Drusen vom F. 103°. —

$\beta$ -Pyridylphenylketon (vgl. auch BERNTHSEN, METTEGANG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 20. 1208; C. 87. 797), hellgelbes Öl, das nach monatelangem Stehen krystallisiert; F. 39°, Kp.<sub>12</sub> 180°. Chloroplatinat aus 25%ig. HCl vom F. 245° unter Zers. —  $\beta$ -Pyridylanisylketon, zarte weiße Nadeln vom F. 99° aus A.; schwache Base, l. in 25%ig. HCl. Chloroplatinat aus 25%ig. HCl vom F. 267° unter Zers. Pikrat vom F. 185° aus A. Hydrazon, hellgelbe, zu Warzen vereinigte Nadeln vom F. 157°. —  $\beta$ -Pyridynaphthylketon, braunes Harz; sehr schwache Base. Chloroplatinat aus 25%ig. HCl, F. 213° unter Zers. —  $\alpha, \beta$ -Dibenzoylpyridin, spießige Kryst. aus A. vom F. 123°, sehr schwache Base. Chloroplatinat aus 25%ig. HCl, zerfällt mit k. W. und beim Liegen an der Luft in seine Komponenten. Dihydrazon aus A. F. 129° (sehr unscharf). —  $\alpha, \alpha'$ -Dibenzoylpyridin, feine, weiße Nadelchen vom F. 108° aus A.; äußerst schwache Base, die keine Doppelsalze bildet. Dihydrazon, F. 183°, fast unl. in A. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 2043—49. 11/12. [4/11.] 1915. Charlottenburg. Organ. Lab. der kgl. techn. Hochsch.) FÖRSTER.

Kurt Hess und A. Suchier, Über den Abbau des Scopolins. Scopolin  $\rightarrow$  Hydroscopolin  $\rightarrow$  Scopolinsäure. Die Vf. haben versucht, die Konstitution des Scopolins aufzuklären. Nachdem zunächst Verss., Scopolin selbst zu oxydieren, gescheitert waren, wurde versucht, einfachere Abbauprod. hierfür zugänglich zu machen. Läßt man auf das von LUBOLDT und E. SCHMIDT beschriebene Norscopolin in der von HESS und seinen Mitarbeitern (vgl. u. a. S. 11) angegebenen Weise Formaldehyd einwirken, so entsteht nicht, wie erwartet, ein Aminoketon, sondern wird quantitativ Scopolin zurückgebildet. Demnach ist wahrscheinlich im Norscopolin und auch im Scopolin die Hydroxylgruppe tertiär gebunden. Auch Verss., durch Reduktion zu einem geeigneten Material zu gelangen, etwa durch Behandeln des von WILSTÄTTER u. HUG (Ztschr. f. physiol. Ch. 79. 162; C. 1912. II. 840) dargestellten Chlorscopolins hatten zunächst nicht den gewünschten Erfolg. Wenn auch nach den Angaben von E. SCHMIDT (Arch. der Pharm. 243. 559; C. 1906. I. 141) über die Existenz eines Dihydroscopolins diese Verb. für eine weitere Unters. wenig Erfolg versprach, so schien doch in einem Dihydroscopolin ein Abbauprod. vorzuliegen, das sich einer Behandlung nach den Methoden der Hydramine zugänglicher erweisen würde als das Scopolin. Durch Erwärmen von Scopolin mit HBr in Eg. auf wenig mehr als 100° erhält man nun in Form des Anlagerungsprod. von HBr ein Material, das den weiteren Abbau in der angedeuteten Weise gestattet. Wie schon SCHMIDT (l. c.) angibt, verliert das Bromwasserstoffanlagerungsprod. durch Zn und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Brom. Diese Rk. tritt nach den Beobachtungen der Vf. sehr leicht in verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei Zimmertemp. ein. Aus dem gut krystallisierenden Zinkbromiddoppelsalz wird dann durch Carbonat die Base gewonnen und als ein Dihydroscopolin charakterisiert. Ob diese Base auch dem von SCHMIDT beschriebenen Goldsalz zugrunde liegt, läßt sich nicht mit Bestimmtheit entscheiden. Mit Chromsäure wird die Base zu einer zweibasischen S., der Scopolinsäure, oxydiert, die mit der von HESS und WISSING (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 1907; C. 1915. II. 1254) beschriebenen  $\alpha, \alpha'$ -N-Methylhexahydrolutidinsäure identisch ist. Dadurch ist bewiesen, daß Scopolin ein Alkaloid der Piperidinreihe ist, und daß sich die noch fraglichen Kohlenstoffatome beiderseits in  $\alpha$ -Stellung zum Stickstoff anreihen (vgl. nebensteh. Formel).

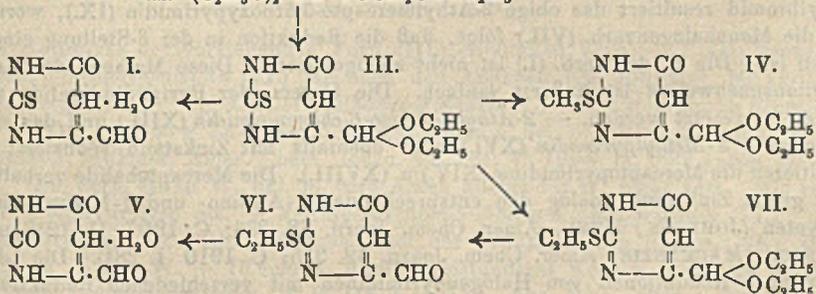
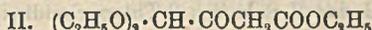


Beim Erhitzen von Norscopolinchlorhydrat mit 40%ig. Formaldehydsg. und W. auf 130—135° im Rohr entsteht Scopolin. — Hydroscopolinbromidhydrat, C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>NBr, HBr. Beim Erhitzen von Scopolin mit einer bei 0° gesättigten Lsg.

von HBr in Eg. auf 115—120° im Rohr. Prismen aus absol. Methylalkohol, F. 210 bis 211° (Zers.); wl. in A.; 1 g löst sich in 30 ccm h. Methylalkohol; sl. in W.; zers. sich beim Kochen mit W., färbt sich beim Kochen mit Alkalien gelb, rot u. dann braun. — In den methylalkoh. Mutterlaugen des Bromhydrats findet sich das *Hydroscopolinbromiddiacetatabromhydrat*. Längliche Krystalle aus absol. A., beginnt bei 250° sich zu verfärben, sintert stark bei 270—280°, schm. bei 283—285° (Zers.). — *Hydroscopolin*,  $C_8H_{15}O_2N$ . Aus dem Hydroscopolinbromidbromhydrat in verd.  $H_2SO_4$  mittels Zinkstaub bei 29—30°. Krystallpulver aus Methylalkohol + Aceton, pyramidisch zugespitzte Krystalle aus Chlf., F. 165°; fast unl. in PAe. und w. Ä., swl. in w. Aceton und in Bzl., ll. in Methylalkohol, A. und w. Chlf., sl. in W.; reagiert auf Lackmus alkal.; reduziert beim Kochen ammoniakal. Silberlsg.; entfärbt Bromwasser in der Kälte. —  $2C_8H_{15}O_2N, 2HBr, ZnBr_2$ . Spieße aus Eg., F. 215—216°. —  $C_8H_{15}O_2N, HBr$ . Krystalle aus A., F. 260° (Zers.). — *Pikrat*,  $C_{14}H_{18}O_8N_4$ . Nadeln aus A., F. 232° unter vorhergehender Sinterung u. Verfärbung. —  $C_8H_{15}O_2N \cdot HAuCl_4$ . Krystalle, F. 200°; sl. in W., A., wl. in Ä., Bzl. — Beim Erwärmen des Hydroscopolins in wss. Lsg. mit  $CrO_3$  und verd.  $H_2SO_4$  auf dem Wasserbade entsteht die *Scopolinsäure*. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 2057—67. 11/12. [15/11.] 1915. Freiburg i. B. Chem. Inst. d. Naturwissensch.-mathem. Fakultät d. Univ.)

SCHMIDT.

Treat B. Johnson und Leonhard H. Cretcher jr., *Untersuchungen über Pyrimidine*. (Teil 75.) *Pyrimidinaldehyd und ihre biochemische Bedeutung (Thiouracilaldehyd)*. (Teil 74: Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 378; C. 1915. I. 1270.) Cyclische Aldehyde der Pyrimidinreihe sind bisher nicht beschrieben, derartige ungesättigte Verb. dürften infolge ihrer großen Reaktivität für Synthesen weiterer Pyrimidinkombinationen von großer biochemischer Bedeutung sein. Die Herst. des *2-Thiouracil-4-aldehyds* ist ausgeführt, ausgehend vom Äthyl- $\gamma$ -diäthoxyacetoacetat (II.) über das *Diäthylacetal des 2-Thiouracil-4-aldehyds* (III.). Durch Einw. von Methyljodid und Äthylbromid auf das Diäthylacetal resultieren die Mercaptopyrimidine (IV.) und (VII.). Die Verb. VII. ergibt über VI. *Uracil-4-aldehyd* (V.). Verss., die Aldehydderivate des Thymins und Cytosins herzustellen, sollen in Angriff genommen werden.



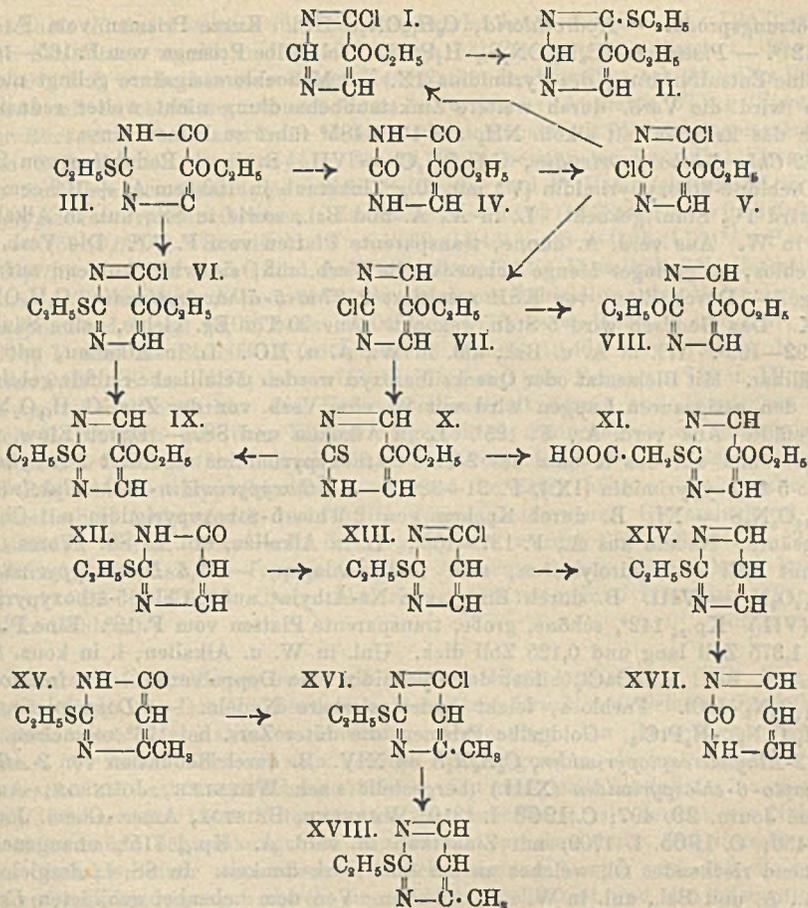
Experimenteller Teil. *Dichloressigsäure*,  $Cl_2CH \cdot COOH$ . B. nach WALLACH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 10. 1525), Kp. 188—192°. — *Äthyl-diäthoxyacetoacetat*,  $(C_2H_5O)_2CH \cdot COOC_2H_5$ . B. nach WOHL u. LANGE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3612; C. 1908. II. 1813) aus Dichloressigsäure und Natriumäthylat und nachherige Veresterung mit alkoh. HCl. Die Einzelheiten der Darst. sind aus dem Original zu ersehen. — *Äthyl- $\gamma$ -diäthoxyacetoacetat* (II.) (DAKIN, DUDLEY, Journ. Chem. Soc. London 105. 2453; C. 1915. I. 37) gibt durch längeres Erwärmen in A. mit Na-Äthylat u. Thio-

harnstoff das Pyrimidin: das *Diäthylacetal des 2-Thiouracil-4-aldehyds*,  $C_8H_{14}O_2N_2S$  = III. Durch Kochen der wss. Lsg. mit Tierkohle gereinigt. Aus A. dicke, rhombische Blöcke vom F. 160°; l. in k. HCl, wl. in W. Ein Entsulfurieren dieser Verb. gelingt nicht. Durch HCl-Hydrolyse wird *2-Thiouracil-4-aldehyd*,  $C_6H_4O_2N_2S \cdot H_2O$  = I. gebildet. Aus verd. HCl goldgelbe, glänzende Platten vom Zers.-Punkt 250°. Der Aldehyd krystallisiert mit 1 Mol.  $H_2O$ , welches erst bei 160—170° abgespalten wird; ll. in A. und Eg. In h. W. l., wird in der Kälte als Teer ausgeschieden. Gleichfalls als Teer aus Eg.-Lsg. mit W. ausfällbar. — *Phenylhydrazon*,  $C_{11}H_{10}ON_2S$ . Gelbe Nadeln, die bei 300° nicht schmelzen; unl. in A., Bzl., PAe., wl. in W. — *Diäthylacetal des 2-Methylmercapto-6-oxy-4-aldehydopyrimidins*,  $C_{10}H_{16}O_2N_2S$  = IV. Dies Pyrimidin wird durch Einw. von Methyljodid auf das 2-Thiopyrimidin (III.) in A. in Ggw. von Natriummethylat hergestellt. Aus A. Nadeln vom F. 133°. In analoger Weise resultiert das *Diäthylacetal des 2-Äthylmercapto-6-oxy-4-aldehydopyrimidins*,  $C_{11}H_{18}O_2N_2S$  = VII. Aus h. W. farblose, schlanke Nadeln vom F. 128°; sl. in A. und Bzl. — Durch Hydrolyse mit verd. HCl resultiert *2-Äthylmercapto-6-oxy-4-aldehydopyrimidin*,  $C_7H_8O_2N_2S$  = VI. Durch Einengen in Form verlängerter Prismen erhalten, F. 145°; l. in h. W. u. verd. HCl, wl. in A. Der Aldehyd gibt ein krystallinisches Hydrazon, — *Uracil-4-aldehyd*,  $C_6H_4O_2N_2 \cdot H_2O$  = V. B. durch Hydrolyse des 2-Äthylmercaptopyrimidinacetals mit konz. HCl. Aus verd. HCl kleine, verzerrte, in Rosetten angeordnete Prismen, die bis 300° nicht schmelzen. Der Krystallwassergehalt wird bei 130° abgespalten. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 2144—51. Sept. [5/6.] 1915. New Haven, Conn. SHEFFIELD Lab. of YALE Univ.)

STEINHORST.

Treat B. Johnson und A. Willard Joyce, *Untersuchungen über Pyrimidin*. Teil 76. *Neue Methoden der Synthese von 2-Ketopyrimidinen und deren Schwefelanalogen*. (Teil 75 s. vorst. Ref.) Über 2,6-Dioxyypyrimidine, deren Prototyp das *Uracil* ist, ist eine Reihe von Arbeiten veröffentlicht, dem Studium der Monoketopyrimidine und den einfachen Pyrimidinverb. ist wenig Aufmerksamkeit gewidmet. — *5-Äthoxyuracil* (IV.) erhält man leicht aus *2-Äthylmercapto-5-äthoxy-6-oxyypyrimidin* (III.). Mit Phosphorhaliden erhält man das Dihalid (V.), bezw. das Mercaptohalid (VI.), welches mit Zinkstaub in A. leicht zu *2-Äthylmercapto-5-äthoxyypyrimidin* (IX.) reduziert wird. Das Dihalid (V.) gibt bei der Reduktion die Monohalogenverb. (VII.), die mit KSH das K-Salz des 2-Thiopyrimidins (XV.) gibt; mit Äthylbromid resultiert das obige *2-Äthylmercapto-5-äthoxyypyrimidin* (IX.), woraus für die Monohalogenverb. (VII.) folgt, daß die Reduktion in der 6-Stellung eingetreten ist. Die B. der Verb. (I.) ist nicht nachgewiesen. Diese Methode des Konstitutionsnachweises ist äußerst einfach. Die Unters. der Pyrimidindihalide soll weiter fortgesetzt werden. — *2-Äthylmercapto-6-chlorpyrimidin* (XIII.) und das entsprechende *4-Methylpyrimidin* (XVI.) sind ebenfalls mit Zinkstaub reduziert; es resultieren die Mercaptopyrimidine (XIV.) u. (XVIII.). Die Mercaptohalide verhalten sich gegen Zinkstaub analog den entsprechenden 2-Anilino- und 2-Methylamino-derivaten (JOHNSON, HEYL, Amer. Chem. Journ. 38. 236; C. 1907. II. 1248 und JOHNSON, MACKENZIE, Amer. Chem. Journ. 42. 355; C. 1910. I. 284). Die Literatur über Reduktionen von Halogenpyrimidinen mit verschiedenen Reduktionsmitteln ist zusammengestellt, eingehend sind die Möglichkeiten zur synthetischen Herst. von 2-Mercaptopyrimidinen, sowie von 2-Keto- und 2-Thiopyrimidinen besprochen. Das bisher unbekannte *2-Oxyypyrimidin* (XVII.) ist durch HCl- oder HBr-Hydrolyse aus *2-Äthylmercaptopyrimidin* (XIV.) erhalten.

Experimenteller Teil. *2-Äthylmercapto-5-äthoxy-6-oxyypyrimidin* (III.) ist nach JOHNSON, MC COLLUM (Journ. of Biol. Chem. 1. 437; C. 1906. II. 889) hergestellt. — Durch Entsulfurieren wird *2,6-Dioxy-5-äthoxyypyrimidin* (IV.) erhalten. F. 275° (unter Zers.). Identisch mit der von JOHNSON, MC COLLUM (l. c.) durch



HCl-Hydrolyse der vorstehenden Verb. (III.) erhaltenen Verb. — 2-Äthylmercapto-5-äthoxy-6-chlorpyrimidin (VI.) ist nach den Angaben von JOHNSON, MC COLLUM (l. c.) hergestellt. — 2,6-Dichlor-5-äthoxy-6-chlorpyrimidin (V.) Resultiert durch Einw. von 140 g  $\text{POCl}_3$  auf 35 g 2,6-Dioxy-5-äthoxy-6-chlorpyrimidin bei 120–130° (3 Stdn.), F. 51° (JOHNSON, GUESDE, Amer. Chem. Journ. 42. 284; C. 1909. II. 1637 geben 41–42° an). Die Verb. ist in W. unl. u. wird durch kochendes W. nicht zers. Mit konz. HCl tritt Hydrolyse ein. — 2-Äthylmercapto-5-äthoxy-6-chlorpyrimidin (VI.). Eine Entschwefelung ist nicht gelungen. Bei der Reduktion von 10 g mit 25 g Zinkstaub in 75 ccm W. + 75 ccm A. durch dreistündiges Kochen resultiert 2-Äthylmercapto-5-äthoxy-6-chlorpyrimidin,  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{ON}_2\text{S} = \text{IX}$ . Aus PAe. dünne, transparente Platten oder Prismen vom F. 31–32°. L. in Ä., Bzl. u. A., unl. in W. Die Verb. ist eine schwache Base, l. in SS., mit Alkali ausfällbar. Das Hydrochlorid erleidet mit W. leicht Hydrolyse. Mol.-Gew. 184, gef. 180, 182. Nach der Extraktion obigen Pyrimidins mit Ä. aus der Reduktionsfl. wird mit Alkali versetzt, wobei ein unl., krystallinischer Nd. resultiert. Aus A. schöne Nadeln vom F. 126–127°. Unl. in Alkali und k. W., l. in A. und h. W. Die Konstitution dieser Verb. ist noch nicht festgestellt. Wird die Reduktion ohne A. vorgenommen, so ist die Ausbeute an 2-Äthylmercapto-5-äthoxy-6-chlorpyrimidin äußerst gering infolge der B. von

Zersetzungsprodd. — *Hydrochlorid*,  $C_8H_{12}ON_2S \cdot HCl$ . Kurze Prismen vom F. 120 bis 121°. — *Platinsalz*,  $(C_8H_{12}ON_2S)_2 \cdot H_2PtCl_6$ . Goldgelbe Prismen vom F. 165—166°. — Eine Entsulfurierung des Pyrimidins (IX.) mit Monochloressigsäure gelingt nicht; auch wird die Verb. durch weitere Zinkstaubbehandlung nicht weiter reduziert. Auch das Erhitzen mit alkoh.  $NH_3$  auf 175—185° führt zu keiner Einw.

*2-Chlor-5-äthoxyypyrimidin*,  $C_8H_{10}ON_2Cl$  = VII. B. durch Reduktion von 20 g 2,6-Dichlor-5-äthoxyypyrimidin (V.) mit 40 g Zinkstaub in 100 cem A. + 100 cem W. Es wird 1½ Stdn. gekocht. L. in Ä., A. und Bzl., sowie in SS., unl. in Alkalien und in W. Aus verd. A. dünne, transparente Platten vom F. 70°. Die Verb. ist geruchlos, in geringer Menge schmeckt die Verb. süß, sie wirkt kühlend auf die Zunge. — Durch Einw. von KSH resultiert *2-Thio-5-äthoxyypyrimidin*,  $C_8H_8ON_2S$  = X. Das Gemisch wird 5 Stdn. gekocht. Aus 20 Tln. Eg. kleine, gelbe Säulen, F. 192—193°. Wl. in A. u. Bzl., unl. in W., Ä. u. HCl. L. in Alkalien, mit SS. ausfällbar. Mit Bleiacetat oder Quecksilberoxyd werden metallische Sulfide gebildet. Aus den essigsauren Laugen wird mit W. eine Verb. von der Zus.  $C_{11}H_{16}O_2N_4S_2$  ausgefällt. Aus verd. A., F. 125°. L. in Alkalien und SS. — Durch Einw. von Äthylbromid auf das K-Salz des 2-Thio-5-äthoxyypyrimidins resultiert *2-Äthylmercapto-5-äthoxyypyrimidin* (IX.), F. 31—32°. — *5-Äthoxyypyrimidin-2-thioglykolsäure*,  $C_8H_{10}O_3N_2S$  = XI. B. durch Kochen von 2-Thio-5-äthoxyypyrimidin mit Chlor-essigsäure. Nadeln aus A., F. 137—138°. L. in Alkalien, unl. in SS. Verss., die S. mit HCl zu hydrolysieren, sind fehlgeschlagen. — *2,5-Diäthoxyypyrimidin*,  $C_8H_{12}O_2N_2$  = VIII. B. durch Einw. von Na-Äthylat auf 2-Chlor-5-äthoxyypyrimidin (VII.). Kp.<sub>24</sub> 142°, schöne, große, transparente Platten vom F. 19°. Eine Platte war 1,375 Zoll lang und 0,125 Zoll dick. Unl. in W. u. Alkalien, l. in konz. SS., Ä., A. u. Bzl. Mit  $CaCl_2$  bildet das Pyrimidin eine Doppelverb. — *Hydrochlorid*,  $C_8H_{12}O_2N_2 \cdot HCl$ . Farblose, leicht hydrolysierbare Nadeln. — *Doppelplatinsalz*,  $(C_8H_{12}O_2N_2)_2 \cdot H_2PtCl_6$ . Goldgelbe Prismen, die unter Zers. bei 176° schmelzen.

*2-Äthylmercaptopyrimidin*,  $C_8H_8N_2S$  = XIV. B. durch Reduktion von *2-Äthylmercapto-6-chlorpyrimidin* (XIII.) (hergestellt nach WHEELER, JOHNSON, Amer. Chem. Journ. 29. 497; C. 1903. I. 1310; WHEELER, BRISTOL, Amer. Chem. Journ. 33. 450; C. 1905. I. 1709) mit Zinkstaub in verd. A. Kp.<sub>30</sub> 115°, unangenehm, stechend riechendes Öl, welches an der Luft stark dunkelt. In SS. l., desgleichen in Ä., A. und Bzl., unl. in W. und Alkalien. Von dem nebenbei gebildeten *Uracil* wird es durch Ätherextraktion getrennt. — *Hydrochlorid*,  $C_8H_8N_2S \cdot HCl$ . Farblose Krystalle vom F. 98—99°, leicht hydrolysierbar. — *Doppelplatinsalz*,  $(C_8H_8N_2S)_2 \cdot H_2PtCl_6$ . Büschel goldgelber Nadeln vom F. 166°. — *2-Oxyypyrimidin*,  $C_8H_8ON_2$  = XVII. B. durch Hydrolyse mit konz. HCl, bezw. HBr, wobei das *Hydrochlorid*,  $C_8H_8ON_2 \cdot HCl$ , F. 203—205°, bezw. das *Hydrobromid*,  $C_8H_8ON_2 \cdot HBr$ , gebildet wird. Das freie Pyrimidin resultiert aus dem Hydrochlorid durch Einw. von Na(OH). Lichtgelbe, amorphe Substanz, die bei 320° nicht schmilzt. Wl. in W., A., Bzl. und Eg., unl. in Ä. u. Lg. Die Verb. besitzt basische u. saure Eigenschaften. — *2-Äthylmercapto-4-methylpyrimidin*,  $C_7H_{10}N_2S$  (XVIII.). B. durch Reduktion von *2-Äthylmercapto-4-methyl-6-chlorpyrimidin* (hergestellt nach JOHNS, Amer. Chem. Journ. 40. 351; C. 1908. II. 1933, vom Kp.<sub>15</sub> 142°) mit Zinkstaub in verd. A. Kp.<sub>18-19</sub> 123—124°. Stechend riechendes Öl. Unl. in Alkali und W., l. in Ä., A. u. Bzl. Die Verb. besitzt basische Eigenschaften. — *Hydrochlorid*,  $C_7H_{10}N_2S \cdot HCl$ . Prismen vom F. 141—142°; leicht hydrolysierbar. — *Doppelplatinsalz*,  $(C_7H_{10}N_2S)_2 \cdot H_2PtCl_6$ . Nadeln, F. 165—166°. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 2151—64. Sept. [5/6.] 1915. New Haven, Conn. Sheffield Chem. Lab. of YALE Univ.) STEINHORST.

Carl Neuberg, *Einiges über Hefeneiweiß*. Als Ausgangsmaterial für die Darst. von *Hefeneiweiß* verwendete Vf. die Trockenhefe von SCHRODER und ein aus der

Unterhefe *K* des Instituts für Gärungsgewerbe hergestelltes Prod. Die Trockenhefe SCHRODER wurde mit W. 12 Stunden bei Zimmertemp. digeriert. Der klar filtrierte Saft wurde bis zur völligen Koagulation des Eiweißes erhitzt. Das Protein wurde mit A. entwässert u. mit A. u. Ä. verrieben; Ausbeute 37,7 g (Eiweiß I). Der Rückstand von macerierter Hefe wurde nochmals mit W. stehengelassen; aus dem Saft konnten weitere 44 g Eiweiß (II) gewonnen werden. Das Eiweiß hat das Aussehen von Casein; es enthält S (Cystin) und P (Hefenucleinsäure) u. zeigt die typischen Proteinreaktionen. Eiweiß I: N = 13,02 (13,28)%; S = 0,92 (0,94)%; P = 0,59 (0,62)%. Eiweiß II: N = 13,39 (13,46)%; S = 0,95 (1,01)%; P = 0,26 (0,30)%. I enthält (auf Grund des P-Gehaltes) 6,2%, II enthält 3% Hefenucleinsäure. — Trockenhefe *K* lieferte bei der analogen Behandlung das Hefeneiweiß III (entsprechend I) mit 13,02, bezw. 13,04% N, 0,77, bezw. 0,85% S und 0,47, bezw. 0,60% P und das Eiweiß IV (entsprechend II) mit 13,46, bezw. 13,55% N, 0,84, bezw. 0,88% S und 0,27, bezw. 0,36% P. Auch die Präparate III u. IV zeigen die typischen Proteinrkk. Das Hefeneiweiß enthält *Alanin* und *Tryptophan*. Die nach E. FISCHER aus dem Eiweiß dargestellten Aminosäureester enthielten den Alaninester (nachgewiesen durch die B. von Acetaldehyd bei der Behandlung mit der RASCHIGSchen Hypochloritlg.), während die Ester höherer aliphatischer und aromatischer Aminosäuren (namentlich Asparaginsäure und Glutaminsäure) nicht vorhanden waren. Zur Darst. des *Tryptophans* wurden 250 g Eiweiß in 2 l W. während 2 Wochen mit Trypsin verdaut; Ausbeute 0,45 g. (Wchschr. f. Brauerei 32. 317—20. 18/9. 1915. Chem. Abt. Kaiser WILHELM-Inst. f. experim. Therapie. Berlin-Dahlem.)

SCHÖNFELD.

Kurt Gerike, *Dampfdruck von Gelatine-Wassergemischen*. (Vgl. Diss., Erlangen 1914.) I. Der Vf. bestimmte den *Dampfdruck von Gelatine-Gemischen in Solform* nach der statischen Methode. Gegenüber den Dampfspannungen an reinem W. finden sich nur sehr geringe Erniedrigungen, die mit steigender Konzentration schwach anzuwachsen scheinen. Ein merklicher Einfluß der Temp. wurde nicht beobachtet. Diese Tatsachen im Zusammenhang mit den in der Nähe des F. auftretenden Schwankungen im Dampfdruck sprechen dafür, daß diese Gemische den Charakter einer mechanischen Aufschwemmung tragen, und daß die kleinen Dampfdruckerniedrigungen durch eine geringe Löslichkeit und die Adsorption der Gelatine hervorgerufen werden. Solange die Gemische fest waren, wuchsen die Dampfdruckerniedrigungen mit Erhöhung der Temp. schwach an. Dies scheint von der Vorgeschichte und einer bei der Wasserabgabe auftretenden Krustenbildung abzuhängen.  $\beta$ -Gelatine verhält sich fast ebenso wie die  $\alpha$ -Modifikation. Hier ist sogar mit steigender Temp. eine geringe Abnahme der Dampfdruckerniedrigungen zu beobachten. Der *Dampfdruck von Salzlösungen* wird durch *Gelatinezusatz* bei KBr erhöht, bei NaCl erniedrigt, während bei LiCl- u.  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Lsgg. Schwankungen bei verschiedenen Temp. auftreten; Vf. nimmt an, daß die Gelatine Salz oder W. „bindet“.

II. Nach der gleichen Methode untersuchte Vf. auch den *Dampfdruck von Gelatine in Gelform*. Da sich hierbei zugleich die Konzentration, die Temp. und die Dampfspannung ändern, die erste aber nicht bestimmt werden konnte, ergab sich aus den erhaltenen Werten nur die Projektion einer räumlichen Kurve auf eine Ebene mit Temp. und Dampfspannung als Achsen. Die Dampfdruckdifferenzen werden mit steigender Temp. größer; dies erklärt sich aus der Zunahme der Konzentration. Weitere Verss. wurden nach einer neuen Methode ausgeführt, bei der durch einen Luftstrom so lange ein vorgelegter Dampfdruck der Substanz zugeführt wird, bis diese den gleichen angenommen hat. Für die Abhängigkeit der Konzentration von dem Dampfdruck bei konstanter Temp. ergaben sich ähnliche Resultate,

wie sie VAN BEMMELEN für Kieselsäure fand. Bei geringen Prozentgehalten ändert sich mit geringen Dampfdruckverringerungen die Konzentration stark. Hierbei findet die Koagulation des Gemisches statt. Von 70% an ist das W. bedeutend stärker gebunden. Ein nochmaliger „Umschlag“, der eine zweite Koagulation kennzeichnet, tritt bei 94% ein. Die letzten Wasserreste sind sehr fest gebunden. Während bei geringen Konzentrationen nur sehr kleine Dampfdruckerniedrigungen gegenüber dem W. auftreten, sind diese bei hohen Konzentrationen groß und wachsen mit der Steigerung des Prozentgehalts. Bei den Messungen über die Abhängigkeit der Konzentration von der Temp. bei konstantem Dampfdruck zeigt die sonst regelmäßig verlaufende Kurve bei 39° und 90% Gelatine einen Umschlag.

Anhang. Vf. untersuchte ferner die *Schnelligkeit der Wasserabgabe und -aufnahme von Gelatine bei vorgelegtem Dampfdruck*. Der größte Teil des W. wird sehr schnell abgegeben und aufgenommen, während die letzten Reste sich nur sehr allmählich verlieren oder gebunden werden. Bei höheren Temp. geht die Trocknung schneller vor sich; ebenso, wenn die Gelatine schon einmal völlig entwässert worden war. Die Ansicht VAN BEMMELENS, wonach die Bindung des W. durch Adsorption zu erklären ist, besitzt mehr Wahrscheinlichkeit als die Hydratauffassung. — Nach v. SCHROEDER entquillt Gelatine, die in fl. W. aufgequollen ist, in gesättigtem Wasserdampf stark; sie verhält sich also gerade umgekehrt wie *Filtrierpapier*. Dieser Unterschied läßt sich auf die verschiedene *Oberflächenbeschaffenheit* zurückführen. Filtrierpapier, das durch Lösen und Ausfällen eine hornartige glasige Struktur erhalten hatte, verhielt sich wie Gelatine. Gelatine zeigte dagegen, wenn sie durch Fließpapier oder eine Bürste eine raube Oberfläche erhalten hatte, eine bedeutend schwächere Entquellung oder sogar eine geringe Aufquellung im Dampfraum. Vf. nimmt an, daß die in den Dampfraum gehängte Substanz zunächst einen inneren Überdruck besitzt, wodurch kleine Wassertröpfchen aus den Wabenöffnungen herausgepreßt werden und bei der Gelatine gewöhnlich in Kugelform an der Oberfläche bleiben, während sie bei Fließpapier durch die raube, faserige Struktur über die ganze Grenzfläche mit muldenartigen Vertiefungen verteilt werden. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 17. 78—104. Sept./Okt. [3/9.] 1915.)

GROSCHUFF.

## Physiologische Chemie.

Edwin L. Newcomb und Manley H. Haynes, *Einige Aschebestimmungen der Digitalis*. Es werden die Aschenwerte von teils selbstgesammelten Digitalisblättern, teils gnter Handelsware mitgeteilt. Die Werte schwanken zwischen 6,61 u. 14,4%. (Amer. Journ. Pharm. 87. 112—13. März 1915. Univ. von Minnesota. College of Pharmacy. Pharmakogn. Abt.)

DÜSTERBEHN.

Edwin L. Newcomb, *Der Aschegehalt einiger nicht offizineller Drogen*. Es wird der Aschegehalt von 20 nicht offizinellen Drogen mitgeteilt. (Amer. Journ. Physiol. 87. 113—15. März 1915. Univ. von Minnesota. College of Pharmacy. Pharmakogn. Abt.)

DÜSTERBEHN.

E. Demoussy, *Über die Ablagerung der Säuren und Zucker in den fleischigen Früchten*. Vf. hat Pflaumen, Aprikosen, Pfirsiche, Trauben, Erdbeeren, Melonen, Kirschen und Tomaten einem steigenden Druck ausgesetzt und den austretenden Saft jeweils auf seinen Säure- und Zuckergehalt hin untersucht. Es zeigte sich, daß diejenigen Zellen, welche sich zuerst entleeren, also die geringste Widerstandsfähigkeit gegen Druck und die größte Durchlässigkeit besitzen, nicht dieselbe Zus. aufweisen, als die, welche die letzten Preßfl. liefern. Bald sind es jedoch die am

wenigsten widerstandsfähigen Zellen, welche die geringsten Mengen an S. und reduzierenden Zuckern und die größte Menge an Saccharose enthalten, bald sind es umgekehrt die widerstandsfähigsten Zellen. Dagegen herrscht in allen Teilen der Früchte der gleiche osmotische Druck. — Diese Art der Ablagerung der gel. Stoffe in den Früchten erklärt die bekannte Tatsache, daß gewisse Früchte, vor allem die Pflaumen und Aprikosen, nach dem Kochen weit saurer schmecken, als in rohem Zustande. Beim Essen einer reifen Frucht zerreißt man nicht sämtliche Zellen, sondern in erster Linie die am wenigsten widerstandsfähigen, welche hier die geringste Menge an S. enthalten, während in den gekochten Früchten die gesamte S. in der ganzen M. gleichmäßig verteilt ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 161. 443—45. [11/10.\* 1915].) DÜSTERBEHN.

J. Wolff und Nadia Rouchelmann, *Über die Eigenschaften eines in den Pflanzen allgemein verbreiteten Chromogens.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 160. 716; C. 1915. II. 473.) Im weiteren Verlauf ihrer Unterss. haben Vff. das Chromogen neuerdings in einer großen Zahl von Pflanzenfamilien nachgewiesen. Außer der l. c. genannten, sehr empfindlichen Rk. mit Laccase + HJ zeigt das Chromogen folgendes Verhalten. Es bräunt sich unter dem Einfluß der Laccase oder der Alkali- u. Erdalkalicarbonate. Erhitzt man das Chromogen mit Resorcin und  $H_2SO_4$  u. macht die stark verd. Reaktionsfl. sodann alkal., so zeigt dieselbe starke Fluorescenz. Andererseits verhindern geringe Mengen von Eichengerbsäure die l. c. erwähnte Rk. mit Laccase und HJ. Ferner verhindert die Ggw. des Chromogens die Oxydation des Guajacols durch die Laccase. Man kann die braunen Farbstoffe, welche sich in verschiedenen Pflanzen, z. B. am zerschnittenen Apfel, bilden, als Oxydationsprod. dieses Chromogens betrachten.

Nach Ansicht von PALLADIN sind die Chromogene in den Pflanzen in Form von Glucosiden vorhanden. Um diese Frage weiter aufzuklären, haben Vff. einige Glucoside, nämlich Populin, Solanin, Arbutin, Amygdalin und Salicin, auf das Verhalten der in ihnen enthaltenen aromatischen Gruppen gegen Laccase + HJ untersucht. Zu diesem Zweck bereiteten Vff. 1%ige Lsgg. des Glucosids in  $\frac{1}{2}$ -n.  $H_2SO_4$ , neutralisierten die Lsgg. nach 48 Stdn. durch  $CaCO_3$  und prüften je 2 cem des Filtrats mit 2 Tropfen einer Glycerinmaceration von *Russula delica*, 0,25 cem Jodkaliumstärkelsg. und 3 Tropfen n. Essigsäure. Eine Rk. wurde in keinem Falle erzielt, während die Extrakte der diese Glucoside enthaltenden Pflanzen unter den gleichen Versuchsbedingungen augenblicklich eine intensive Blaufärbung gaben. Diese Rk. rührt daher von einer besonderen Substanz her und hat mit den genannten Glucosiden nichts zu tun, auch nicht mit dem Hydrochinon, dem Spaltungsprod. des Arbutins. Anscheinend ist das Guajacol die einzige gut definierte aromatische Verb., welche hinsichtlich ihrer Empfindlichkeit gegenüber Laccase + HJ dem Chromogen nahe kommt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 161. 399—401. [27/9. 1915].) DÜSTERBEHN.

Gino Pollacci und Bernardo Oddo, *Einfluß des Pyrrolkerns auf die Bildung des Chlorophylls.* (Vorläufige Mitteilung.) Die Vff. haben versucht, festzustellen, welchen Einfluß ein Pyrrolderivat auf die B. des *Chlorophylls* ausübt. Da hierfür ein wasserlösliches Prod. erforderlich war, wurde das noch nicht bekannte Magnesiumsalz der  $\alpha$ -Pyrrolcarbonsäure dargestellt.  $Mg(OOC \cdot C_4H_4N)_2$ . Krystalle mit 2 Mol.  $H_2O$ . Es wurde zunächst festgestellt, daß Mengen bis zu 0,5% dieses Salzes in einer Lsg. ohne schädlichen Einfluß auf das Wachstum von *Zea Mays* sind. Dann ließen die Vff. Samen dieser Pflanze in absolut eisenfreien Nährsalzlgg. keimen, von denen die eine nur  $Ca(NO_3)_2$ ,  $(NH_4)_2SO_4$ ,  $KNO_3$  u.  $KH_2PO_4$ , die andere außerdem das genannte Magnesiumsalz (0,2681 g = 0,0247 g Mg im Liter)

enthielt, so daß die Magnesiummenge der gewöhnlich für Nährsalzsgg. gebrauchten entsprach. Im ersten Falle enthielten nach 20 Tagen nur die beiden ersten Blätter geringe Chlorophyllmengen, die übrigen waren völlig etioliert; im zweiten Falle zeigte die Pflanze eine wenigstens dreimal so starke Entw. und durchweg Blätter von normaler grüner Farbe. (Gazz. chim. ital. 45. II. 197—200. 18/9. [12/7.] 1915. Pavia. Lab. f. Botanik u. allgem. Chem. d. Univ.) POSNER.

**E. Merck**, *Die Galle und ihre Bestandteile in der Therapie*. Eine ausführliche Zusammenstellung der einschlägigen Literatur. Behandelt werden folgende Abschnitte: 1. Entstehung der Bestandteile der Galle. — 2. Physiologie der Galle. — 3. Pathologie der Galle. — 4. Therapeutische Verwendung der Galle und daraus hergestellter Arzneimittel. — 5. Die Verwendung der Galle und ihrer Bestandteile in der Bakteriologie und zu diagnostischen Zwecken. (MERCK'S Jahresbericht 28. 1—81. Aug. 1915. Darmstadt.) DÜSTERBEHN.

**M. H. P. P. van Haëff**, *Über ein Enzym des Speichels, welches aus dem Rettig Schwefelwasserstoff abspaltet. Ein Beitrag zur Kenntnis der Angewöhnung der Enzyme*. Die Ergebnisse der vom Vf. angestellten Verss. lassen sich wie folgt zusammenfassen. Bei der Absonderung des fraglichen Enzyms tritt eine Gewöhnung an das chemische Reizmittel ein. Dieses Enzym ist nicht identisch mit dem Ptyalin. Reines Allylsenföl zeigt im Gemisch mit Speichel nicht die gleiche Wrkg. wie Rettig u. Radieschen. (Archives néerland. sc. exact. et nat. [3] B. 2. 377—84.) DÜSTERB.

**E. Aubel und H. Colin**, *Reaktion der Umgebung und Filtration der Toxine*. Bekanntlich ist die Filtration der Enzyme abhängig von der Rk. der Fl.; die bei alkal. Rk. filtrierte Enzymsgg. sind weit wirksamer, als die bei neutraler oder saurer Rk. filtrierte. Das gleiche gilt, wie die mit Diphtherietoxin und Dysenterieendotoxin angestellten Verss. ergeben haben, auch von den Toxinen. Die Filtration der Toxine ist abhängig von der Rk. der Umgebung. Die bei alkal. Rk. gewonnenen Extrakte sind weit wirksamer, als die bei neutraler oder saurer Rk. bereiteten. Die Toxinarmut der Fll. der sauren Kulturen rührt z. T. von der Filtrationsschwierigkeit bei saurer Rk. her. — Abgesehen von einer tiefgehenden Wrkg. auf die Physiologie der Mikroben und insbesondere auf die Erzeugung der Toxine, hemmt oder begünstigt demnach die Rk. die Filtration der Toxine durch die Mikrobenleiber. (C. r. d. l'Acad. des sciences 161. 506—8. [26/10.\* 1915.]) DÜSTERBEHN.

**A. Raphael und V. Frasey**, *Das Toxin und das entsprechende Antitoxin des Vibrio septicus*. Der Vibrio septicus kann innerhalb 24 Std. ein sehr wirksames Toxin liefern. Dasselbe läßt sich in einigen Minuten am Kaninchen einstellen. Die Immunisierung des Pferdes gegen dieses Gift erfolgt rasch und ohne Gefahr. Das so gewonnene Serum wirkte bei den Versuchstieren in zweierlei Richtung; es schützte sie sowohl gegen das Toxin, als auch gegen eine Infektion durch den Vibrio septicus und ebenso gegen eine solche durch das Bacterium Chauvoei. (C. r. d. l'Acad. des sciences 161. 361—64. [20/9.\* 1915.]) DÜSTERBEHN.

**C. F. Langworthy und Caroline L. Hunt**, *Die Verwendung von Mais, Kaffernkorn und Erbsen im Hause*. Vff. besprechen zusammenfassend den Nährwert von Mais (Indian corn), Kaffernkorn (Kafir corn) u. Erbsen (cowpeas, vgl. U. S. Dept. Agr., Bur. Plant Indus. Circ. 124 und U. S. Dept. Agr., Office Expt. Stas. Bul. 187) u. die verschiedenen Zubereitungsarten zum Genusse. (U. S. Dept. Agr. Farmers Bulletin 559. 16/10. 1913. Sep. v. Vf. 15/10. 1915. 12 S.) RÜHLE.

C. F. Langworthy und Caroline L. Hunt, *Maismehl als Nahrungsmittel und die Arten seiner Verwendung als solches*. Vf. erörtern den Wert des Mais als Nahrungsmittel und seine ihn von den Zerealien unterscheidenden Eigenschaften, die besondere Zubereitungsarten erfordern. Insbesondere wird gezeigt, wie Abwechslung in der Zubereitung erreicht werden kann und zu dem Zwecke die Herst. verschiedener Gerichte aus Maismehl allein und unter Zuhilfenahme anderer Nahrungsmittel besprochen. Eingehender wird auch die Gewinnung des Maismehls und dessen Verarbeitung zu Brot erörtert. (U. S. Dept. Agr. Farmers Bulletin 565. 22/1. 1914. Sep. v. Vf. 15/10. 1915. 24 S.) RÜHLE.

Theodore Le Boutillier, *Dextrinisiertes Malz in der Kinderernährung*. Nach Ansicht des Vfs. leistet *Malzzucker* bei der Ernährung von Kindern, welche Milch- und Rohrzucker nicht zu assimilieren oder völlig zu verdauen vermögen, oder an Durchfall leiden, gute Dienste. (Amer. Journ. Pharm. 87. 162—63. April 1915.) DÜSTERBEHN.

A. N. Richards und O. H. Plant, *Harnbildung durch die durchströmte Niere: Vorläufige Versuche über die Wirkung des Kaffeins*. Wenn der Blutstrom auf 28—30 cem in 1 Minute ansteigt, fließt Fl. aus dem Ureter, in der Zus. der vor Beginn der Durchströmung abgeschiedenen entsprechend. Ihre Menge bleibt verhältnismäßig konstant, solange der Blutstrom es ist. Kaffein veranlaßt dann Diurese auch bei konstantem Blutstrom; dessen Vermehrung beim intakten Tier infolge Wrkg. des Kaffeins auf die Nierengefäße ist daher kein wesentlicher Faktor der Kaffeindiurese. — Ob 0,9%ige NaCl-Lsg. bei konstantem Blutstrom Diurese verursachen kann, blieb zweifelhaft; die gleiche Menge NaCl in 5%ig. Lsg. wirkte diuretisch. — *Phlorrhizin* verursachte bei der durchströmten Niere sowohl Diurese als Glucosurie. (J. Pharm. Therap. 7. 485—509. Nov. [13/8.] 1915. Univ. von Pennsylvania. Lab. f. Pharmakol.) SPIEGEL.

Ugo Lombroso und Camillo Artom, *Über die Bildung von Kohlenhydraten aus Aminosäuren in der isolierten Leber*. Bei der Durchblutung der isolierten Hundeleber mit verd. Blut (ca. 400 cem) nimmt das Leberglykogen innerhalb einer Std. um 20—30% ab. Ein Teil dieses Glykogens findet sich als Glucose in der Durchblutungsflüssigkeit, der größere Teil jedoch wird weiter abgebaut. Erfolgt die Durchströmung der Leber mit RINGERScher Lsg. (400—500 cem), so ist die Abnahme des Leberglykogens nicht so bedeutend, wie bei der Durchströmung mit Blut. Der größere Teil des mobilisierten Glykogens läßt sich als Glucose in der Zirkulationsflüssigkeit nachweisen; fügt man zur RINGERSchen Lsg. noch Glucose (2 g), so wird ein größeres Quantum des mobilisierten Glykogens verbrannt. Wird eine glykogenarme Leber mit verd. Blut von Aminosäuren (1,5—3 g Asparagin, Leucin, Alanin, Glykokoll) durchspült, so läßt sich in einzelnen Fällen eine geringe Zunahme der Kohlenhydrate der Leber konstatieren. In anderen Fällen zeigt sich eine Zunahme der Kohlenhydrate im Blut, ohne daß das Leberglykogen sich vermindert. Bei der Durchströmung der Leber mit in RINGERScher Lsg. gelösten Aminosäuren ließ sich nie eine entsprechende Vermehrung der Kohlenhydrate der Leber oder der Perfusionsflüssigkeit feststellen. Diese Befunde berechtigen zu der Annahme, daß die mit Blut durchströmte isolierte Leber imstande ist, zuge setzte Aminosäuren in Kohlenhydrate zu verwandeln. Bei der Durchströmung mit RINGERScher Fl. findet diese Umwandlung scheinbar nicht statt, doch ist dabei in Erwägung zu ziehen, daß eine allfällige B. von Kohlenhydraten, infolge des Vermögens der Leber, Zucker zu verbrennen, verdeckt werden kann. (Arch. d. Pharmacol. sperim. 20. 211—24. 1/9. 1915. Rom. Physiol. Lab. d. Univ.) GUGGENHEIM.

**Henry G. Barbour und Nat H. Copenhaver**, *Das Verhalten des überlebenden Uterus auf Morphin und Scopolamin*. Am überlebenden Uterus, trächtig oder nicht trächtig, von Meerschweinchen u. Katze wurde durch Morphin in Konzentrationen von 0,05—0,1%, zuweilen auch bis 0,002% herab, durch Scopolamin in Konzentrationen von 0,005—0,06%, zuweilen bis 0,001%, eine Tonussteigerung hervorgerufen. Die von KEHRER beschriebene Hemmwrkg. durch große Mengen konnte in keinem Falle beobachtet werden, sehr hohe Konzentrationen haben die Tendenz zur Erzeugung eines tetanischen Zustandes. Weder synergetische, noch antagonistische Wrkg. beider Substanzen ließ sich bei dieser direkten Einw. auf den Uterus feststellen. (J. Pharm. Therap. 7. 529—39. Nov. [3/8.] 1915. School of Medicine d. YALE-Univ. Pharmakol. Abteil.) SPIEGEL.

**Henry Gray Barbour**, *Morphin- und Scopolaminwirkung auf den intakten Uterus*. Ein geeignetes Verf. zum Studium der Wrkg. auf den intakten Uterus fand sich durch Aufhängung des Organs in einem mit der Bauchhöhle zusammenhängenden Glaszylinder, in dem warmes Öl durch die Bewegungen des Zwerchfells in gelinder Bewegung gehalten wird. — Bei enthirnten Katzen rufen weder Morphin, noch Scopolamin wesentliche Änderungen in der Tätigkeit des trächtigen oder nicht trächtigen Organs hervor, wenn auch häufig eine zeitweilige Tonussteigerung, wie beim isolierten Uterus (vgl. vorst. Ref.), beobachtet wird. Morphin kann indirekt eine Erschlaffung des Uterus hervorbringen, wenn es zu einer deutlichen Herabsetzung des Kreislaufs führt. — Bei Kaninchen unter Paraldehydnarkose steigert Morphin zu 0,02 g den Tonus; aufwärts von je 0,02 g besitzen Morphin u. Scopolamin zusammen geringe oder gar keine Wrkg. auf den Uterus, die Hinderung seiner Aktivität durch große Gaben dieser Mittel ist daher nicht direkter Einw. auf das Organ, sondern wahrscheinlich ausschließlich ihrer Hirnwrkg. zuzuschreiben. (J. Pharm. Therap. 7. 547—55. Nov. [3/8.] 1915. School of Medicine d. YALE-Univ. Pharmakol. Abteil.) SPIEGEL.

**Luciano Pignorini**, *Die Aminosäuren und die Bildung der Seide in den Larven von Bombyx Mori. Betrachtungen und Versuche mit Aminoessigsäure*. Zum Studium des Einflusses von Aminosäuren auf den Stoffwechsel von Seidenraupen wurden gleiche Mengen von Raupen 1. wie gewöhnlich mit trockenen Blättern, 2. mit W. genetzten, 3. mit 2,5%ig. Glykokollg. und 4. mit 11,4%ig. Rohrzuckerlsg. bespritzten Blättern ernährt. Die Puppen der 2. Serie erreichten das größte Gesamtgewicht (W. + Trockensubstanz), dann folgten die der 3., der 1. und 4. Serie. Das Trockengewicht war am erheblichsten in der 4. Serie, welcher in abnehmender Folge die der 1., der 2. und 3. Serie folgten. Die Zus. der Trockensubstanz der verschiedenen Serien ist verschieden; am N-reichsten erwies sich Serie 3, ihr folgen 1, 2 und in beträchtlicher Distanz Serie 4. Auch die einzelnen Individuen der verschiedenen Serien zeigen diese Unterschiede im N-Gehalt. Die erheblichen Differenzen im N-Gehalt, wie auch im Gewicht der Trockensubstanz sind auf die verschiedene Ernährung zurückzuführen, auf den Einfluß des Glykokolls in Serie 3, des Rohrzuckers in Serie 4.

Die Trockensubstanz verteilt sich in den 4 Serien verschieden auf Seidensubstanz und Puppe. Die größte Menge Seide wird von Serie 2 geliefert, am wenigsten von 4. Am meisten N enthält die Trockensubstanz der Puppen von 1, dann folgt 3, 2 und 4. Am meisten N enthält die Seide von 3, nahezu gleichviel die von 4, die übrigen erheblich weniger. Die verschiedenartige Verteilung des N zwischen Puppen- und Seidensubstanz deutet darauf hin, daß N-freie Nahrung in der Puppensubstanz N-haltige ersetzen kann, welche letztere dann zur Synthese von Seide verwendet wird. Der Fibroingehalt ist am größten in Serie 3, dann

folgen 4, 2 und 1. Auch das Gewicht und die Länge der haspelbaren Seide ist in Serie 3 größer als in den übrigen. Sämtliche Befunde sprechen daher dafür, daß das in Serie 3 verabreichte *Glykokoll* resorbiert und assimiliert wurde. — Bei Verss., Raupen auf Blättern, welche mit konzentrierteren Glykokollsgg. behandelt waren, zu züchten, zeigten sich erhebliche toxische Wrkgg., welche den Tod der Raupen zur Folge hatten. Diese Wrkgg. werden auf Abbauprodukte des Glykokolls, speziell  $\text{NH}_3$ , zurückgeführt. Indem so im Glykokoll eine Möglichkeit zur B. toxischer Prod. nachgewiesen ist, rechtfertigt sich die Hypothese, daß die B. der Seide aus den Aminosäuren in erster Linie eine Schutzmaßnahme der Raupe darstellt, um die freien Aminosäuren aus dem Organismus zu entfernen. (Arch. d. Farmacol. sperim. 20. 225—40. 1/9. 241—58. 15/9. 1915. Padua. Kgl. Station f. Seidenbau.) GUGGENHEIM.

**Henry G. Barbour und Edward M. Frankel**, *Die Wirkung von Phenyläthylamin auf das Herz*. Bei Verss. mit  $\beta$ -Phenyläthylamin,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$ , bezüglich Einw. auf Kreislauf u. Uterustätigkeit wurde der Eindruck gewonnen, daß die Veränderungen des Blutdrucks durch diese Substanz grobenteils auf Herzwrkg. beruhten. Deshalb wurden Verss. angestellt am durchströmten Froschherzen, am überlebenden isolierten Herzen des Kaninchens u. am Herzen der lebenden Katze. Die Ergebnisse führen zu dem Schluß, daß Phenyläthylamin ein Gift für den Herzmuskel ist, das ihn in kleinen Mengen anregt, in großen lähmt. In allen Dosierungen scheint es die Verengung der Kranzgefäße anzuregen, nach großen folgt dieser Wrk. eine Erschlaffung. (Journ. Pharm. Therap. 7. 511—27. Nov. [3/8.] 1915. School of Medicine d. YALE-Univ. Pharmakol. Abteil.) SPIEGEL.

**Bertram H. Waters**, *Experimentaluntersuchung eines neuen Heilmittels und seiner Wirkungen bei der Lungentuberkulose*. Das fragliche Heilmittel ist das vom Vf. *Oxypinen* genannte Einwirkungsprod. von trockner, ozonisierter Luft auf Pinendampf. Aus den bisherigen Erfahrungen mit diesem Mittel läßt sich folgern, daß das Oxypinen die wertvollen Eigenschaften des rektifizierten, gereinigten Terpentins besitzt, ohne dessen unerwünschte Reizerscheinungen zu zeigen. Das Oxypinen zeigt in vitro ausgesprochene keimtötende Wrkgg. auf *M. pyogenes aureus*, *B. anthracis*, *B. typhosus*, *B. coli cummunis* und *B. subtilis*, ebenso auf den Tuberkelbacillus im Sputum. Beim Inhalieren ruft das Oxypinen keine Reizung der Atemwege, keine Stirnkopfschmerzen und keine Nierenreizung hervor, ganz im Gegensatz zum Terpentinöl und Pinen. Das Oxypinen ist ein wertvolles Expectorans und wirkt als mildes Diureticum ohne Nierenreizung. Es regt den Appetit und die Verdauung an. Bei der Behandlung der Lungentuberkulose leistet das Oxypinen gute Dienste, nicht so sehr wegen seiner begrenzten baktericiden Wrkg. auf den Tuberkelbacillus, als wegen seiner Wrkg. auf die die Krankheit begleitenden Mikroorganismen u. wegen seiner blutbildenden Kraft. Bei subakuten u. chronischen Erkrankungen der Atmungsorgane ist das Oxypinen als mildes Anregungsmittel der Schleimhäute angezeigt. In Berührung mit einer infizierten Oberfläche gebracht, hemmt Oxypinen das Wachstum gewisser pathogener Mikroorganismen und befördert die Zerstörung derselben durch Phagocytose. (Amer. Journ. Pharm. 87. 163—83. April 1915. New York.) DÜSTERBEHN.

**H. T. Deelman**, *Der Ursprung der Veratrinkurve*. Die nach der Vergiftung eines Muskels mit Veratrin auftretenden Erscheinungen sind die folgenden. Der erste Reiz des Nerven oder Muskels infolge des normalen Induktionsschlages tritt rasch ein, während die zweite Verkürzung des Muskels langsam verläuft und etwa 20 bis 30 mal länger dauert, als die erste Kontraktion. Die große Verschiedenheit

der bisher beobachteten Veratrinkurven veranlaßte den Vf., den Einfluß der angewandten Veratrinmenge auf die Kurve des mit dieser Substanz vergifteten Muskels eingehend zu studieren. Als Objekt diente der Gastrocnemius des grünen Frosches. Verwendet wurden sehr geringe, das Maximum der sekundären Kontraktion aber auslösende Veratrinmengen. Die Ergebnisse waren folgende. — Man kann häufig während der ganzen Dauer der Vergiftung die Unabhängigkeit des ersten Reizes und der zweiten Kontraktion des Muskels beobachten. Die durch das Veratrin verursachte zweite Kontraktion wächst mit zunehmender Vergiftung. In der Zeit der zunehmenden Vergiftung geht der ansteigende Teil der Linie der zweiten Kontraktion, wenn man sie nach ihrem Anfang hin verlängert, stets durch den Beginn der Kurve des ersten Reizes hindurch. — Im Anschluß hieran bespricht Vf. die neueren Theorien der Muskelkontraktion. Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit sprechen zugunsten der dualistischen Theorie von der doppelten Kontraktion der gestreiften Muskeln. (Archives néerland. sc. exact. et nat. [3] B. 2. 362—70. Amsterdam. Physiolog. Lab. d. Univ.)

DÜSTERBEHN.

**E. Merck, Papaverin.** Nach einer kurzen Einleitung über die Chemie des Papaverins berichtet Vf. eingehend über die Pharmakologie des Alkaloids und seine Verwendung in der Therapie. (E. MERCK'S Jahresbericht 28. 82—103. Aug. 1915. Darmstadt.)

DÜSTERBEHN.

**Hugh Mc Guigan und E. L. Ross, Die Ähnlichkeit und der Synergismus der Morphin- und Strychninwirkung.** Während geeignete Mengen von Morphin bei Fröschen tetanische Zuckungen hervorrufen, wie Strychnin, verhalten sich Säugetiere in dieser Beziehung sehr verschieden, was man durch verschiedene Hypothesen zu erklären suchte. Es ergab sich, daß Morphin, einige Zeit vor Strychnin gegeben, das Auftreten des Tetanus bei diesen beschleunigt, und zwar um so mehr, je längere Zeit zwischen der Injektion beider Substanzen verstrichen war. Dies weist darauf hin, daß nicht Morphin selbst tetanisierend wirkt, sondern ein im Tierkörper entstehendes Oxydationsprod. In Übereinstimmung damit konnte auch bei Säugetieren (Hunden u. Katzen) durch intraspinale Injektion passender Mengen Morphin Tetanus nach einer gewissen Latenzperiode hervorgerufen werden, schneller, auch bei Fröschen, durch Morphin, das durch Behandlung mit  $\text{HNO}_3$  bei gewöhnlicher Temp. bis zu einem gewissen Grade oxydiert war, seine sedative Wrkg. dabei verloren hatte. *Codein*, das anscheinend im Körper der genannten Säugetiere nicht oxydiert wird, ruft bei ihnen keinen Tetanus hervor, wohl aber, wenn es zuvor in gleicher Weise künstlich oxydiert wurde; das gleiche gilt für *Apomorphin* und *Apocodein*. Wird das oxydierte Morphin anders, als direkt in die Cerebrosinalflüssigkeit, injiziert, so ruft es keine Krämpfe hervor; diese Fähigkeit läßt auch bei stärkerer Behandlung mit  $\text{HNO}_3$  wieder nach. Daraus ist zu schließen, daß die strychninartige Wrkg. des Morphins einem Oxydationsprod. zuzuschreiben ist, das im Organismus gebildet, aber auch wieder zerstört wird. Unterschiede im Umfang der Oxydation erklären die verschiedenartige Wrkg. bei verschiedenen Tierarten. (Journ. Pharm. Therap. 7. 385—405. November. [21/6.] 1915. Northwestern University Medical School. Abt. f. Pharmakologie.)

SPIEGEL.

**Maurice I. Smith, Der Synergismus von Morphin und den Scopolaminen.** Es wurden *i*-Scopolamin (Atroscin) und *l*-Scopolamin in ihrer Wirksamkeit bei Kombination mit Morphin verglichen. Beide zeigten Synergismus mit diesem beim Frosch, sowohl in kombinierten subletalen, als in kombinierten letalen Dosen, und auch gegenüber dem isolierten Froschherzen, ferner bei der Maus, wahrscheinlich

durch kombinierte Wrkg. auf das Atmungszentrum. Hier nimmt die Giftigkeit der Kombination mit der verhältnismäßigen Zunahme des Scopolamingehaltes zu, und dabei zeigt sich die l-Base giftiger, als die i-Base, während sie sich sonst dem Morphin gegenüber gleich verhalten. (Journ. Pharm. Therap. 7. 407—21. Novbr. [19/7.] 1915. Univ. von Michigan. Pharmakol. Lab.) SPIEGEL.

**M. Kuroda**, *Über die Wirkung von Cocain*. Um zu entscheiden, ob Cocain bei lokaler Anwendung auf das Auge, wie angenommen wurde, durch Reizung des cervicalen Sympathicus wirkt, wurde ein eingehender Vergleich von Lokalwrkgg. des Cocains u. des typischen sympathicomimetischen Agens, des Adrenalins, gegenüber den verschiedensten Arten ungestreifter Muskeln vorgenommen. Dabei ergaben sich neben gelegentlicher Übereinstimmung recht bedeutende Unterschiede. Unter allen Umständen, wie auch der Einfluß des Sympathicus sei, vermehrt Cocain zunächst die Aktivität des ungestreiften Muskels u. setzt sie dann erst herab; nur ist zuweilen die erste Phase nicht merkbar. Es wird gefolgert, daß die Erweiterung der Pupille unter Cocain von einer direkten Wrkg. auf den Irismuskel ausgeht und nicht von einer Erregung der Enden des Sympathicus. Die beschriebene Wrkg. des Cocains auf den Muskel entspricht der auf andere Formen der lebenden Materie mit Einschluß der Empfindungsorgane bei direkter Einw. auf diese. (Journ. Pharm. Therap. 7. 423—39. Novbr. [14/7.] 1915. London. University College. Pharmakol. Lab.) SPIEGEL.

**J. H. Means und L. H. Newburgh**, *Die Wirkung von Kaffein auf die Blutströmung bei normalen Menschen*. Bei zwei Personen wurde im Ruhezustand oder, wenn die Zufuhr von venösem Blute nicht „adäquat“ war, durch Kaffein ein Einfluß geübt; die gesamte Blutströmung nahm zu ohne entsprechende Zunahme der  $O_2$ -Absorption, so daß der Koeffizient der Ausnutzung des  $O_2$ -Gehaltes im Blute sank. Die Pulszahl war unverändert, demgemäß die systolische Ergiebigkeit größer. — Bei der einen Versuchsperson wurde Kaffein auch während der körperlichen Arbeit, die für sich Vermehrung des Blutstroms, der  $O_2$ -Absorption und der Lungenventilation bedingte, angewendet. Hier übte es wahrscheinlich keinen Einfluß, außer vielleicht einer Steigerung der Pulszahl und demgemäß geringer Verminderung der systolischen Ergiebigkeit. — Als Ursache der Wrkg. im ersten Falle wird eine Vermehrung des Venenzustromes durch Wrkg. auf irgend einen Mechanismus außerhalb des Herzens angenommen. (Journ. Pharm. Therap. 7. 449—65. Nov. [9/8.] 1915. Ärztlicher Dienst des Massachusetts General Hospital.) SPIEGEL.

**Henry G. Barbour und Simon B. Kleiner**, *Die Wirkung von Kaffein und von Epinephrin auf den Vagusnerven*. Beide Substanzen vermindern bei Durchströmung des Froschherzens deutlich das Ansprechen auf faradische Vagusreizung. Die geringste hierfür notwendige Konzentration liegt für Kaffein bei 0,02 u. 0,05%, für Epinephrin zwischen 0,0005 und 0,001%. Nach jenem findet vollständigere Wiederherstellung der Empfindlichkeit statt, als nach diesem. Nur die Wrkg. des Epinephrins scheint eine wirkliche Lähmung des Vagus zu sein, während die des Kaffeins zu einem gewissen Teile auf vermehrter Erregbarkeit des Herzmuskels beruhen dürfte. (Journ. Pharm. Therap. 7. 541—45. Nov. [3/8.] 1915. School of Medicine der YALE-Univ. Pharmakolog. Abteil.) SPIEGEL.

## Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

**J. Rühle**, *Liebesgaben im Handel mit Nahrungs- und Genußmitteln*. Zusammenfassende Besprechung von auf diesem Gebiete beobachteten Mißständen und von

Maßregeln, diesen zu begegnen. (Ztschr. f. angew. Ch. 28. 449—52. 16/11. [25/10.] 1915. Stettin.) RÜHLE.

F. Reiß, *Über gesalzene Handelsmilch*. Milch aus großen Kühlbehältern, in denen als Kühlfüssigkeit durch CO<sub>2</sub> gekühlte Viehsalzlsg. kreiste, enthielt 1,23% NaCl (natürlicher NaCl-Gehalt der Milch 0,156%), das infolge Undichtigkeit der Kühlkörper in die Milch gelangt war. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 30. 333—34. 1/11. [9/2.] 1915. Charlottenburg. Chem. Unters.-Stelle f. Milchhandel u. Industrie.) RÜHLE.

M. Schreyer, *Der Einfluß verschiedener organischer Säuren auf die Labgerinnung der Milch*. Bei Herst. eines guten Labes muß man die Entw. der langstäbchenförmigen Milchsäurebakterien zu fördern u. die der Colibakterien (Blähungs-erreger) zu unterdrücken suchen; erstere können sich auch in stark sauren Nährslsg. entwickeln in denen letztere zugrunde gehen. Hierauf beruht die Anwendung des „Kasols“ Steineggers, das ein Gemenge verschiedener organischer SS. unbekannter Art und Menge ist. Nach in der Landeskäsereischule in Doren angestellten Verss. wirkt eine einzelne S. ungünstig auf die Beschaffenheit des Käse- teiges, während nach Verss. des Vfs. Säuregemenge von sehr guter Einw. sind. Die mit Essig-, Propion-, Valerian-, Ameisen-, Milch-, Citronen-, Äpfel-, Wein- u. Oxalsäure angestellten Verss. des Vfs. lassen den Schluß zu, daß sich zur Sicherung des Käsebetriebes der Zusatz eines Gemenges von Essigsäure, verd. Milch- und Propionsäure und von wenig Citronensäure zum Lab überall dort empfehlen wird, wo Blähungs- und Fäulnisvorgänge im Lab und fadenziehende Bakterien zu bekämpfen sind. (Österr. M.-Ztg.; Milchwirtschaftl. Zentralblatt 44. 330—32. 1/11. 1915.) RÜHLE.

Costantino Gorini, *Studien über die rationelle Herstellung der Käse*. Zusammenfassender Bericht über das Jahr 1912/13. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 44. 337—41. 15/11. 1915. Mailand.) RÜHLE.

J. Stern, *Moste des Jahres 1914 aus den Weinbaugebieten der Nahe und des Glans, des Rheintales unterhalb des Rheingaus, des Rheingaus, der Lahn, des Rheins und des Mains*. Es wurden 233 Weißmoste und 8 Rotmoste untersucht, die aus dem Bezirke des Amtes (Kreise Kreuznach, Meisenheim und St. Goar) u. aus dem Regierungsbezirk Wiesbaden stammten. Es wurden gefunden:

bei Rotmosten:	im Amtsbezirk	im Reg.-Bez. Wiesbaden
höchstes Mostgewicht . .	86° mit 11,02 <sup>0</sup> / <sub>100</sub> S.	90° mit 11,25 <sup>0</sup> / <sub>100</sub> S.
bei Weißmosten:		
höchstes Mostgewicht . .	83° mit 11,70 <sup>0</sup> / <sub>100</sub> S.	95° mit 11,32 <sup>0</sup> / <sub>100</sub> S.
niedrigstes Mostgewicht . .	43° mit 13,35 <sup>0</sup> / <sub>100</sub> S.	52,1° mit 12,00 <sup>0</sup> / <sub>100</sub> S.
höchster Säuregehalt . .	21,56 <sup>0</sup> / <sub>100</sub> S. mit 50,5°	15,6 <sup>0</sup> / <sub>100</sub> S. mit 70°
niedrigster Säuregehalt . .	9,07 <sup>0</sup> / <sub>100</sub> S. mit 48,8°	8,47 <sup>0</sup> / <sub>100</sub> S. mit 73°

Die 1914er Weinernte war im Bezirke des Amtes eine gänzliche Fehlernte. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 30. 334—36. 1/11. [11/9.] 1915. Kreuznach. Öffentl. Nahrungsm.-Unters.-Amt d. Kreises Kreuznach.) RÜHLE.

## Pharmazeutische Chemie.

George M. Beringer jr., *Ein Vergleich des Wertes verschiedener Mittel zum Aromatisieren der Lebertranemulsion*. Von den untersuchten äth. Ölen und Riech-

stoffen verdecken Coriander-, Geranium-, Anis- u. Cardamomöl, die 3 ersteren im Verhältnis von 4, das letztere im Verhältnis von 2 : 1000, den Geruch und Geschmack des Lebertrans vollkommen. Weniger vollständig wird dies erreicht mit Bittermandel-, Nelken- u. Pimentaöl (4 : 1000), sowie vom Vanillin 1 : 1000. (Amer. Journ. Pharm. 87. 115—16. März 1915.) DÜSTERBEHN.

**C. Mannich, Antibetin.** — *Eudulsan*. Zwei Mittel gegen Diabetes. Das erstere, 20 Tabletten für 5 Mark, wird von RADLAUERS Kronenapotheke, Berlin, das letztere, 100 Tabletten für 3,25 Mark, von Apotheker Dr. A. UECKER, G. m. b. H., Schniebinchen, in den Handel gebracht. Die Antibetintabletten enthalten pro Tablette mindestens 0,05 g Santonin, 0,2 g Magnesiumsuperoxyd, 0,15 g einer unlöslichen, proteinreichen Substanz, Milchzucker und Fett. Das Eudulsan besteht vermutlich aus einem Pflanzenextrakt, das mit 30% anorganischen Bestandteilen, insbesondere Magnesiumsilicat, versetzt ist. Als weiterer Bestandteil kommt wahrscheinlich Lecithin oder ein anderes Phosphatid in Betracht. Ein sicheres Urteil über die Zus. des Mittels läßt sich jedoch aus dem Untersuchungsergebnis nicht herleiten. Vor allem war es unmöglich, eine Substanz aufzufinden, die mit der behaupteten Heilwrkg. in Zusammenhang gebracht werden könnte. (Apoth.-Ztg. 30. 535—36. 22/9. 569. 9/10. 1915. Göttingen. Pharm. Lab. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

**C. Mannich und B. Kather, Akkers Abtei-Sirup.** Das von L. J. AKKER, Rotterdam, vertriebene Mittel gegen Asthma etc. besteht aus einem 44% Zucker enthaltenden, mit 0,2% Salicylsäure haltbar gemachten Sirup, dem 0,1%  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , sowie geringe Mengen aromatischer Stoffe, insbesondere Anethol, zugesetzt worden sind. (Apoth.-Ztg. 30. 583—84. 16/10. 1915. Göttingen. Pharm. Lab. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

**C. Mannich und Marg. Walter, Medufentabletten.** Diese gegen Kopfschmerzen, Erkältungszuständen etc. empfohlenen Tabletten enthalten neben kleinen Mengen von Mineralbestandteilen, Stärke u. Milchzucker je 0,1 g Pyramidon. (Apoth.-Ztg. 30. 595. 23/10. 1915. Göttingen. Pharm. Lab. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

**D. Schenk, Prüfung und Wertbestimmung von Tanninalbuminaten.** Vf. berichtet über die in Gemeinschaft mit LIERE ausgeführte Unters. von einer Probe Originaltannalbin u. 6 Proben Tannalbinersatz verschiedener Herkunft, von denen eine aus Bluteiweiß dargestellt war. Das Originaltannalbin enthielt 7,80—7,84% W., 0,42—0,44% Asche, die 5 Proben Tannalbinersatz aus Hühnereiweiß enthielten 4,75—10,91% W., 0,45—2,82% Asche, der aus Bluteiweiß hergestellte Tannalbinersatz 8,27—8,44% W. und 1,76—1,84% Asche. Der Verdauungsrückstand aus 2 g Substanz betrug beim Originaltannalbin 1,0112—1,0186 g, bei den 5 aus Hühnereiweiß hergestellten Ersatzpräparaten 1,0822—1,7194 g, bei dem aus Bluteiweiß hergestellten Ersatzpräparat 0,3232—0,3268 g. Der Eiweißgehalt des Originaltannalbins betrug lufttrocken 45,86, bei 100° 49,75%, der 5 aus Hühnereiweiß hergestellten Ersatzpräparate 39,27—64,80, bezw. 44,06—68,06%, des aus Bluteiweiß hergestellten Ersatzpräparates 59,32, bezw. 64,73%. Die Forderung des D. A. B., wonach der Aschegehalt 0,2% nicht übersteigen darf, ist abzuändern. Auch empfiehlt es sich, eine Höchstgrenze beim Verdauungsrückstand einzuführen. (Apoth.-Ztg. 30. 577—78. 13/10. 1915. Saarbrücken.) DÜSTERBEHN.

## Agrikulturrehemie.

**W. O. Gloyer, Ascochyta Clematidina, die Ursache der Stammfäule und des Blattbrandes von Clematis.** Es wird der Verlauf der Krankheit, der Pilz, sein Ver-

halten beim Impfen auf Clematis und bei Anwendung von Schutzmitteln beschrieben. Als ein solches hat sich ein Gemisch von 1 Pfund Seife und 6 Pfund Schwefel in 15 Gallonen W., beim Aufspritzen auf die befallenen Pflanzen, erwiesen. (Journal of Agricultural Research 4. 331—42. 15/7. 1915. Geneva, N. Y. New York Agric. Exp. Stat.) RÜHLE.

F. d'Hérelle, *Über das biologische Verfahren zur Vernichtung der Heuschrecken*. Vf. hat vor einiger Zeit ein biologisches Verf. zur Vernichtung der Heuschrecken ausgearbeitet, welches auf der Verbreitung einer durch den *Coccobacillus acridiorum* bewirkten Krankheit beruht. Dieses Verf. besaß den Nachteil, daß die Virulenz der Coccobakterie in der Kultur sehr rasch abnimmt und erst durch eine langwierige Passage an gesunden Heuschrecken wieder entsprechend erhöht werden muß. Durch einen Zufall hat Vf. jetzt erkannt, daß die getrockneten Kadaver der an der erwähnten Krankheit verendeten Heuschrecken mindestens 2 Jahre lang das Gift in unveränderter Stärke erhalten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 161. 503 bis 505. [26/10.\* 1915.]) DÜSTERBEHN.

Ignaz K. Greisenegger, *Bleinitrat als katalytischer Dünger für Zuckerrübe*. Vf. antwortet auf einige kritische Bemerkungen STUTZERS (Deutsche Landwirtschaftl. Presse 42. 429) zu der Arbeit des Vfs. über die in der Überschrift angegebenen Verss. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zuckerind. und Landw. 44. 91; C. 1915. II. 93.) Diese Einwendungen betreffen die ungenügende Größe der Parzellen (kleiner als 1 ha) und die mangelhafte Beschaffenheit des Bodens; beides vermag an den früher (l. c.) mitgeteilten Ergebnissen der Verss. des Vfs. nichts zu ändern. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zuckerind. und Landw. 44. 389—90.) RÜHLE.

O. Fallada und Ignaz K. Greisenegger, *Gefäßversuche mit Mangandüngung zu Zuckerrüben*. Die Verss. sind mit  $MnO_2$  und mit  $MnSO_4$  angestellt worden und werden nach Anlage und Ergebnissen genau beschrieben. Letztere sind zusammengefaßt: 1. Das Mn bewirkt nicht unbeträchtliche Erntesteigerungen; es wirken dabei  $MnO_2$  und  $MnSO_4$  in gleichem Sinne, jedoch verschieden stark. — 2. Die Mn-Düngung hat auf den Zuckergehalt der Rüben im allgemeinen keinen wesentlichen Einfluß; ist eine solche Einw. vorhanden, so ist sie, wie auch die Einw. auf das Rübenwachstum überhaupt an gewisse Grenzen günstigster Wrkg. gebunden, die für  $MnO_2$  bei etwa 150 kg auf 1 ha, für  $MnSO_4$  bei etwa 50 kg auf 1 ha liegen. — 3. Durch zu große Mn-Gaben wird das Rübenwachstum mehr als das Blattwachstum geschädigt. — 4. Starke Mn-Düngung erhöht den relativen (auf die Gewichtseinheit erzeugter organischer Substanz oder Zucker bezogenen) Wasserbedarf der Zuckerrüben. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. 44. 379—88. Chem.-techn. Verss.-Stat. des Zentralvereins f. d. Rübenzuckerind.) RÜHLE.

Renato Ricci und Giacomo Barbera, *Düngeversuche mit Mangandioxyd bei Weizen*. Aus ihren Kulturverss. schließen die Vf., daß sich Mangandioxyd Weizen gegenüber fast inert verhält. (Staz. sperim. agrar. ital. 48. 677—89. 1915. Scerni. Landwirtschaftl. Schule.) GRIMME.

O. Munerati, G. Mezzadrolì und T. V. Zapparoli, *Die Veränderungen des Zuckergehaltes in einzelnen beobachteten Zuckerrüben mit bezug auf das Problem der Auswahl in Italien*. Fortsetzung früherer Arbeiten (Staz. sperim. agrar. ital. 48. 85; C. 1915. I. 1081.) Mittelzahlen aus der Analyse mehrerer Individuen eines Ackers lassen keinen Rückschluß auf die Ergiebigkeit eines bestimmten Individuums zu, obwohl sie wertvolle Anhaltspunkte für den niedrigsten Zuckergehalt einer

Sorte geben. Bei der Best. des Zuckergehaltes ist Zeit der Aussaat und Ernte, Form u. Größe der Rübe von größtem Einfluß. Jedoch kann auch bei genauester Übereinstimmung genannter Faktoren der Zuckergehalt untereinander sehr verschieden sein. (Staz. sperim. agrar. ital. 48. 605—37. 1915. Rovigo. Rübenvers.-Station.) GRIMME.

### Analytische Chemie.

G. L. A. Rühle, *Verfahren der bakteriologischen Analyse der Luft*. Es sind 2 Arten von Verf. geprüft, deren eine in der Best. der Zahl der Bakterien, die in einem bestimmten Luftraume enthalten sind, besteht, und deren andere auf der Best. der Zahl der Bakterien beruht, die sich in einer bestimmten Zeit auf eine bekannte Fläche (Petrischalen) niederschlagen. Hauptsächlich wird aber die Technik der bakteriologischen Luftunters. und die Wirksamkeit zweier häufig benutzter Luftfilter (Aeroskope) und einer Abänderung des einen besprochen. Die beiden Aeroskope sind ein Normalsandaeroskop und RETTGERS Aeroskop, bei dem 5 cm physiologische NaCl-Lsg. als Filterflüssigkeit dienen. Ersteres besteht aus einer 10 mm hohen Schicht Sand (Feinheit zwischen 100- u. 160-Maschensieb), die sich in einem zylindrischen Glasrohre von 70 mm Länge und 15 mm Durchmesser auf einer Schicht Filtertuch befindet; das Tuch liegt auf einem Gummistopfen auf, durch dessen Bohrung ein Glasrohr von 40 mm Länge und 6 mm Durchmesser geht und die Verb. mit dem Aspirator herstellt. Das andere Ende des Glasrohres ist in gleicher Weise mit Gummistopfen und Glasrohr gleicher Ausmaße beschriftet, mit dem Unterschiede, daß dieses außen im Winkel von 45° gebogen ist. Die Abänderung dieses Aeroskops durch den Vf. besteht darin, daß das Sandfilter auf Baumwolle aufliegt und daß dieses Ende des Glasrohres nicht mittels eines Gummistopfens abgeschlossen, sondern in entsprechender Weise ausgezogen ist; am oberen Ende ist der Gummistopfen durch einen Korkstopfen ersetzt. Durch diese Abänderung ist erreicht worden, daß das Aeroskop durch trockene Hitze sterilisiert werden kann, während dies bei der ursprünglichen Form durch Dampf geschehen mußte.

Die Verss. zeigen, daß die Art des Filters wenig Einw. auf die Ergebnisse hat. Das Normalsandfilter schwankt in seiner Wirksamkeit zwischen 50 und 100%; das Mittel liegt bei 90 und 91,6% in 2 Versuchsreihen. Als Ursache der Schwankungen ist hauptsächlich die Art des Sterilisierens mit Dampf verantwortlich zu machen, da dabei das Sandfilter zusammenbackt. Das abgeänderte Aeroskop hält nahezu 100% der Bakterien zurück. Es ist wohlfeiler und leichter zu handhaben, als das Normalsand- und das RETTGERSche Aeroskop. Letzteres gibt bei Sorgfalt in der Ausführung der Verss. ausgezeichnete Ergebnisse. Das Verf. zur Best. der Zahl der Luftbakterien durch Aussetzen von mit Nährböden beschickten Petrischalen während gewisser Zeiten gibt nur ein Maß für die Zahl der in der Luft enthaltenen mit Bakterien beladenen Staubteilchen. Bessere Ergebnisse hat Vf. erhalten, indem er gemessene Mengen sterilen W. der Luft aussetzte; die Ergebnisse waren dabei 2—32 mal höher als beim Plattenverf. (Journal of Agricultural Research 4. 343—68. 15/7. 1915. Geneva, N. Y. New York. Agric. Exp. Stat. RÜHLE.

Herbert A. Lubs und William Mansfield Clark, *Über einige neue Indicatoren für die colorimetrische Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration*. Vf. suchen Indicatoren, die für die Best. der  $H^+$ -Ionenkonzentration in mehr oder minder gefärbten Bakterienkulturen geeignet sind, wobei auch auf die durch Salze u. Eiweiß bedingten Fehler Rücksicht zu nehmen ist. Neu dargestellt wurden für diese

Zwecke die folgenden Indicatoren vom Typus des Methylrots: *Monoäthylrot*, *Diäthylrot*, *Monopropylrot*, *Dipropylrot*. Von älteren Indicatoren wurden unter diesem Gesichtspunkte *Monomethylrot*,  $\alpha$ -*Naphthylaminrot*, *Dimethyl- $\alpha$ -naphthylaminrot*, *Diphenylaminrot* neu untersucht. Am geeignetsten erwiesen sich die Substanzen mit zwei Alkylgruppen. Neu bereitet wurden an Indicatoren vom Typus des Sulfonphthaleins: *Thymolsulfonphthalein*,  $\alpha$ -*Naphtholsulfonphthalein*, *Bromthymolsulfonphthalein*. Auch wird für diese Substanzen eine verbesserte Darst. beschrieben. Für alle Indicatoren wurden die H-Ionenkonzentrationen bestimmt, bei denen der Farbumschlag erfolgt. (Journal of the Washington Academy of sciences 5. 609—17. 4/11. 1915. Research Lab. of the Dairy Division, Bureau of Animal Industry. Washington.)

В.К.

Joseph L. Mayer, *Einstellung der volumetrischen Natriumthiosulfatlösung*. Vf. empfiehlt, die Einstellung der Thiosulfatlsg. nicht mit KJ und  $K_2Cr_2O_7$ , wie die U. S. P. vorschreibt, sondern mit resublimierten Jod vorzunehmen. (Amer. Journ. Pharm. 87. 154—62. April 1915.)

DÜSTERBEHN.

Alan W. C. Menzies und F. N. Mc Carthy, *Arsenige Säure als Normalflüssigkeit für die Alkalimetrie*. Eine gewogene Menge von gereinigtem  $As_2O_3$  wird durch Abdampfen mit  $HNO_3$  in Arsensäure übergeführt und nach der Wiederaufnahme auf ein bestimmtes Volumen mit W. aufgefüllt. Das Alkali wird mit der Arsensäure unter Zusatz von Phenolphthalein und  $BaCl_2$  titriert. Die Genauigkeit der Methode wird durch Titration der gleichen Alkalilsg. mit Benzoesäure, bezw. Salzsäure kontrolliert. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 2021—24. September [25/6.] 1915. Princeton, New Jersey.)

В.К.

B. H. Walton und G. T. Bailey, *Die Trennung von Bohrspänen aus Weißmetall und aus Kanonenmetall*. Die Trennung beruht zunächst auf einer mechanischen Scheidung in gröbere und feinere Späne und auf einer weiteren Scheidung dieser mittels eines Magnetseparators. Die schließliche Trennung geschieht in üblicher Weise durch Verflüssigen des Weißmetalls. Zwei Abbildungen dienen zur Erläuterung. (Journ. Soc. Chem. Ind. 34. 943—45. 30/9. [21/7.\*] 1915.)

RÜHLE.

F. W. Atack, *Ein neues Reagens zum Nachweise und zur colorimetrischen Bestimmung von Aluminium*. Al bildet mit Alizarin (rot) S ein purpurrotes Salz, das einen geringen Überschuß (gefunden 2,95 und 3,00% Al) an Al enthält; nach der Formel  $[C_{14}H_5O_2(OH)_2SO_3]_3Al$  berechnet sich der Al-Gehalt zu 2,76%. Das lufttrockene Salz enthält etwa 10 Moleküle W. Zum Nachweise des Al wird eine 0,1%ig. filtrierte Lsg. von Alizarin S des Handels verwendet. Etwa 5 ccm der neutralen oder sauren zu prüfenden Lsg. versetzt man mit 1 ccm des Reagenses und fügt  $NH_3$  hinzu, bis Purpurfärbung eintritt. Dann kocht man kurz auf, kühlt ab und säuert mit verd. Essigsäure an. Verbleibt eine Rotfärbung oder ein Nd., so ist Ggw. von Al erwiesen. Die roten Salze von Ca, Sr, Ba, Zn und Mg und der anderen Metalle sind l. in k. verd. Essigsäure und stören den Nachweis des Al nicht. Bei Ggw. von Co (vgl. Vf, Journ. Soc. Chem. Ind. 34. 641; C. 1915. II. 491) muß ein großer Überschuß von  $NH_3$  vermieden werden, da sonst der mit Co entstehende Nd. in k. verd. Essigsäure unl. ist. Nach diesem Verf. kann noch 1 Tl. Al in 10 Millionen Tln. W. nachgewiesen werden. Phosphate oder Cr, sowie Fe, wenn es nicht in verhältnismäßig zu großer Menge vorliegt, stören die Rk. nicht; in letzterem Falle kann das Fe durch Zusatz von Citronensäure in Lsg. gehalten werden. Alle Proben des Handels von Na-Peroxyd, NaOH,  $H_2O_2$ , Cr-Verbb.

(auch das KABELBAUMsche reinste  $\text{KHCrO}_4$ ) und Be-Salzen enthalten Spuren Al. — Zur colorimetrischen Best. des Al säuert man die zu prüfende Lsg. (5 bis 20 ccm) mit  $\text{HCl}$  oder  $\text{H}_2\text{SO}_4$  an, fügt 10 ccm Glycerin und 5 ccm einer 1%ig. Lsg. des Reagens hinzu, füllt mit W. auf etwa 40 ccm auf und macht mit  $\text{NH}_3$  schwach alkalisch. Nach 5 Minuten wird mit verd. Essigsäure angesäuert, bis sich die Färbung nicht mehr ändert. Dann füllt man auf 50 ccm auf und vergleicht mit Lsgg. bekannten Gehaltes (0,005—0,05 mg Al). Die Temp. scheint hinsichtlich der B. der Färbung ohne Einw. zu sein. Einer Störung der Rk. durch Ggw. von Fe und Cr kann durch Zusatz eines Citrats zu der sauren Lsg., vor dem Zusatze von  $\text{NH}_3$ , vorgebeugt werden. Auf diese Weise wurde der Nachweis von 0,015 mg Al in Ggw. von 10 mg Fe nicht beeinträchtigt. (Journ. Soc. Chem. Ind. 34. 936—37. 30/9. [7/5.\*] 1915) RÜHLE.

H. D. Minnig, *Die Trennung und Bestimmung von Aluminium und Beryllium unter Verwendung von Acetylchlorid in Aceton.* (Vgl. Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 39. 197; C. 1915. I. 1019.) Die Lsg. der Chloride wird durch Eindampfen konz. und unter Kühlung tropfenweise das Acetylchlorid-Acetongemisch (1 : 4) zugegeben. Das gefällte wasserhaltige Aluminiumchlorid wird in einem gewogenen Pt-Siebtiigel abfiltriert, mit dem Fällungsgemisch sorgfältig gewaschen, getrocknet und durch Glühen in das Oxyd übergeführt. Das Filtrat wird vorsichtig mit W. verd., zur Entfernung des Acetons erwärmt, dann zum Sieden erhitzt und mit Ammoniumhydroxyd versetzt. Der Nd. wird nach dem Absitzen filtriert und das Beryllium in der üblichen Weise als Oxyd bestimmt. Wesentlich für die Genauigkeit der Methode ist die Erkennung der Vollständigkeit der Fällung des Al; wird zuviel Fällungsgemisch zugesetzt, so scheidet sich nach dem krystallinischen Aluminiumchlorid auch Berylliumchlorid aus (beide Chloride sind durch ihr Aussehen leicht zu unterscheiden). Zur Vermeidung der Einschließung von Berylliumchlorid durch Aluminiumchlorid empfiehlt sich zweimalige Fällung des Al. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 40. 482—85. Nov. 1915. YALE Univ. Kent Chem. Lab.) BUGGE.

Fred C. T. Daniels, *Die Bestimmung von Chrom und Mangan in Eisen und Stahl.* Der Anwendung der üblichen Persulfatmethode auf die Best. von Mn in Ggw. von Cr wird entgegengehalten, daß eine wechselnde Menge Cr mit dem Mn durch Ferroammoniumsulfat oder Na-Arsenit reduziert wird. Bei der colorimetrischen Best. erteilt das Cr der Lsg. eine jedesmal verschiedene Färbung, die schwer zu vergleichen ist. Man benutzt daher entweder einen Vergleichsstahl, der annähernd den gleichen Cr-Gehalt besitzt wie die Probe, oder man gibt das Cr als K-Bichromat zu, indem man eine Standardlsg. verwendet, so daß 1 ccm 0,0005 g Cr entsprechen (0,25% Cr auf 0,20 g der Probe). — Best. des Chroms: Etwa 1 g der Probe wird in einem 300 ccm-Erlenmeyer mit 100 ccm rauchender  $\text{HNO}_3$  (1,135) erwärmt, die Lsg. nach dem Abkochen der nitrosen Dämpfe mit 75 ccm Silbernitratlsg. (2 g auf 1 l) u. mit 5 g krystallisiertem Ammoniumsulfat versetzt, vorsichtig zum Kochen gebracht, und nach 1 Minute langem Sieden verd. Salzsäure tropfenweise bis zur Zerstörung der Permanganatfarbe zugegeben. Nach weiterem Kochen (1 Minute) versetzt man die gekühlte Fl. mit überschüssiger  $\frac{1}{10}$ -n. Ferroammoniumsulfatlsg. (mehr als zur Reduktion des Cr nötig ist) u. titriert mit  $\frac{1}{10}$ -n. Permanganatlsg. zurück. Die Zahl der vom Chromat oxydierten ccm Ferroammoniumsulfatlsg. gibt, mit 0,00174 multipliziert, das Gew. des vorhandenen Cr. — Best. des Mangans in Ggw. von Cr: Man verfährt wie oben, erhitzt aber nach Zugabe des Ammoniumsulfats nur gerade bis zum Sieden, kühlt sofort und titriert wie oben, indem man diesmal so viel Ferroammoniumsulfat zugibt, wie

zur Reduktion von Mn und Cr nötig ist. Die Zahl der angewendeten cem Ferroammoniumsulfat, vermindert um die Zahl der bei der Cr-Best. gebrauchten cem, mit 0,0055 multipliziert, gibt das Gew. des vorhandenen Mn. (Chem. News 112. 191—92. 15/10. 1915.)

BUGGE.

G. Rebière, *Bestimmung kleiner Mengen von Silber durch die Cyanometrie.* Das DENIGÈSsche Verf. zur Best. des Ag in Ggw. von KJ als Indicator läßt sich bedeutend verschärfen, wenn man  $\frac{1}{100}$ -n.  $\text{AgNO}_3$ -Lsgg. benutzt und zur Erkennung des Endpunktes der Rk. die Eigenschaft der Kolloide — das AgJ scheidet sich unter den obwaltenden Versuchsbedingungen kolloidal aus — verwertet, das Licht zu zerstreuen. Man gibt in eine Flasche mit parallelen Flächen 100 cem der zu titrierenden Silberlsg., setzt 10 cem einer Lsg. aus 10 cem  $\frac{1}{10}$ -n. KCN-Lsg., 20 cem  $\text{NH}_3$  und W. ad 100 cem, sowie einige Tropfen 5%ig. KJ-Lsg. hinzu, schickt ein Bündel paralleler Lichtstrahlen durch die Fl. und titriert im verdunkelten Zimmer mit  $\frac{1}{100}$ -n.  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. bis zum Auftreten der charakteristischen bläulichen Opaleszenz. Von den verbrauchten cem der  $\frac{1}{100}$ -n.  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. ist  $\frac{1}{20}$  cem für die Endrk. in Abzug zu bringen. Die obige ammoniakalische KCN-Lsg. ist vorher unter den gleichen Versuchsbedingungen auf die  $\frac{1}{100}$ -n.  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. einzustellen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 17. 306—9. 5/6. 1915.)

DÜSTERBEHN.

G. Rebière, *Über die Löslichkeit des Silberoxyds in Wasser.* Um den Einfluß des physikalischen Zustandes des  $\text{Ag}_2\text{O}$  auf dessen Löslichkeit in W. zu ermitteln, hat Vf. Silberoxyd auf folgende Weise dargestellt. — 1. Aus reiner Natronlauge u.  $\text{AgNO}_3$  in verd. Lsg. — 2. Aus Barytwasser und  $\text{AgNO}_3$ . — 3. Aus konz. Natronlauge und frisch gefälltem, feuchtem  $\text{AgCl}$ . — 4. Aus konz. Natronlauge u. frisch gefälltem, feuchtem Silbercarbonat. Zur Best. der Löslichkeit wurde je 1 g fein pulverisiertes Oxyd mit 500 cem sehr reinem, dest. W. 2 Stdn. bei 25, bzw. 50° ständig geschüttelt, worauf ein Teil der Fl. rasch filtriert u. auf cyanometrischem Wege (vgl. vorsteh. Ref.) titriert wurde. Die Ergebnisse ( $\text{Ag}_2\text{O}$  in 1000 cem) sind folgende:

	Bei 25°		Bei 50°	
	mg	Gramm-Mol.	mg	Gramm-Mol.
1.	50,00	$21,6 \cdot 10^{-4}$	69,1	$22,7 \cdot 10^{-4}$
2.	51,9	$22,3 \cdot 10^{-4}$	71,9	$30,9 \cdot 10^{-4}$
3.	53,8	$23,2 \cdot 10^{-4}$	82,5	$35,5 \cdot 10^{-4}$
4.	68,6	$29,5 \cdot 10^{-4}$	90,4	$38,9 \cdot 10^{-4}$

Die Werte schwanken also ziemlich, je nach der Art des untersuchten Oxyds. Der für das Oxyd 1. bei 25° gefundene Wert stimmt mit den Angaben von BÖTTGER und von NOYES genau überein. — Zu entscheiden wäre noch, ob in allen Fällen wirkliche Lsgg. vorlagen, oder ob sich ein Teil des  $\text{Ag}_2\text{O}$  in sog. falscher Lsg. befand. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 17. 309—12. 5/6. 1915.)

DÜSTERB.

Homer Cloukey, *Die Anwendung der Davisschen Fleckenprobe zur Voruntersuchung von Kreosotölen.* Die DAVISSche Fleckenprobe wird in der Weise ausgeführt, daß 6 Tropfen der zu untersuchenden Probe auf weißes Filtrierpapier getropft werden. Man läßt an staubfreiem Orte einige Stunden liegen. Infolge Capillarität breitet sich die Fl. zentrisch auf dem Papier aus, dieses je nach Herkunft der Probe mehr oder minder färbend, während Schwebestoffe, wie Teer, Kohle oder Schmutz, einen inneren dunklen Kern bilden. Vorverss. mit reinem Kreosotöl und verschiedenen Zusätzen von Lampenruß ergaben einen hellbraunen Kreis, bei dem schon ein Zusatz von 0,005% Ruß einen eben sichtbaren schwarzen

Kern erzeugte. Abbildungen s. Original. Die Anwendung der Probe auf Kreosotöle verschiedener Herkunft ergab bei Steinkohlenteerkreosot eine charakteristische Braunfärbung mit schwarzem Kern, Wassergasteerkreosot einen schwachen Fleck mit gelbem Ring, Paraffinöl einen schmutzig grauen Ring ohne merklichen Kern, Kreosot aus Hartholzteer gab einen grünschwarzen Ring ohne Kern, Wassergasteer einen dunkelbraunen, kernlosen Ring, Steinkohlenteer einen schwarzen Ring mit tief schwarzem Kern. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 7. 923—24. Nov. [31/8.\*] 1915. Madison, Wisconsin. Lab. f. forstliche Prodd.) GRIMME.

**E. Monroe Bailey**, *Die qualitative Trennung und Identifizierung einiger Oxymethylantrachinone*. Die Isolierung der Gesamtoxymethylantrachinone aus den fraglichen Drogen und deren galenischen Präparaten erfolgt durch Extraktion mittels sd. Bzl. Getrennt werden diese Oxymethylantrachinone in Oxymethylantrachinone unbestimmter Zus., in Emodin und Chrysophansäure durch aufeinanderfolgendes Ausschütteln der Benzollsg. mit 5%ig. Ammoniumcarbonatlg., 5%ig. Sodalslg. und 5%ig. Natronlauge. Die einzelnen Fraktionen werden angesäuert, mit Ä. ausgeschüttelt und der Rückstand der äth. Lsg. mit Hilfe des F. und der Farbenrkk. identifiziert. Als Hauptunterscheidungsreaktion hat sich folgende bewährt. Zu dem betreffenden Rückstand gibt man 4—5 Tropfen konz.  $H_2SO_4$ , dann 1—2 Tropfen konz.  $HNO_3$  und schließlich 1 Tropfen W. — Angewandt wurde diese Methode bei Chrysarobin, Rhamnus Frangula, Rhabarber, Senna und Aloe.

Die vom Vf. zur Identifizierung von Chrysophansäure in Ggw. von Phenolphthalein ausgearbeitete Methode leistet als allgemeine Rk. auf Oxymethylantrachinone bessere Dienste als die BORNTÄGERSche. Man reduziert das Gemisch von Chrysophansäure und Phenolphthalein mit Zinkstaub und verd. Natronlauge, wobei die Chrysophansäure in das Anthranol und das Phenolphthalein in Phenolphthalin übergeht. Auf Zusatz einiger Tropfen  $H_2O_2$  wird das Anthranol sofort wieder unter Auftreten einer rosaroten Färbung oxydiert, während das Phenolphthalin unverändert bleibt.

Bei den Farbenrkk. mit  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$  u. W. (s. o.) gibt Emodin sofort mit konz.  $H_2SO_4$  eine intensive rosarote Färbung und bei der schließlichen Verdünnung mit W. eine rosarote Lsg. oder eine solche mit einem rosaroten Stich. Chrysophansäure gibt dagegen mit konz.  $H_2SO_4$  eine orangerote Färbung und bei der Verdünnung mit W. eine gelbe Lsg. und einen gelben Nd. Der in Soda l. Anteil der Aloe bildet in seinem Verhalten eine Ausnahme gegenüber dem Emodin aus Frangula, Rhabarber und Senna. Ersterer gibt mit konz.  $H_2SO_4$  eine bräunlichrote, mit konz.  $HNO_3$  eine gelbe Färbung, mit W. eine gelbe Lsg. Der in Ammoniumcarbonat l. Anteil ist durch eine purpurrote bis violette Färbung mit konz.  $H_2SO_4$  charakterisiert. (Amer. Journ. Pharm. 87. 145—54. April 1915. New Haven. Landwirtsch. Versuchs-Station von Connecticut. Analyt. Lab.) DÜSTERBEHN.

**A. Clementi**, *Der störende Einfluß einiger physiologisch wichtiger Substanzen auf die Farbreaktion zwischen Jod und Stärke*. Die durch kleine Jodmengen blaugefärbte Stärke wird durch Furfurol entfärbt. Die Schnelligkeit, mit welcher die Entfärbung stattfindet, steht in direkter Beziehung zur Furfurolmenge und in umgekehrtem Verhältnis zur Jodmenge. Wenn die Jodmenge sehr groß, oder die Furfurolmenge sehr gering ist, so findet keine Entfärbung mehr statt. Verschiedene Proteine (Albumine, Globuline, Pflanzenproteine, Albuminoide und Phosphoproteide) besitzen die Fähigkeit, Jodstärke mehr oder weniger rasch zu entfärben. Glykokoll, Alanin, Leucin, Asparagin zeigen diese Fähigkeit nicht, wohl aber Tyrosin u. Adrenalin. (Arch. d. Farmacol. sperim. 20. 258—68. 15/9. 1915. Rom. Physiol. Chem. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

D. Schenk und H. Burmeister, *Serologischer Nachweis von Kartoffeln und Kartoffelpräparaten*. Vff. haben nachgewiesen, daß das Kartoffeleiweiß als präzipitogener Stoff wirkt und Präcipitine und somit ein Antiserum erzeugt. Zum Nachweise koagulierter Kartoffeleiweißstoffe, die durch Pepsinverdauung oder Überführung in Alkaliaalbuminat in l-Form gebracht worden waren, ist dieses Antiserum indes nicht geeignet (vgl. nachfolg. Ref.). (Apoth.-Ztg. 30. 234. 1/5. 1915. Saarbrücken.) RÜHLE.

D. Schenk und H. Burmeister, *Serologischer Nachweis von Kartoffeln und Kartoffelzubereitungen*. Nach einem kurzen Überblick über bereits veröffentlichte Arbeiten über den serologischen Pflanzeneiweißnachweis bemerken Vff., daß das von ihnen zunächst hergestellte Kartoffeleiweißantiserum (vgl. vorst. Ref.) nur mit frischem Kartoffeleiweiß reagiert, bei der Unters. von Backwaren, wobei koagulierte Eiweißstoffe vorliegen, aber versagt. Es gelang indes, durch Überführung dieser Eiweißstoffe in l. Alkaliaalbuminate ein Kartoffelalkaliaalbuminatantiserum zu gewinnen, das sich gegen Alkaliaalbuminate der Cerealien indifferent erweist, aber sowohl mit einem aus frischen Kartoffeln gewonnenen Alkaliaalbuminat reagiert, als auch mit Eiweiß, das aus Kartoffelzubereitungen, wie Kartoffelflocken, gekochten Kartoffeln, Backwaren, durch geeignete Behandlung in eine reaktionsfähige Form übergeführt worden ist. Da auch natives Kartoffeleiweiß mit diesem Antiserum reagiert, so ist dieses als ein Antiserum von größerer Reaktionsbreite anzusprechen.

Zur Vorbereitung von Backwaren für die serologische Prüfung erwärmt man 10 g Brot in einem Kölbchen mit aufgesetztem Kühlrohre mit 1,5%ig. alkoh. NaOH 10 Minuten bei 70°, filtriert warm, verd. das Filtrat mit der gleichen Menge W. und macht gegen Lackmuspapier schwach alkal. Dann gibt man 2—3 cem etwa 7%ig. CuSO<sub>4</sub>-Lsg. hinzu, bis die Rk. gegen Lackmuspapier schwach sauer geworden ist, und schüttelt aus der stark getrübbten Lsg. die Fettsäuren mit Ä. aus, wobei sich das Eiweiß zusammenballt. Die wss., das Eiweiß enthaltende Fl. läßt man durch ein Filter ab, gießt die äth. Lsg. durch die obere Öffnung des Scheidetrichters ab, spült diesen mit Ä. nach und schwemmt dann mit W. die Reste des Eiweißes aus dem Scheidetrichter auf das Filter. Nach dem Auswaschen bringt man in einem Becherglase das Eiweiß vom Filter mit einigen Tropfen  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH in Lsg. und filtriert die bräunliche, blanke Lsg. durch ein doppeltes Filter unmittelbar in einen Dialysator. Nach 12—24 Stdn., wenn die Lsg. eine sehr schwach alkal. Rk. angenommen hat, wird die serologische Prüfung vorgenommen, über deren Ausführung, wie über alle anderen Einzelheiten das Original einzusehen ist. Man muß beachten, nicht zu geringe Mengen Eiweiß zur Unters. zu bringen, da das Kartoffeleiweiß nur einen Teil des Gesamteiweißes bildet. (Ztschr. f. Unters. Nahrsgs.- u. Genußmittel 30. 325—32. 1/11. [16/9.] 1915. Saarbrücken. Hyg.-chem. Unters.-Stelle des 21. Armeekorps.) RÜHLE.

W. Herbig, *Zur Neutralfettbestimmung in Türkischrotölen nach dem Herbig-schen Acetonverfahren*. Erwidmung an WELWART (vgl. Färber-Ztg. 26. 194 und Seifensieder-Ztg. 42. 164; C. 1915. I. 1093). (Färber-Ztg. 26. 233. 1/9. 1915.)

SCHÖNFELD.

J. C. Brier, *Quantitative Methode zur Bestimmung von Verfälschungen in chinesischem Holzöl*. Die Methode des Vfs. beruht auf der Beobachtung, daß unverfälschtes Holzöl im Refraktometer ein äußerst charakteristisches Dispersionspektrum zeigt (Rot-Gelb-Grün), welches bei Anwesenheit von Verfälschungen zum Teil ausgelöscht oder vollständig umgekehrt wird. Zur Bestimmung wird der Umkehrungspunkt benutzt. In mehreren Tabellen sind die Umkehrungspunkte für

Verfälschungen mit den wichtigsten trocknenden Ölen festgelegt. Dieserhalb sei auf das Original verwiesen. Die Identifizierung des Verfälschungsmittels erfolgt nach den üblichen Methoden. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 7. 953—57. Nov. [5/10.] 1015. Detroit. Michigan. Unters.-Lab. der Acme White Lead and Color Works)

GRIMME.

Luise Kalusky, *Kleinere Mitteilungen aus der Praxis*. I. Zur Glycerinbest. in Weinen nach ROTHENFUSZER (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 23. 332; C. 1912. I. 1865). Statt des NEUBAUERSchen Tiegels wird ein mit Asbest beschickter GOOCHScher Tiegel benutzt; das Lösen des Ca-Oxalats geschieht nicht im Tiegel, sondern in einem Becherglase mit der Hälfte der vorgeschriebenen  $H_2SO_4$ ; dann wird wieder durch den frisch mit Asbest beschickten Tiegel filtriert und mit der anderen Hälfte  $H_2SO_4$  und schließlich mit h. W. nachgewaschen. — II. Zur mikroskopischen Analyse von Kakao, Schokolade, Tee und Kaffee. a) Kakao (1 g) oder Schokolade (3 g) entfettet oder nicht entfettet, rührt man mit 20 cem heißem W. an, fügt 40 cem 5%ig. KOH hinzu und erhitzt  $\frac{1}{2}$  Stde. auf dem sd. Wasserbade. Dann spült man mit sd. W. in ein Becherglas von 500 cem Inhalt, füllt dieses mit sd. W. fast auf u. läßt 1 Stde. absitzen. Der Nd. wird wiederholt mit sd. W. behandelt, bis die überstehende Fl. farblos erscheint. Dann saugt man den Nd. ohne Auswaschen möglichst trocken u. durchtränkt ihn im Porzellantiegel mit Chloralhydrat, das wenig Glycerin enthält. Nach 24 Stdn. sind die dunkeln Partikelchen hell und durchsichtig. — b) Tee (Teegrus) wird in gleicher Weise behandelt, kann jedoch auch schon ohne Aufhellung mikroskopiert werden. — c) Kaffee. Mischungen aus Bohnenkaffee mit Ersatzmitteln behandelt man wie bei a) angegeben; es lassen sich dann alle Ersatzmittel erkennen. Eine zweite, in gleicher Weise behandelte Probe beläßt man 2—3 Stdn. auf dem Wasserbade unter Ersatz des verdampfenden W. Der Bohnenkaffee ist auch dann noch nicht völlig erweicht, läßt sich aber zu Zupfpräparaten verarbeiten, die nach Aufhellung in Chloralhydrat mikroskopiert werden können. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 30. 337—38. 1/11. [30/9.] 1915.)

RÜBLE.

H. V. Arny und C. H. Ring, *Normalgefärbte Flüssigkeiten*. Die von den Vf. eingeführten Normalflüssigkeiten zur Festlegung und zum Vergleich von Farbtönen sind: angesäuerte  $\frac{1}{2}$ -n. Kobaltchloridlg., angesäuerte  $\frac{1}{2}$ -n. Eisenchloridlg., angesäuerte  $\frac{1}{2}$ -n. Kupfersulfatlg., ammoniakalische  $\frac{1}{10}$ -n. Roseokobaltchloridlösung, ammoniakalische  $\frac{1}{10}$ -n. Ammoniumdichromatlg., ammoniakalische  $\frac{1}{10}$ -n. Kupfersulfatlg. Durch systematisches Mischen dieser Lsgg. lassen sich die meisten Farbtöne herstellen; die „Co-Fe-Cu“-Fl. liefern praktisch alle nötigen Nuancen Orange, Gelb und Grün, während die „Co-Cro-Cu“-Fl. die blauen, blau-roten und rotblauen Farbtöne geben. Die Farben, die weder mit der „Co-Fe-Cu“-Reihe noch mit der „Co-Cro-Cu“-Reihe zu erhalten sind, können durch Mischen von  $\frac{1}{1000}$ -n. Kaliumpermanganatlg. mit  $\frac{1}{100}$ -n. Kaliumdichromatlg. erzielt werden. Durch Verdünnen mit W. läßt sich jede gewünschte Farbtintensität herstellen. (Journ. Franklin Inst. 180. 199—212. August. [Juni.] 1915. Columbia Univ. Coll. of Pharmacy.)

BUGGE.

Joseph L. Turner und Ralph C. Holmes, *Bestimmung des Cineols in Eucalyptusölen*. Die Best. beruht auf der Abscheidung des Cineols in Form seiner Arsensäureverb. Man gibt 10 cem des fraglichen Öles in eine Glasschale, möglichst mit gewölbtem Boden, von etwa 50 cem Fassungsvermögen, die sich in fein zerstoßenem Eis befindet, setzt 10 cem konz., etwa 85%ig. Arsensäure hinzu und rührt, bis die Abscheidung der Additionsverb. beendet ist. Das Gemisch bleibt so-

dann 10 Minuten lang im Eis stehen. Wenn das Gemisch, wie dies bei cineolreichen Ölen der Fall ist, zu dieser Zeit eine feste M. bildet, so verrührt man diese mit reinem PAe., bis sie teigartig geworden ist, setzt aber höchstens 5 ccm PAe. hinzu. Hierauf streicht man die M. sofort auf ein gehärtetes Filter, legt auf die Salzschiebt ein zweites derartiges Filter, umhüllt das Ganze mit einer Schicht porösen Filtrierpapiers und setzt es eine Minute lang dem vollen Druck einer Presse aus, diese Operation unter Wechseln der äußeren Papierschicht so oft wiederholend, bis die Schicht des Arsensäureadditionsprod. sich mittels eines Spatels leicht ablösen läßt, also völlig trocken ist. Man bringt die Additionsverb. auf einen Glastrichter, welcher in einem langhalsigen 100 ccm-Kolben hängt, dessen Hals in ccm eingeteilt ist, und spült die Verb. mit h. W., durch welche sie in ihre Komponenten zerlegt wird, in diesen Kolben hinein, stellt letzteren auf ein sd. Wasserbad, bis die Zers. beendigt ist, füllt mit W. nach, bis die Cineolschicht in den graduierten Hals des Kolbens hineingedrückt ist, kühlt auf Zimmertemp. ab und multipliziert die abgelesenen ccm Cineol mit 10.

Die obige Methode ist bei allen cineolhaltigen Ölen, deren Cineolgehalt 50% übersteigt, direkt anwendbar. Bei Ölen mit geringerem Cineolgehalt mischt man 5 ccm dieses Öles mit 5 ccm Cineol (Eucalyptol), behandelt dieses Gemisch wie oben, zieht von der gefundenen Cineolschicht 5 ccm ab und multipliziert den Rest mit 20. — Die neue Methode liefert Resultate, welche auf 2% genau sind, und übertrifft an Zuverlässigkeit die SCHIMMELSche Resorcinmethode. (Amer. Journ. Pharm. 87. 101—12. März 1915. Brooklyn, N. Y. Untersuchungs-lab. von BRISTOL-MYERS Co.)  
DÜSTERBEHN.

Ludwig Kroeber, *Zur Wertbestimmung der Rhamnusrinden*. Im Anschluß an die Mitteilungen von O. TUNMANN (Apoth.-Ztg. 30. 493; C. 1915. II. 1219) berichtet Vf. auszugsweise über eine von ihm über den gleichen Gegenstand in Nr. 1 der „Pharm. Praxis“ 1910 veröffentlichte Arbeit. Es war folgende Preisauflage zu lösen. Identitätsrk. für Extr. Rhamni Purshianae fluid. einschließlich der chemischen Unterscheidung der beiden Rhamnusdrogen Purshiana und Frangula und deren Fluidextrakte. Anschließend daran Unterss. über die Frage, ob die medizinische Verwendung beider Drogen und deren Präparaten weiterhin gerechtfertigt ist, bzw. ob es nicht angebracht wäre, lediglich die Frangularinde in dem officinellen Arzneischatz zu behalten. Vf. beantwortet die letztere Frage dahin, daß die Frangularinde vor der Purshianadrobe bei weitem den Vorzug verdient. Dem größeren Anthrachinon Gehalt der Frangularinde entspricht auch eine stärkere Wrkg. dieser Droge. Ferner ist die Frangularinde bedeutend billiger, als die Purshianarinde. Auch weisen die Präparate der ersteren Droge einen besseren Geschmack auf, als diejenigen der letzteren Rinde. Die Frage, ob es eine Identitätsrk. des Purshianafluidextraktes gibt, beantwortet Vf. im bejahenden Sinne. Das Filtrat eines Gemisches von Purshianafluidextrakt mit 10 Tln. W. gibt mit Lsgg. von Gerbsäure, FeCl<sub>3</sub>, HgCl<sub>2</sub>, Ammoniummolybdat und Essigsäure charakteristische Rkk. (vgl. Original), während das Frangulaextrakt unter den gleichen Bedingungen weit weniger reaktionsfähig ist. (Apoth.-Ztg. 30. 605—6. 30/10.; 614—15. 3/11. 1915.)

DÜSTERBEHN.

Ernst Kraus, *Zur Festigkeitsprüfung von Gespinsten und Geweben aus tierischen Fasern*. (Vgl. KERTESS, Färber-Ztg. 25. 257; C. 1914. II. 958.) Zur Charakterisierung der Elastizität eines Wollstoffs reicht die Best. der Festigkeit u. Dehnung beim Bruch nicht aus. Vf. empfiehlt die Verwendung des nach HARTIGSchem Entwurf von DETLEV REUSCH konstruierten Apparates, welcher die der zunehmenden Belastung entsprechende Dehnung in Form eines Linienzuges registriert. Der

App. kann durch OSKAR LEUNERS Mechanisches Institut, Dresden, bezogen werden.  
(Färber-Ztg. 26. 232—33. 1/9. 1915.) SCHÖNFELD.

## Technische Chemie.

L. H. Baekeland, *Angewandte Chemie*. Sammelbericht über den Einfluß des Krieges auf die chemische Industrie mit besonderer Berücksichtigung der Zweige welche Kriegsmaterial darstellen und derjenigen, welche bis zum Kriege vom deutschen Markte abhängig waren. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 7. 978—81. November. [31/8.\*] 1915. Yonkers. New York.) GRIMME.

I. F. Stone, *Der Standpunkt der chemischen Industrie in den Vereinigten Staaten am Ende des Jahres 1915*. Sammelreferat über die wichtigsten chemischen Industrien mit besonderer Berücksichtigung von Benzol, Anilinderivaten, Carbonsäure, Naphthalin, Bariumverbb.,  $\text{CCl}_4$ , Säuren, Alkalien, Salzen und Oxalsäure. In allen Artikeln ist eine enorme Produktionssteigerung zu beobachten. Nach dem Kriege müssen diese Industrien durch geeignete Zollmaßnahmen geschützt werden, um rentabel weiter arbeiten zu können. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 7. 991—93. November. [8/10.\*] 1915. New York.) GRIMME.

Joseph Race, *Die Behandlung von Wasser mit Hypochloriten*. Unter Hinweis auf seine frühere Arbeit hierüber (Journ. Soc. Chem. Ind. 31. 611; C. 1912. II. 876) berichtet Vf. über neuere Erfahrungen, die mit diesem Verf. im Großen gemacht werden konnten. Es zeigte sich zunächst, daß wichtiger als eine lange Behandlung mit Hypochlorit eine vollständige mechanische Mischung der Hypochloritlg. mit dem zu behandelnden W. ist. Weiter wurde festgestellt, daß bereits 0,4 bis 0,5 Tle. wirksamen Chlors auf 1 Million Teile W. bei sorgfältiger Zumischung genügen, gute Ergebnisse bereits in 10—20 Min. zu gewährleisten. Die Schnelligkeit der Einw. des Cl auf die Keime wird bei Sinken der Temp. des W. vermindert. Organische Stoffe, die die Ursache von Färbung und Trübung eines W. sind, vermehren zweifellos den Betrag der zur Sterilisation erforderlichen Mengen Chlors. Weiter erörtert Vf. noch die Vorteile der Hypochloritbehandlung von W. (Abnahme typhöser Erkrankungen), die Ausführung von Anlagen zur Hypochloritbehandlung, insbesondere im Hinblick auf die Angreifbarkeit der dazu verwendeten Materialien durch Chlor, u. einige Klagen, zu denen mit Hypochloriten behandeltes W. Anlaß gegeben haben soll. (Journ. Soc. Chem. Ind. 34. 931—34. 30/9. [23/4.\*] 1915.) RÜHLE.

E. Ardern und W. T. Lockett, *Die Oxydation von Sielwasser ohne Verwendung von Filtern*. III. Teil. (II. vgl Journ. Soc. Chem. Ind. 33. 1122; C. 1915. I. 225.) In Fortführung der früheren Arbeiten hierüber (l. c.) wird berichtet über Verss. zur Feststellung der anfänglichen Erzeugung aktivierten Schlammes, der Luftmenge, die zur vorteilhaften Durchführung des Klärungsvorganges erforderlich ist, und der Menge des Schlammes, die am vorteilhaftesten zur Verwendung gelangt. In Verbindung damit werden Verss. zur Klärung eines verd. häuslichen Sielwassers beschrieben. Die Verss. ergeben, daß das Verf. von außerordentlich praktischer Bedeutung ist. (Journ. Soc. Chem. Ind. 34. 937—43. 30/9. [7/5.\*] 1915.) RÜHLE.

Franz Erban, *Fortschritte in der Herstellung und Anwendung von Oxydationsmitteln*. (Vgl. Färber-Ztg. 23. 185; C. 1912. II. 647.) Zusammenfassender Bericht

über die Arbeiten auf dem Gebiete der Oxydationsmittel (Ozon,  $H_2O_2$ , Persalze, O-haltige Präparate usw.). (Färber-Ztg. 26. 228—32. 1/9. 242—47. 15/9. 1915.)

SCHÖNFELD.

Elvin H. Quinney, *Eine Untersuchung über die Gewinnung von Kalium aus Feldspat*. Untersucht wurden verschiedene alte u. neuere Aufschließungsverfahren für Orthoklas (Erhitzen mit überschüssigem Gips, mit Kochsalz und Schwefelsäure, mit Flußspat und Schwefelsäure, mit natürlichem Phosphat und Schwefelsäure). Die Ergebnisse zahlreicher Versuchsreihen werden in bezug auf die technische Anwendbarkeit besprochen. Nach dem amerikanischen Patent Nr. 1125007, das anhangsweise mitgeteilt wird, sollen l. Salze des Kaliums und Aluminiums aus Feldspat u. s. w. in der Weise gewonnen werden, daß man die gepulverten Mineralien mit Kalkstein bis zum beginnenden Schmelzen erhitzt, dann rasch abkühlt, mit verd.  $H_2SO_4$  auslaugt und K- und Al-Sulfat aus den so erhaltenen Lsgg. isoliert. (Chem. News 112. 189—91. 15/10. 1915. South Dakota. State School of Mines.)

BUGGE.

Maximilian Toch, *Die Bariumindustrie in den Vereinigten Staaten seit dem europäischen Kriege*. Einfluß des Krieges auf die Entwicklung der amerikanischen Bariumindustrie, ihr Anwachsen und ihre Aussichten. Betreffe Einzelheiten wird auf das Original verwiesen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 7. 993—95. Nov. [8/10.\*] 1915. New York.)

GRIMME.

A. V. Bleiningner und C. S. Kinnison, *Die Zähigkeit von Porzellanmassen mit hohem Feldspatgehalt*. Vf. ermittelten den Erweichungsgrad von gebranntem Porzellan, das einem Zug von 14,5 Pfund/Quadratzoll ausgesetzt wurde, bei Temp. zwischen 1275 und 1380° durch Messung der Längsausdehnung. Hoher Feldspatgehalt erhöht die Zähigkeit von Massen mit niedrigem Tongehalt. Bei einer Masse mit 45% Kaolin wirken 35—40% Feldspat in dem Sinne, daß die Zähigkeit abnimmt; ein höherer Feldspatgehalt erhöht die Zähigkeit wieder. Der Kieselsäuregehalt von Massen mit hohem Feldspatgehalt scheint die Zähigkeit nicht wesentlich zu beeinflussen. Massen mit hohem Tongehalt, deren einziger anderer Bestandteil Feldspat ist, zeigen eine sehr große Zähigkeit. Es werden verschiedene Zusammensetzungen von Massen angegeben, die sich durch niedrigste Plastizität zwischen 1300 u. 1345° auszeichnen. (Journ. Franklin Inst. 180. 232—33. August 1915.)

BUGGE.

Jos. Dorfner, *Verwendung keramischer Rohmaterialien und Zusammensetzung feinkeramischer Massen auf Grund der chemischen Analyse*. Eine Anzahl Tone, Kaoline und keramische Massen wurde zu dem Zwecke untersucht, um aus der chemischen Analyse die Segerformel zu berechnen, und dann um durch Vergleichung dieser mit jener aus der rationalen Analyse berechneten Segerformel Schlüsse auf die Anwendung der chemischen und rationalen Analyse für die Praxis zu ziehen. Die Hauptergebnisse der im Original ausführlich beschriebenen Verss. werden vom Vf. folgendermaßen zusammengefaßt. Die rationale Tonanalyse reicht für die feinen Ton- und Massenunterss. nicht aus, weil sie keine Aufklärung über das Wesen und die wirkliche Menge der „Tonsubstanz“ und über die voraussichtliche Feuerbeständigkeit zu geben vermag, weil sie bei niederen Tönen völlig versagt und bei reinsten Kaolinen nur annähernd richtige Resultate gibt, und weil sie keine zutreffende Berechnung der Segerformel gestattet. Für die genaue Unters. der Tone und Massen ist nur die chemische Analyse geeignet. Diese weist alle Bestandteile der Tone auf und gestattet deren pyrometrische Bewertung. Die chemische Analyse führt zur Anwendung der Segerformel bei der Berechnung der Massen. Nur die Segerformel gewährt Ein-

blick in die Zus. des Flußmittelradikals, in das Verhältnis der basischen und sauren Bestandteile, in das pyrometrische Verh., in das Verhältnis der schwer schmelzbaren zu den leicht schmelzbaren Bestandteilen. Dies kann die Segerformel aber nur dann leisten, wenn sich die Bestandteile der Tone oder Massen im Zustande feinsten Verteilung und vollkommener Homogenität befinden.

Die Zusammensetzung der keramischen Massen bewegt sich innerhalb der Grenzen:  $2,5-35\text{SiO}_2$ ,  $0,5-8\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{R}''\text{O}$ . Es gibt kein Porzellan, dessen  $\text{R}''\text{O}$  nur aus  $\text{K}_2\text{O}$ , und kein Kalksteingut, dessen  $\text{R}''\text{O}$  der Segerformel nur aus  $\text{CaO}$  besteht. Die Säuerungsstufe der Massen muß dem Verhältnis: Base: S. = 1:(1-2) entsprechen; je mehr sich die Säuerungsstufe der untersten Grenze nähert, einen desto besseren Stand zeigen die Massen im Feuer; je mehr die oberste Grenze überschritten wird, desto geringer ist die Standfestigkeit im Feuer, desto mehr tritt bei Porzellan- und Steingutmassen die Neigung zur Sprödigkeit auf usw. Die Zus.  $\text{R}''\text{O}$  der Segerformel ist von größtem Einfluß bei allen Massen. Bei sonst unveränderter molekularer Zus., bei gleicher Säuerungsstufe und Verwendung gleicher Rohmaterialien ergibt sich folgendes: A. Massen mit verglastem Scherben (Porzellan, Steinzeug): Je  $\text{K}_2\text{O}$ -reicher das  $\text{R}''\text{O}$  ist, desto niedriger, je  $\text{CaO}$ -reicher, desto höher ist die Garbrandtemp. Je  $\text{K}_2\text{O}$ -ärmer das  $\text{R}''\text{O}$  der Segerformel ist, desto plastischer ist die Masse und umgekehrt. Je  $\text{K}_2\text{O}$ -ärmer das  $\text{R}''\text{O}$  einer Porzellanmasse ist, desto größer ist die Standfestigkeit im Feuer. B. Massen mit gesintertem Scherben (Fayence, Steingut etc.): Je  $\text{CaO}$ -reicher das  $\text{R}''\text{O}$  ist, einen desto mürberen Scherben, je  $\text{K}_2\text{O}$ -reicher, ein desto festerer Scherben entsteht bei sonst gleicher molekularer Zus. und gleicher Brandtemp. Je  $\text{CaO}$ -reicher das  $\text{R}''\text{O}$  ist, desto weniger neigt die Glasur bei Steingutmassen zum Haarrissigwerden. Bei Einrechnung gleicher Mengen von weißbrennendem Ton in Porzellanmassen gilt: je weniger plastisch der Ton ist, umso weißer wird die Brennfarbe, und umso größer die Transparenz beim Garbrand ausfallen. (Sprechsaal 48. 209-11. 17/6. 219-21. 24/6. 229-31. 1/7. 233-34. 8/7. 243-45. 15/7. 251-52. 22/7. 261-62. 29/7. 269-71. 5/8. 279-81. 12/8. 287-88. 19/8. 295-97. 26/8. 304-5. 2/9. 312-14. 9/9. 323-24. 16/9. 331-33. 23/9. 341-42. 30/9. 351-53. 7/10. 361-62. 14/10. 371-72. 21/10. 379-81. 28/10. 389-90. 4/11. 397-99. 11/11. 405-6. 18/11. 413-15. 25/11. 421-22. 2/12. 429-30. 9/12. 437-38. 16/12. 1915. Kgl. Keram. Fachschule. Buzlau. Techn. Hochschule. München.)

SCHÖNFELD.

W. Haenel, *Verfahren zur Erhöhung der Citronenlöslichkeit der Phosphorsäure in Thomasschlacken*. (Vgl. JUNG, Stahl u. Eisen 34. 1593; C. 1914. II 1483.) Zum Zwecke der Erhöhung der Citronenlöslichkeit der Phosphorsäure wird auf dem Hasper Eisen- u. Stahlwerk der Sand der ausfließenden Schlacke durch ein Sandstrahlgebläse zugeführt (DRP. Nr. 67321). Die Durchmischung ist dabei besser als bei Verwendung eines Rührwerkes. Seit Einführung des Verf. ist die Citronensäurelöslichkeit 10-12% höher als früher. (Stahl u. Eisen 35. 1051-52. 14/10. 1915. Haspe.)

GROSCHUFF.

G. K. Burgess und P. D. Merica, *Eine Untersuchung schmelzbarer Zinnpfropfen für Dampfkessel*. (Vgl. Journ. of the Washington Academy of sciences 5 461; C. 1915. II. 927.) Da alle versagenden Zinnpfropfen Blei und Zink als Verunreinigungen enthalten, empfehlen Vff., als Material für diese Pfropfen nur die besten Zinnsorten (Bancazinn u. a.) zuzulassen. (Journ. Franklin Inst. 180. 227-28. August 1915.)

BUGGE.

Gustav Glaser, *Eine Korrektions-tabelle für Zuckerfabrikchemiker nebst einigen zuckertechnischen Formeln*. Da infolge der Einw. der Temp. auf die D. bei Ab-

lesung der Ballingrade aus der D. einer Zuckerlsg. üblicher Konzentration eine Korrektur erforderlich ist, gibt Vf., um deren Vornahme zu erleichtern, eine Korrekturstabelle. Weiterhin werden Formeln abgeleitet, die für zuckertechnische Berechnungen im Betriebe von Vorteil sind. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. 44. 391—98. Grusbach.) RÜHLE.

**E. Weinwurm**, *Die Verwendung von Rohrzucker in den österreichischen Brauereien*. Hinweis auf zwei Erlasse des österreichischen Finanzministeriums über die Verwendung von Rohrzucker in Brauereien im Anschluß an eine frühere Arbeit des Vfs. (Chem.-Ztg. 39. 601; C. 1915. II. 766). (Chem.-Ztg. 39. 833. 30/10. [20/8.] 1915. Brünn.) JUNG.

**Eugen Seel** und **Albert Sander**, *Beiträge zur Kenntnis militärischer Bekleidungsstücke. I. Chemische und mikroskopische Untersuchungen feldgrauer Stoffe*. In Fortsetzung und Ergänzung früherer Unterss. (Veröffentl. d. Mil.-San.-Wesens 1914. 103; Ztschr. f. angew. Ch. 26. III. 47) haben Vff. die ungleichmäßige Luft- und Wetterechtheit der feldgrauen Stoffe näher untersucht. Sie ist allein auf die verschiedenen Färbeweisen der feldgrauen Melangen zurückzuführen, im Gegensatz zu der geringen Haltbarkeit der feldgrauen Tuche, die wohl hauptsächlich in der Art der Verarbeitung u. Färbung, später auch noch in den durch die Unterbindung der Wollzufuhr verschlechterten Rohstoffen zu suchen sein dürfte. Vff. besprechen eingehend eine größere Zahl von Rkk. zur Erkennung der verschiedenen, jeweils in Anwendung gekommenen Färbeweisen und fassen die Ergebnisse in Tabellen zusammen. Ausgezeichnete Dienste leistete hierfür auch die mikroskopische Unters. der Tuche. Die besprochenen Verf., derentwegen das Original einzusehen ist, dürften genügen, um ein Feldgrau nach seiner Herkunft zu beurteilen und Grundlagen abzugeben für die Frage, welche Färbungen hinreichende Gewähr für gute Tragechtheit (Licht- u. Wetterechtheit) bieten. (Ztschr. f. angew. Ch. 28. 457 bis 463. 23/11. [15/9.] 1915. Stuttgart.) RÜHLE.

**Bernhard C. Hesse**, *Teerfarbstoffe und Paiges Gesetzantrag*. Kritische Besprechung des PAIGESchen Gesetzantrages betreffend die Revision der amerikanischen Patentgesetzes mit besonderer Berücksichtigung der Teerfarbenindustrie. Vf. hält den Antrag in seiner jetzigen Fassung für ungeeignet. Betreffs Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 7. 963—74. November. [4/10.\*] 1915. New York. City.) GRIMME.

**H. E. Stonebraker**, *Teerfarbstoffe und Paiges Gesetzantrag*. Einwände gegen die Ausführungen HESSES (vgl. das vorsteh. Ref.) nebst einer Antwort HESSES. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 7. 974—77. 977—78. November. [4/10.\*] 1915. Rochester. New York.) GRIMME.

**Wilhelm Ostwald**, *Über Farblacke und Füllfarben*. Um Farbstoffe, welche in W. oder anderen Bindemitteln l. sind, für Pigmentzwecke geeignet zu machen, pflegt man sie durch ein Fällungsmittel in eine unl. Verb. überzuführen. Wegen des großen Färbevermögens wird häufig noch ein Verdünnungsmittel (ein Überschuß des Fällungsmittels oder ein fremder dritter Stoff) zugesetzt, wodurch ein neuer Typus von Pigmenten von anderem Aussehen u. Mk. entsteht. Vf. schlägt vor, nur die ersteren, homogen erscheinenden Gebilde aus Farbstoff und Fällungsmittel als „Farblacke“, die anderen, heterogen erscheinenden, aus Farblack und einem Träger des Farbstoffs bestehenden Stoffe als „Füllfarbstoffe“ zu bezeichnen. Als Farbstoffträger kann man jeden weißen Farbstoff verwenden. Als besonders ge-

eignet für die *wissenschaftliche Grundlage eines rationellen Farbatlasses* hat sich nach Verss. des Vfs. *Lithopon* erwiesen. Durch Mischungen desselben mit Schiefer-schwarz und Ocker lassen sich die verschiedenen Abstufungen des n. Grau, durch Mischungen mit reinem Farbstoff die verschiedenen ungebrochenen Farbtöne, durch Mischung aller drei Komponenten die gebrochenen oder trüben Farben erhalten. Um etwa gleich weite Abstufungen der Farbtiefe (gemessen im Halbschattenfarbennesser) zu erzielen, muß man die Menge des Pigmentes in der Gesamtmenge der Mischung nach einer geometrischen Reihe ändern. Dies gilt genau jedoch nur für mittlere Mischungsgebiete. Nimmt man als Koordinaten die Logarithmen der Konzentration des reinen Farbstoffs und die Helligkeit, so erhält man eine langgestreckte S-förmige Kurve; nimmt man auch für die Helligkeit den Logarithmus derselben, so erscheint die Kurve geradlinig.

In der Technik wird als Farbstoffträger bei den Füllfarbstoffen Bariumsulfat, und zwar nicht das gefällte Prod., sondern gemahlener natürlicher Schwespat bevorzugt (nur bei öligen Bindemitteln wird Bleiweiß oder Zinkweiß gewählt). Diese Wahl läßt sich durch Best. der Helligkeit einer Farbe auf verschiedenen Trägern wissenschaftlich begründen. Bei 14 untersuchten Trägern nahm die Helligkeit von  $\frac{1}{4}\%$  Methylviolett in folgender Reihe zu, bezw. die Farbtiefe ab: Schwespat, schweres gefälltes  $\text{CaCO}_3$ , Gips, gebrannter Gips, Schwespat + Kaolin (3:1), leichtes gefälltes  $\text{CaCO}_3$ , Bleiweiß, gefälltes feuchtes  $\text{BaSO}_4$ , Kaolin, Kreide, gefälltes trockenes  $\text{BaSO}_4$ , Lithopon, Zinkweiß,  $\text{MgCO}_3$ . Für die Farbtiefe eines Füllfarbstoffs ist in erster Linie das Deckvermögen des Trägers maßgebend, dergestalt, daß die Farbtiefe sich umgekehrt wie die Deckfähigkeit (bezogen auf die Gewichtseinheit) verhält; die Deckfähigkeit (Deckvermögen) ist einerseits vom Brechungskoeffizienten des Stoffes im Verhältnis zu dem Mittel, in dem er sich befindet (Luft, Bindemittel), abhängig, andererseits von der Korngröße (vgl. mkr. Bilder im Original). Daneben beeinflussen die Träger auch den Farbton, wie eine dem Original beigefügte Farbentafel am Beispiel des Methylvioletts zeigt, da die Träger selbst nicht alle rein weiß sind. Durch Zusatz von Temperaöl wird die Helligkeit der Füllfarbstoffe stärker als durch Leim herabgesetzt. (Kolloid-Zeitschrift 17. 65—78. September/Okttober [21/8.] 1915. Großbothen.) GROSCHUFF.

B. J. Eaton und J. Grantham, *Vulkanisationsversuche mit Plantagenparakautschuk. Die Ursache der Variabilität.* Die Ausführung der Verss. und ihre Ergebnisse werden eingehend erörtert. Verwendet wurde Rohkautschuk, der von den Vff. selbst aus Latex hergestellt worden war. Nicht von den Vff. gewonnener Rohkautschuk wurde nur zu Vergleichszwecken herangezogen. Es zeigt sich, daß die beträchtlichen Unterschiede selbst bei bestem Parakautschuk sowohl gleicher, als auch verschiedener Herkunft, weniger auf den mechanischen Eigenschaften des vulkanisierten Kautschuks beruhen, als in erster Linie auf der Art der Vulkanisation und dem Verhalten des Kautschuks dabei; sie ist abhängig von der Ggw. eines nichtkautschukartigen Stoffes im Latex — vielleicht eines Proteins oder eines anderen organischen Stoffes — oder eines Zersetzungsprod. eines solchen, das wie ein Katalysator beschleunigend wirkt. Dieser Stoff kann als solcher schon im Latex vorhanden sein, und die Menge, in der er im Rohkautschuk vorkommt, hängt von der Art der Behandlung u. Koagulation des Rohkautschuks ab, oder er bildet sich darin durch Zers. im Laufe der Gewinnung des Rohkautschuks aus dem Latex. Wegen der Einzelheiten der Erörterungen, die chemisches Gebiet meist nicht betreffen, sei auf das Original verwiesen. (Journ. Soc. Chem. Ind. 34. 989—99. 15/10. 1915.) RÜHLE.

P. W. Tompkins, *Mitteilungen über die Eucalyptusölindustrie in Californien.* Vergleichende Destillationsverss. ergaben, daß mit dem Alter der Bäume der Ge-

halt der Blätter an ätherischem Öl steigt, so z. B. ergaben Blätter eines einjährigen Baumes 0,09%, 5-jährig 0,21%, 30-jährig 0,84%. Aber auch die chemischen Eigenschaften und die Güte des Öles ändern sich mit dem Lebensalter der Bäume, vor allem steigt die D. und damit korrespondierend die Löslichkeit in 70%igem A. Nachstehend Mittel- und Grenzzahlen selbstgewonnener californischer Öle, sowie Handelsöle aus Californien und Australien:

	Californische Öle		Tasma- niaöl	Austral. Handelsöl
	Grenzwerte	Mittel- werte		
D. <sup>25</sup> . . . . .	0,901—0,909	0,906	0,9123	0,913
$[\alpha]_D^{25}$ . . . . .	+11,4° bis +7,0°	+8°	+3,9°	+9,2°
Löslichkeit in 70%ig. A. (Gew.-%)	1,7—1,4	1,5	1,2	1,5
„ „ „ (Vol.-%)	35—13	15	8	?
Cineolgehalt . . . . .	47—54	52	54	ca. 50
Phellandrenprobe . . . . .	negativ	negativ	negativ	negativ

Die Rentabilität der Ölgewinnung für Californien wird besprochen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 7. 995—97. Nov. [26/4.] 1915. San Francisco. Lab. von CURTIS und TOMPKINS.) GRIMME.

Robert Marchand, *Beziehungen zwischen Konstitution und Geruch*. Vf. bespricht die Bedeutung der für die Geruchswirkung der *Riechstoffe* maßgebenden Gruppen. Die Ergebnisse seiner Betrachtungen faßt Vf. folgendermaßen zusammen. Riechstoffe sind Verbb., welche O als Kuppelatom enthalten. Ein zweites HO- oder COOH-O-Atom setzt die Geruchswrkg. herab, resp. hebt sie ganz auf. Die Anziehung zweier O-Atome des Mol. wird durch in ihrer Nähe sich befindende CH<sub>3</sub>-Gruppen aufgehoben und damit ihre Geruchlosigkeit. Stark riechende Verbb. enthalten doppelt gebundenen O. Die für Riechstoffe ungünstige Bindung von 2 O-Atomen ist für die desinfizierende Wrkg. am günstigsten. N u. O beeinflussen ihre freien Valenzen in dem Sinne, daß die Giftwrkg. herabgesetzt wird. Die Wrkgg. sind auf freie Valenzen zurückzuführen. (Deutsche Parfümerie-Zeitung 1. 223—24. 20/9. 243—45. 10/10. 287—88. 15/11. 1915.) SCHÖNFELD.

J. H. Lester, *Das Weichmachen von Baumwollgeweben mit Säure*. Vf. bespricht kurz an Hand einiger Verss. die Verhältnisse, die bei der Säurebehandlung zu berücksichtigen sind, und deren Wirksamkeit. (Journ. Soc. Chem. Ind. 34. 934 bis 936. 30/9. [7/5.\*] 1915.) RÜHLE.

Fr. Fichter und Emil Müller, *Die Erschwerung der Seide mit Stannichlorid als chemische Reaktion*. Die in der Chem.-Ztg. 38. 693; C. 1914. II. 668 mitgeteilten Versuchsergebnisse werden ausführlich beschrieben. Die Stannichloridbäder ändern ihre Zus. bezüglich des Verhältnisses Sn:Cl auch nach wiederholter Verwendung zur Seidenerschwerung nicht, sie erleiden nur eine Konzentrationsabnahme. Daraus geht hervor, daß die Seide SnCl<sub>4</sub> als solches aufnimmt, und daß erst beim Waschen B. von Zinnsäure durch Hydrolyse eintritt. Die mit SnCl<sub>4</sub> in Bzl. angestellten Verss. (vgl. l. c.) haben ergeben, daß die Menge des durch die Seide aufgenommenen Salzes von der Konzentration der Lsg. unabhängig ist. Um neben der spezifischen Affinität der Seidenfaser zum SnCl<sub>4</sub> auch die spezifische Affinität des SnCl<sub>4</sub> zur Seide nachzuweisen, haben Vf. Vergleichsverss. mit SnBr<sub>4</sub> und SnJ<sub>4</sub> in Xylol angestellt. Die Affinität des SnCl<sub>4</sub> zur Seidenfaser ist weit größer als die von SnBr<sub>4</sub> und SnJ<sub>4</sub>. Auch beim Arbeiten in wss. Lsg. läßt sich

nachweisen, daß eine Verb. der Seidenfaser mit  $\text{SnCl}_4$  entsteht: die Konzentration der durch den Seidenstrang eingesaugten Lsg. ist höher als die Sn-Konzentration des Hauptvorrates (vgl. auch HEERMANN, Chem.-Ztg. 35. 829; C. 1911. I. 917). — Verb. von Alanin mit  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{Cl}_4\text{Sn}[\text{CH}_3 \cdot \text{CHNH}_2 \cdot \text{COOH}]_4$ , unl. in Bzl., ll. in W. und A., hygroskopisch. — Verb.  $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_2)_4 \cdot \text{SnCl}_4$ , erhalten durch Erhitzen von Tyrosin mit  $\text{SnCl}_4$  in Bzl. auf  $160^\circ$ ; glasartig. —  $\text{SnBr}_4$  bildet mit Alanin eine Verb.  $\text{SnBr}_4(\text{CH}_3 \cdot \text{CHNH}_2 \cdot \text{COOH})_4$ , glasartig. Die Reaktionsfähigkeit des  $\text{SnBr}_4$  ist aber geringer. Auch  $\text{SnJ}_4$  veranlaßt in Ggw. von Xylol bei höheren Temp. das Glasigwerden der Alaninkristalle; normale Additionsprodd. konnten aber nicht erhalten werden. Der günstige Einfluß der höheren Temp. auf die Anlagerung von  $\text{SnCl}_4$  konnte mit Fibroin festgestellt werden. Die  $\text{SnCl}_4$ -Aufnahme aus der Benzollsg. betrug 6,96%, bei  $140^\circ$  34,52%. Daß die Additionsverbindungen der Aminosäuren mit  $\text{SnCl}_4$  auch in wss. Lsg. entstehen können, wurde qualitativ folgendermaßen nachgewiesen. Übergießt man Glykokoll oder Alanin mit A. oder Essigäther oder Eg. (worin die Aminosäuren unl. sind), so erfolgt Lsg., sobald man  $\text{SnCl}_4$  zugibt und erwärmt. 1 Tl. Tyrosin ist in 2454 Tln. W., jedoch bereits in 14,6 Tln. einer 16,6%ig. wss.  $\text{SnCl}_4$ -Lsg. l. Die Auffassung der Additionsverb. als Einlagerungsverb. ist verfrüht und muß erst durch physikalisch-chemische Unters. gestützt werden. — Verss. bezüglich des Phosphatprozesses ergaben, daß die Aufnahme von Na-Phosphat durch Zinnsäuregel als Adsorption verläuft, daß eine auffallende Bevorzugung bestimmter chemischer Verb. vorliegt, und daß gerade Phosphorsäure und l. Phosphate mit Vorliebe adsorbiert werden, wobei sich die Salze ohne hydrolytische Spaltung als Ganzes anlagern. (Färber-Ztg. 26. 253—57. 1/10. 274—78. 15/10. 289—91. 1/11. 1915. Anorgan. Abt. Chem. Anstalt Basel.) SCHÖNFELD.

William B. Rankin, *Ein Verfahren zum Härten von gewöhnlichem Filtrierpapier*. Ein der Handelsmarke SCHLEICHER & SCHÜLL Nr. 575 sehr ähnliches Prod., welches noch rascher filtriert als jenes, wird durch folgende Arbeitsweise erhalten. Bestes Filtrierpapier wird sehr kurz in konz.  $\text{HNO}_3$ , D. 1,42, getaucht, rasch abtropfen gelassen und in fließendem W. gewaschen. Hierauf wird das Papier in etwa 0,5%ig.  $\text{NH}_3$  gelegt, um den Rest der S. zu neutralisieren, dann in fließendem W. gewaschen, zuerst zwischen Fließpapier und schließlich bei  $100^\circ$  getrocknet. Die obige Behandlung wird sodann noch einmal wiederholt. Zu beachten ist, daß das Papier bei dieser Härtung etwas schrumpft. (Pharmaceutical Journ. [4] 41. 36. 10/7. 1915. London W. C. Lab. von HARRISON & SELF.) DÜSTERBEHN.

James R. Withrow, *Die chemische Technik der Hartholzdestillationsindustrie*. Besprechung der bei der Dest. von Hartholz in Frage kommenden chemisch-technischen Verf. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 7. 912—13. November [31/8.\*] 1915. Columbus. Univ. für Ohio.) GRIMME.

S. F. Acree, *Die Aufgaben der Chemie zur Ausnutzung des Holzes*. Besprechung der Ausnutzungsmöglichkeiten von Holz, wie Dest., Extraktion, Alkoholgewinnung, Papier- und Zellstofffabrikation, sowie die Holzkonservierung. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 7. 913—15. November [31/8.\*] 1915. Madison. Lab. für Forstprodd. der Wisconsin-Univ.) GRIMME.

H. K. Benson und Marc Darrin, *Die Ausbeute an Nebenprodukten bei der zersetzenden Destillation einiger Coniferen des Westens*. Vergleichende Bestat. der Ausbeute an Terpentin und Leichtöl, Teer, Holzalkohol, Calciumacetat und Holzkohle ausgeführt mit Holzabfällen der Douglas-, Gelb- und Hemlockfichte. Betreffs

Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 7. 916—18. November [31/8.\*] 1915. Seattle. Lab. für Forstprodd. der Univ. von Washington.) GRIMME.

H. K. Benson und Herbert N. Crites, *Die Anwendung von Ammoniumhydroxyd zur Extraktion von Harz aus Holz.* Auf Grund umfassender Verss. kommen Vf. zu dem Schlusse, daß eine fünfstündige Einw. einer 5%ig.  $\text{NH}_3$ -Lsg. aus harzigem Holz bei  $70^\circ$  das Harz fast quantitativ extrahiert. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 7. 918—20. November [31/8.\*] 1915. Seattle. Lab. für Forstprodd. der Univ. von Washington.) GRIMME.

Roy C. Judd, *Entfärbung von Ahorn in der Röste.* Die Entfärbung von Ahornholz in der Röste scheint auf enzymatischen Vorgängen zu beruhen, und zwar scheinen Oxydasen in Frage zu kommen, da nur bei der Dämpfung in Ggw. von viel Luft die Entfärbung eintrat. Ggw. von  $\text{H}_2\text{O}_2$ , CO und  $\text{SO}_2$ , sowie Dämpfung in Abwesenheit von Luft verhindern die Entfärbung. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 7. 920. November [31/8.\*] 1915. Madison. Wisconsin. Lab. für Forstprodd.) GRIMME.

F. W. Kressmann, *Die Herstellung von Äthylalkohol aus Holzabfällen. II. Die Hydrolyse von Weißfichtenholz.* (I. Mitt. vgl. Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 625; C. 1914. II. 1129.) Eingehende Betriebsverss. ergaben, daß die höchsten Ausbeuten erhalten werden bei einem Kochdruck von 7,5 Atmosphären, einer Kochdauer von 20 Min., einem Verhältnis von 125 W. zu 100 Holz u. 2,5 S. zu 100 Holz. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 7. 920—22. Nov. [31/8.\*] 1915. Madison, Wisconsin. Lab. f. Forstprodd.) GRIMME.

F. W. Kressmann, *Die Herstellung von Äthylalkohol aus Holzabfällen. III. Westlärchenholz als Rohmaterial.* (II. Mitt. vgl. das vorst. Ref.) Das Holz der Westlärche (*Larix occidentalis*) eignet sich gut zur Alkoholgewinnung, wenn auch die Ausbeute hinter der Weißfichte etwas zurückbleibt. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 7. 922—23. Nov. [31/8.\*] 1915. Madison, Wisconsin. Lab. für Forstprodd.) GRIMME.

Bailey Tremper, *Die Destillation von Holz der Douglasfichte bei hohen Temperaturen.* Vergleichende Destillationsverss. mit Holzstücken u. Holzabfällen. Betreffs der Gasaubeuten sei auf das Original verwiesen. Die als Nebenprodd. erhaltene Holzkohle eignet sich gut zur Herst. von Wassergas. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 7. 926—27. Nov. [31/8.\*] 1915. Auburn, Washington. Auburn Gas Co.) GRIMME.

John E. Teeple, *Die Verwertung von Fichtenholzabfällen.* Sammelreferat über die verschiedenen technischen Verf. zur nutzbringenden Verwertung von Fichtenholzabfällen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 7. 929—30. Nov. [31/8.\*] 1915. New York.) GRIMME.

Walter F. Rittman, *Thermale Reaktionen von Petroleumkohlenwasserstoffen in Dampfform.* In Verfolg früherer Arbeiten (vgl. Journ. Soc. Chem. Ind. 33. 626; C. 1914. II. 549) bespricht Vf. die thermalen Rkk., welche im sogen. „Cracking“-Prozeß verlaufen. Als einzig klarer Gleichgewichtszustand kommt nur die B. von Kohle in Frage. Sie ist das Endprod., u. ihre B. ist proportional des C-Gehaltes des Ausgangsmaterials. Viscosität u. D. der Destillate sind schlecht in Einklang zu bringen mit den Konstanten des Ausgangsmaterials. Die B. von aromatischen KW-stoffen findet vor allem bei höheren Tempp. und hohem Druck, die von Gasolin (niedrigsiedenden KW-stoffen mit geringer D.) bei mittleren und niederen

Temp. und hohem Druck statt. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 7. 945—53. Nov. [8/9.] 1915. Pittsburgh. Chem. Section of Petrol. Div. des U. S. Bureau of Mines.) GRIMME.

Ludwig Paul, *Über die Einwirkung von Schwefel auf Vaseline*. Bei der Einw. von S auf Vaseline bei 250—300° bildet sich ein schwarzes, feines Pulver (VS). Die Lösungsfähigkeit der geschmolzenen Vaseline für S beginnt bei 80°. Bei höherem Erhitzen tritt lebhaftere Rk. ein unter H<sub>2</sub>S-Entw. Mittels Petroleum konnte das Reaktionsprod. in VS und in einen braunschwarzen Körper, VSL, leichter l. als VS, getrennt werden. Während die VSL-Lsg. in Petroleum die Haarsubstanz blond bis braun zu färben imstande ist, verhalten sich VS-Lsgg. vollständig negativ. VSL stellt wohl die erste Phase der Einw. von S auf Vaseline dar. VS ist als ziemlich S-frei anzunehmen. Beim Schmelzen von VS mit Kolophonium tritt kein H<sub>2</sub>S auf (*Kolophonium* weist die geringsten Mengen S auf); es ist unl. in NaOH und konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; löst sich teilweise beim Auskochen mit Vaseline, Kolophonium und Petroleum. VSL unterscheidet sich scharf von VS, besitzt möglicherweise vaselinähnlichen Charakter und ähnelt den Ichthyolpräparaten. (Seifensieder-Ztg. 42. 868—69. 13/10. 886—87. 20/10. 1915. Straßburg i. E.) SCHÖNFELD.

Paul Gödrich, *Über die Lichtempfindlichkeit der Petrolasphalte*. Einige Rückstände der Petroleumdest. erwiesen sich in ähnlicher Weise wie natürliche Asphalte als lichtempfindlich, u. zwar die paraffinfreien Prodd.; weiche u. halbste Petrolasphalte gaben belichtet kein Bild. Bei der Sulfurierung mit S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> nahmen die Rückstände bis zu 12% S auf u. erfuhren dadurch eine Härtung. Während bei den natürlichen Asphalten durch die Sulfurierung eine Steigerung der Lichtempfindlichkeit erzielt wird, ging diese Eigenschaft bei den Petrolasphalten durch die Sulfurierung gänzlich verloren. (Chem.-Ztg. 39. 832. 30/10. 1915. Photochem. Lab. der K. K. Graphischen Lehr- u. Versuchsanst. Wien.) JUNG.

## Patente.

Kl. 8m. Nr. 289314 vom 24/12. 1912. [15/12. 1915].

(Zus.-Pat. zu Nr. 283356; C. 1915. I. 946.)

B. Wedekind & Co. m. b. H., Uerdingen a. Rh., *Verfahren zum Färben mit Küpenfarbstoffen*, darin bestehend, daß die Reduktion des Küpenfarbstoffs in Ggw. von Alkali vorgenommen und die alkal. Lsg. der Leukoverb. mit Metallsalzen versetzt wird, deren Menge die zur Erzielung schwach saurer Küpen notwendigen nicht übersteigt, worauf die Färbung in der Suspension des gefällten Metalleukosalzes vorgenommen wird.

Kl. 10b. Nr. 289205 vom 11/12. 1913. [9/12. 1915].

(Zus.-Pat. zu Nr. 271785; C. 1914. I. 1316.)

Carlos Bonet Duran, Barcelona, Spanien, *Verfahren der Herstellung von Brennstoffbriketten unter Anwendung eines Lösungsmittels für die Bitumina*. Es gelangt an Stelle des Schwefelkohlenstoffs Rohbenzol in fein verteiltem Zustande zur Anwendung.

Kl. 10b. Nr. 289425 vom 16/4. 1914. [28/12. 1915].

(Zus.-Pat. zu Nr. 271785; C. 1914. I. 1316.)

Carlos Bonet Duran, Barcelona, Spanien, *Verfahren der Herstellung von Brenn-*

stoffbriketten unter Anwendung eines Lösungsmittels für die Bitumina, dadurch gekennzeichnet, daß an Stelle des Schwefelkohlenstoffs die Vorläufe der Benzolfabrikation in fein verteiltem Zustande zur Anwendung kommen. Wie bei dem Verf. des Hauptpat. wird das Lösungsmittel, während des Durchmischens des Brikettiergutes vor dem Brikettieren fein verteilt, z. B. dampfförmig, zugeführt.

Kl. 12i. Nr. 289065 vom 7/12. 1912. [2/12. 1915].

(Zus.-Pat. zu Nr. 257715; C. 1913. I. 1245.)

Raoul Pierre Pictet, Berlin-Wilmersdorf, *Verfahren zur Herstellung von Wasserstoff*, dadurch gekennzeichnet, daß man als Ausgangsmaterial gasförmige KW-stoffe natürlichen oder künstlichen Ursprungs verwendet. Wie bei dem Verf. des Hauptpatents führt man den KW-stoffen bei einer Temp. von 1200—1350° 18,1 Grammcaldorien für je 16 g Gas zu. Die Rk. kann dadurch erleichtert werden, daß Wasserdampf oder Sauerstoff oder beide zusammen dem zu zerlegenden Gase zugeführt werden.

Kl. 12i. Nr. 289207 vom 24/1. 1915. [9/12. 1915].

Wilibald Näher und Martin Nöding, Pforzheim, Baden, *Verfahren zur Herstellung von Wasserstoff aus Wasserdampf und Eisenspänen*, dadurch gekennzeichnet, daß Späne aus Gußeisen Verwendung finden, bei deren Herst. der die Gußeisenspäne erzeugende Stahl unter einem stumpfen bis höchstens rechten Winkel, gebildet aus der Schneide des Stahles und dem entgegenseitigen, zu bearbeitenden Gußstück, dieses letztere angreift.

Kl. 12i. Nr. 289245 vom 30/7. 1914. [9/12. 1915].

Gustav Fester, Breslau, *Verfahren zur Gewinnung vanadinreicher Niederschläge*, dadurch gekennzeichnet, daß man saure, vanadinhaltige Lsgg. bis zur dreiwertigen Stufe des Vanadins reduziert und dieses durch Oxyde, Hydroxyde oder Carbonate starker Basen fraktioniert zur Ausfällung bringt.

Kl. 12i. Nr. 289562 vom 13/12. 1912. [3/1. 1916].

(Zus.-Pat. zu Nr. 286751; C. 1915. II. 638.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Gewinnung von Stickstoffoxyden und Ammoniak*. Bei dem Verf. des Hauptpat. zur Gewinnung von Stickstoff neben Stickstoffoxyden durch Verbrennung von Ammoniak in atmosphärischer Luft ist der Sauerstoff im reagierenden Luftammoniakgemisch bei hoher Ammoniakkonzentration nicht im Überschuß vorhanden, so daß nach der Gewinnung von Stickoxyd und höheren Stickstoffoxyden reiner Luftstickstoff erhalten wird. Eine schädliche Überhitzung des Gasgemisches kann durch Zumischung eines indifferenten Gases, z. B. einer gewissen Menge des bei dem Verf. selbst gewonnenen Stickstoffs, vermieden werden.

Kl. 12i. Nr. 289563 vom 23/4. 1913. [3/1. 1916].

(Zus.-Pat. zu Nr. 286751; früheres Zus.-Pat. 289562; s. vorst. Ref.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Gewinnung von Stickstoffoxyden und Ammoniak*. Es wurde gefunden, daß man unter Innehaltung des für das Hauptverf. wesentlichen Verhältnisses von Ammoniak und Sauerstoff, auch Verbrennungsluft mit höherem Sauerstoffgehalt verwenden kann, als der Zus. der atmosphärischen Luft entspricht. Ersetzt man die Verbrennungsluft etwa bis zur Hälfte durch Sauerstoff, so besteht keine Explosionsgefahr, wie z. B. bei der Mischung von 12,3 Raumteilen Ammoniakgas mit 40 Raum-

teilen Luft und 10 Raumteilen Sauerstoff. Bei weiterer Zurückdrängung der Luft und steigendem Gehalt an Sauerstoff wird das Ammoniak-Luft-Sauerstoffgemisch brennbar, u. Maßnahmen gegen das Zurückschlagen der Flamme in die Mischgefäße sind erforderlich. Bei Anwendung von höheren Drucken erhält man *Stickstofftetroxyd* direkt und ohne Tiefkühlung in fl. Zustände.

Kl. 12k. Nr. 289162 vom 12/6. 1914. [15/12. 1915].

„Phönix“ Akt.-Ges. für Bergbau und Hüttenbetrieb, Gelsenkirchen, *Verfahren zum Aufarbeiten der Abfallschwefelsäure bei der Benzolfabrikation unter Vermischung derselben mit ammoniakhaltigen Wasser*. Es wird die unverd. S. gleichzeitig mit Ammoniakwasser und verbrauchtem Benzolwaschöl, Teeröl oder Steinkohlenteer zusammengemischt, so daß eine zur unmittelbaren Verwendung geeignete Ammoniumsulfatlauge hoher Konzentration einerseits und ein schwefelsäurefreies, unmittelbar benutzbares Teerprod. andererseits erhalten wird.

Kl. 12r. Nr. 289524 vom 2/12. 1914. [3/1. 1916].

(Zus.-Pat. zu Nr. 289162; s. vorsteh. Ref.)

„Phönix“ Akt.-Ges. für Bergbau und Hüttenbetrieb, Gelsenkirchen, *Verfahren zum Aufarbeiten der Abfallschwefelsäure bei der Benzolfabrikation unter Vermischung derselben mit ammoniakhaltigen Wasser*, darin bestehend, daß zunächst eine Mischung von Abfallsäure mit Teeröl oder verbrauchtem Waschöl oder Steinkohlenteer vorgenommen, dann dieser Mischung Ammoniakwasser, in dem zum mindesten ein Teil des Ammoniaks an Salzsäure gebunden ist, zugesetzt und hierauf Wasserdampf eingeleitet wird, wodurch die flüchtigen Bestandteile, Benzol und Homologen und Salzsäure, abdestilliert und gewonnen werden.

Kl. 12k. Nr. 289300 vom 20/6. 1914. [17/12. 1915].

Chemische Fabrik Brugg A.-G., Brugg, Schweiz, *Verfahren zum Trocknen von geschleudertem Ammoniumbicarbonat auf chemischem Wege*. Das Verf. beruht auf der Rk. zwischen Wasserdampf, Ammoniak und Kohlensäure, indem man dem geschleuderten Ammoniumbicarbonat in einem geschlossenen Rührwerkapparat genügend Ammoniak und Kohlensäure zuführt, um aus der gesamten noch im Ammoniumbicarbonat befindlichen Wassermenge Ammoniumbicarbonat aufzubauen nach der Gleichung:  $H_2O + NH_3 + CO_2 = NH_4HCO_3$ . Die chemische Zus. des Salzes wird hierbei nicht verändert.

Kl. 12o. Nr. 289133 vom 3/4. 1914. [9/12. 1915].

(Zus.-Pat. zu Nr. 284790; C. 1915. II. 251.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Dichloranthracenhexachlorid und Dichloranthracenoctochlorid*. Es werden Anthracen oder 9,10-Dichloranthracen bei Ggw. von Jod in Sulfurylchlorid chloriert und die Reaktionsprodd. durch ihre verschiedene Löslichkeit getrennt. Das Octochlorid bleibt ungel., während sich das Hexachlorid in Sulfurylchlorid löst.

Kl. 12o. Nr. 289157 vom 22/2. 1914. [7/12. 1915].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Destillation von Aluminiumäthylat*. Es wurde gefunden, daß man Aluminiumäthylat bei Atmosphärendruck unzersetzt destillieren kann, wenn man dafür Sorge trägt, die Aluminiumäthylatdämpfe weiterer Überhitzung rasch zu entziehen. Verwendet man z. B. ein niederes, auch im oberen Teil genügend heiß gehaltenes Destillationsgefäß, so daß eine Abkühlung und Kondensation im oberen Teil nicht eintritt, so geht das Aluminiumäthylat bei etwa 320° als wasserklare, schnell erstarrende Fl.

unzersetzt über; es wird so ein Prod. von gleicher Reinheit und mit gleicher Ausbeute wie bei der Vakuumdest. erhalten.

**Kl. 12o. Nr. 289182** vom 17/7. 1914. [9/12. 1915].

(Zus.-Pat. zu Nr. 284998; früheres Zus.-Pat. 284999; C. 1915. II. 295.)

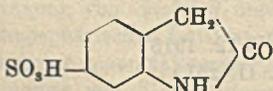
**Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Darstellung einer in Wasser leicht löslichen Silberglykocholatverbindung.** Es wurde gefunden, daß man die l. Ammoniak Silberglykocholatverb. in bequemer Weise erhält, wenn man an Stelle der Einw. von Silberoxyd auf Glykocholat bei Ggw. von Ammoniak Silbersalze mit Glykocholaten, ebenfalls bei Ggw. von Ammoniak, zur Umsetzung bringt.

**Kl. 12o. Nr. 289342** vom 13/12. 1913. [16/12. 1915].

**Bauer & Co., Berlin, Verfahren zur Herstellung von Präparaten aus Zuckerarten und Formaldehyd,** dadurch gekennzeichnet, daß Milchzucker unter Zusatz von Glucose geschmolzen und mit gasförmigem Formaldehyd behandelt wird.

**Kl. 12p. Nr. 289028** vom 15/10. 1913. [2/12. 1915].

**Julius Hausmann, Frankfurt a. M., Verfahren zur Darstellung von oxindol-p-sulfosaurem Natrium,** darin bestehend, daß man Phenylessigsäure bei Temp. zwischen 70 u. 150° mit der 3—5-fachen Menge Schwefelsäure von 66° Bé. sulfiert, die Sulfosäuren nitriert, die Nitrosulfosäuren reduziert und das Reduktionsprod., falls die Reduktion nicht in Ggw. freier S. ausgeführt wurde, nachträglich mit Mineralsäure behandelt. Die neutralen u. die sauren Alkalisalze der Sulfophenylessigsäuren stellen in W. außerordentlich ll. Körper dar. In kochendem 90%ig. Äthylalkohol ist das neutrale Natriumsalz der *p*-Sulfophenylessigsäure swl., hingegen das neutrale Natriumsalz der *o*-Sulfophenylessigsäure sl. Die sauren Natriumsalze der Sulfophenylessigsäuren zeigen die gleichen Lösungsverschiedenheiten gegenüber konz. Kochsalzlg. in der Kälte. Aus seiner h. Lsg. in konz. Kochsalzwasser krystallisiert das saure Natriumsalz der *p*-Sulfophenylessigsäure in langen Nadeln aus. Auch die sauren Natriumsalze der Nitrosulfophenylessigsäuren stellen in W. sl. Stoffe dar. Sie sind schwach gelblich gefärbt. Ihre Trennung läßt sich mittels konz. Kochsalzwassers, in welchem das saure Natriumsalz der *o*-Nitro-*p*-sulfophenylessigsäure schwerer l. ist als dasjenige der *p*-Nitro-*o*-sulfophenylessigsäure, durchführen. Aus ihren konz. wss. Lsgg. krystallisieren diese Verb. in feinen, zu Rosetten gruppierten Nadelchen aus. Das Natriumsalz der Oxindol-*p*-sulfosäure (Formel nebensteh.) ist in k. W. zwl., in h. W. ll. Aus h., konz., wss. Lsg. krystallisiert es bei schnellem Abkühlen in weißen, langgestreckten Säulen. Aus seiner wss.



Lsg. kann es durch Zufügen von Kochsalz leicht gefällt werden. Im Gegensatz hierzu ist das Natriumsalz der *p*-Amino-*o*-sulfophenylessigsäure auch in k. W. sl. und kann auch aus seinen konz. wss. Lsgg. durch Kochsalz nicht gefällt werden. Beim Versetzen seiner wss. Lsg. mit Salzsäure fällt die wl. *p*-Amino-*o*-sulfophenylessigsäure aus. Auch in h. W. ist diese wl.; aus ihrer h. wss. Lsg. krystallisiert sie beim Erkalten in langgestreckten Säulen aus. Während das Natriumsalz der Oxindol-*p*-sulfosäure beim Behandeln mit salpetriger S. in die Isatoxim-*p*-sulfosäure übergeführt wird, entsteht aus der *p*-Amino-*o*-sulfophenylessigsäure durch Einw. von salpetriger S. ein Diazokörper.

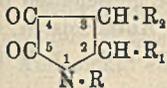
**Kl. 12p. Nr. 289246** vom 13/6. 1913. [14/12. 1915].

**Chemische Fabrik von Heyden Akt.-Ges., Radebeul b. Dresden, Verfahren zur Herstellung von mercurierten Chinolinderivaten,** dadurch gekennzeichnet, daß

man eine oder mehrere saure, salzbildende Gruppen enthaltende Derivate des Chinolins in Form ihrer Quecksilbersalze oder im Gemisch mit Quecksilbersalz bildenden Quecksilberverb. so lange erwärmt, bis die entstandenen Chinolinquecksilberverb. alkalilöslich geworden sind. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Anwendung von  $\beta$ -8-Oxychinolincarbonsäure, von 8-Oxychinolin-5-sulfosäure, von 2-Phenylchinolin-4-carbonsäure, von Chinolin-8-sulfosäure und von 8-Oxychinolin. In den Prodd. ist das Quecksilber verhältnismäßig fest gebunden, ohne aber so reaktionsunfähig zu sein wie in der medizinisch unwirksamen Mercuridibenzoesäure.

Kl. 12 p. Nr. 289 247 vom 23/8. 1914. [15/12. 1915].

**Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, Verfahren zur Darstellung von Diketopyrrolidinderivaten.** Reduziert man Diketopyrrolidine der neben-



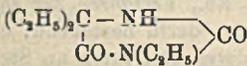
R<sub>2</sub> ein Säureradikal bedeuten, mit Zink- und Essigsäure, so gelangt man zu therapeutisch wertvollen Verb., die besonders gegen Gicht und Gelenkrheumatismus wirksam

sind. Die chemische Rk. verläuft unter Eintritt von 2, bzw. 4 Wasserstoffatomen. Das Reduktionsprod. von 1,2-Diphenyl-3-acetyl-4,5-diketopyrrolidin hat die Zus. C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N, bezw. C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>O<sub>3</sub>N; es bildet schwach bitter schmeckende Krystalle (aus Bzl.), F. 189—190°. — Ferner ist in der Patentschrift die Reduktion von 1-o-Methoxyphenyl-2-phenyl-3-acetyl-4,5-diketopyrrolidin, von 1-o-1-p-Dimethoxydiphenyl-3-acetyldiketopyrrolidin (F. 218—220°; aus Anisaldehyd, o-Anisidin und Acetylbrenztraubensäureester), von 1-p-2-p-Dimethoxydiphenyl-3-acetyldiketopyrrolidin (F. 163 bis 164°; aus Anisaldehyd, p-Anisidin und Acetylbrenztraubensäureester), von 1,2-Diphenyl-3-benzoyl-4,5-diketopyrrolidin und von 1,2-Diphenyl-4,5-diketopyrrolidin-3-carbonsäureäthylester beschrieben; es entstehen die Verb. C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>O<sub>4</sub>N (oder C<sub>19</sub>H<sub>21</sub>O<sub>4</sub>N), F. 166—168°, bezw. C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>O<sub>5</sub>N (oder C<sub>20</sub>H<sub>23</sub>O<sub>5</sub>N), F. 189—190° (die isomere aus p-Anisidin sintert schon unterhalb 100°), bezw. C<sub>22</sub>H<sub>19</sub>O<sub>3</sub>N (oder C<sub>23</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>N) F. 153 bis 154°, bezw. C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>O<sub>4</sub>N (oder C<sub>19</sub>H<sub>21</sub>O<sub>4</sub>N), F. 170—180°.

Kl. 12 p. Nr. 289 248 vom 10/4. 1914. [14/12. 1915].

**Alfred Einhorn, München, Verfahren zur Darstellung von Trialkylhydantoinen.**

Es wurde gefunden, daß sich  $\gamma, \gamma$ -Dialkylhydantoin (2,4-Diketo-5,5-dialkyltetrahydroimidazol), wie Diäthylhydantoin und Dipropylhydantoin, durch Alkylierung in Trialkylhydantoin (2,4-Diketo-5,5,3-trialkyltetrahydroimidazole) überführen lassen, welche durch ihre hypnotische Wrkg. wertvoll sind. — Triäthylhydantoin (2,4-Diketo-5,5,3-triäthyltetrahydroimidazol (s. nebenst. Formel), aus Diäthylhydantoin, alkoh. Ätzkali und Bromäthyl bei



100°, ist krystallinisch, F. 37—38°; Kp.<sub>8-9</sub> 174—180°;

in A., Methylalkohol u. Ä. ll. — Das aus Monoäthylecyanacetamid, Jodmethyl und Natrium in alkoh. Lsg. dargestellte Methyläthylecyanacetamid (weiße Nadeln, F. 87°) gibt mit Brom und Kalilauge  $\gamma, \gamma$ -Methyläthylhydantoin, lange Nadeln (aus W.), F. 141—142°. Dieses liefert beim Kochen mit Kaliumcarbonat, Jodäthyl u. Aceton  $\gamma, \gamma$ -Methyläthyl- $\epsilon$ -äthylhydantoin, farbloses Öl, Kp.<sub>20</sub> 188°; in W. l. — Dipropylhydantoin gibt beim Erhitzen mit Kaliumcarbonat, Propylbromid u. Aceton  $\gamma, \gamma, \epsilon$ -Tripropylhydantoin, krystallinisch, F. 35—35,5°, Kp.<sub>18</sub> 186—188°.

Kl. 12 p. Nr. 289 273 vom 9/12. 1914. [14/12. 1915].

(Zus.-Pat. zu Nr. 286 743; C. 1915. II. 862.)

**F. Hoffmann-La Roche & Co., Grenzach, Baden, Verfahren zur Darstellung von am Stickstoff entmethylierten Derivaten von Alkaloiden der Morphinreihe und deren Salzen,** darin bestehend, daß man an Stelle von Bromcyan Chlorcyan auf

die Alkaloide der Morphinreihe, deren Substitutionsprodd. oder hydrierten Abkömmlinge in Form ihrer durch Acidylierung der freien Hydroxylgruppen erhältlichen Derivate einwirken läßt. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. von *Diacetylcyanormorphin* aus *Diacetylmorphin* und für die Einw. von Chloreyan auf *Acetylkodein*.

**Kl. 12 p. Nr. 289274** vom 11/5. 1915. [14/12. 1915].

F. Hoffmann-La Roche & Co., Grenzach, Baden, *Verfahren zur Darstellung von N-Allylnorkodein und N-Allyldihydronorkodein*, dadurch gekennzeichnet, daß man *Norkodein*, bezw. *Dihydronorkodein* mit allylierenden Mitteln behandelt. — *N-Allylnorkodein*, aus Norkodein, Chlf. und Allyljodid, kristallisiert in zu Büscheln vereinigten weißen Nadeln, ll. in A., Bzl. und Chlf.; das Chlorhydrat ist in W. und A. ll. — Das *N-Allyldihydronorkodein* entspricht in seinen Eigenschaften dem *N-Allylnorkodein*. Die Verbb. erweisen sich als energische Antagonisten des Morphins, welche die bis jetzt für diesen Zweck empfohlenen Mittel, z. B. das Atropin, bei weitem in bezug auf ihre Wrkg. überragen.

**Kl. 12 p. Nr. 289290** vom 7/2. 1912. [14/12. 1915].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Di-1-aryl-5-pyrazolonen*, darin bestehend, daß man die von den Tetrazoverbb. aromatischer Diamine, bezw. deren Sulfosäuren sich ableitenden Dihydrazine mit  $\beta$ -Ketonsäureestern kondensiert. — *Diphenylenmethylpyrazolon*, aus Diphenylendihydrazin und Acetessigester, ist ein grauweißes Pulver, zers. sich bei 300°. — *Dipyrazolondicarbonsäureester*, aus Diphenylendihydrazin und Oxal-essigsäurediäthylester, ist ein bräunlichweißes Pulver, bei 320° noch nicht schmelzbar und unzers., gibt mit Alkalien ll. Alkalisalze. — Das aus 1,5-Diaminonaphthalin dargestellte Dihydrazin gibt mit Acetessigester ein *Dipyrazolon*, F. 268° (unter Zers.). — Das *Dipyrazolon* aus *Dichlordiphenylendihydrazin* (aus 3,3'-Dichlor-4,4'-diaminodiphenyl) und Acetessigester schm. unter Zers. bei 195–200°. — Das Dihydrazin aus *Diaminodiphenyläthylenäther* liefert mit Acetessigester ein *Dipyrazolon*, das bei 220–225° unter Zers. schm. — Ferner enthält die Patentschrift Beispiele für die Überführung von *Benzidin-o,o'-disulfosäure*, von *Diaminostilbendisulfosäure* und von *p-Aminobenzoyl-p-phenyldiaminsulfosäure* in die entsprechenden Dipyrazolone.

**Kl. 12 q. Nr. 289108** vom 24/2. 1914. [3/12. 1915].

(Zus.-Pat. zu Nr. 287994; C. 1915. II. 1161.)

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von 4,4'-Diaminodiarylketonen und deren Derivaten*, darin bestehend, daß man zwecks Darst. von 4,4'-Diaminodiarylketonen oder deren Derivaten an Stelle von N-substituierten 4,4'-Diaminodiarylmethanen oder deren Derivaten die 4,4'-Diaminodiarylmethane selbst oder deren im Arylrest substituierten Derivate mit Polysulfiden in der Wärme behandelt. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Überführung von 4,4'-Diaminodiphenylmethan in 4,4'-Diaminodiphenylketon (Nädelchen, F. 241°), von 4,4'-Diamino-3,3'-dimethyldiphenylmethan in 4,4'-Diamino-3,3'-dimethyldiphenylketon (prismatische Kryställchen, F. 207–210°; wl. in h. Bzl. und Chlf., l. in h. Ä. und Essigester), von 4,4'-Diamino-3,3'-dichlordiphenylmethan in 4,4'-Diamino-3,3'-dichlorbenzophenon (Nädelchen, F. 256°; wl. in h. Bzl., Chlf. und A., leichter l. in h. Dichlor- und Trichlorbenzol; beim Verdünnen der Lsg. in h., konz. Salzsäure tritt Dissoziation ein) und des Dinatriumsalzes der 4,4'-Diaminodiphenylmethan-3,3'-dicarbonsäure in 4,4'-Diaminobenzophenon-3,3'-dicarbonsäure (gelber Nd., aus dem Mg-Salz; F. 305° unter Zers. in h. konz. Salzsäure schwierig l., wird durch W. wieder abgeschieden; in Alkalien und Alkalicarbonaten ll.).

Kl. 12 q. Nr. 289426 vom 21/9. 1913. [21/12. 1915].

Richard Wolfenstein, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Aminosäureestern*, darin bestehend, daß man Monohalogenessigsäuretrichlortertiärbutylester mit sekundären aliphatischen Aminen kondensiert. — Der aus Chloracetylchlorid und tertiärem Trichlorbutylalkohol gewonnene Chloressigsäuretertiärtrichlorbutylester bildet helle Nadelchen, F. 49°; er gibt mit Diäthylamin den Diäthylaminoessigsäuretrichlorbutylester, Öl, Kp.<sub>30</sub> 142—145°; das Chlorhydrat schm. bei 167—168°; das Platindoppelsalz krystallisiert in Plättchen, F. 212°. — Dimethylglycintertiärtrichlorbutylester ist ein Öl; das Chlorhydrat bildet rhombische Plättchen, F. 220°; in W. sl.

Kl. 12 r. Nr. 289249 vom 27/10. 1914. [15/12. 1915].

Martin Ziegler, Berlin-Friedenau, *Verfahren zur Ölgewinnung aus bituminösen Mineralien*, dadurch gekennzeichnet, daß man das Gut stufenweise mit höher gespanntem Wasserdampf behandelt, wobei dem Gut aller Gehalt an Öl, Schwefel und Ammoniak entzogen und außer dem Öl alles verbrennungsfähige Gut als Schwelgas gewonnen wird.

Kl. 16. Nr. 289525 vom 26/2. 1914. [3/1. 1916].

August Sommermeyer, Berlin, *Verfahren und Vorrichtung zur Verarbeitung der Aufschließprodukte von Tierkadavern, Schlachtabfällen u. dgl.*, dadurch gekennzeichnet, daß man das Gemisch sich nach seinem spezifischem Gewicht schichten läßt, das Fett abzieht und die sich über dem festen Brei sammelnde wss. Brühe mit dem Brei eindickt und trocknet.

Kl. 18 b. Nr. 289418 vom 26/7. 1912. [20/12. 1915].

Gesellschaft für Elektrostahlanlagen m. b. H., Siemensstadt b. Berlin, und Wilhelm Rodenhauser, Völklingen a. Saar, *Verfahren zum Umschmelzen von Ferromangan, Ferrosilicium und anderen Kohlenstoff aufnehmenden Legierungen in elektrischen Öfen*. Es wird unter einer unmittelbar aufgetragenen Schutzschicht geschmolzen, die aus praktisch reinem Kohlenstoff (z. B. Koks) besteht.

Kl. 21 a. Nr. 289101 vom 3/10. 1912. [3/12. 1915].

Georg Preuss, Charlottenburg, *Verfahren zur Herstellung von Metallkohlekörpern* durch Erhitzen von gepulverten, miteinander legierbaren Metallen oder Metallegierungen und Graphitpulver, dadurch gekennzeichnet, daß die luftthaltige Mischung unter Druck bis zur Legierung der Metalle oder Metallegierungen erhitzt wird.

Kl. 22 a. Nr. 289350 vom 17/8. 1913. [16/12. 1915].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von substantiven Farbstoffen*. Man gelangt zu neuen Farbstoffen dadurch, daß man die Diazoverbb. der nach den Verf. der Patentschriften 163040, 250342 u. 252376 erhältlichen Aminobenzoylaminoverbb., bezw. der Sulfosäuren von Thiazolbasen selbst mit Aminoarylpyrazolonen kuppelt. Die Farbstoffe färben Baumwolle unmittelbar in klaren, gelben Tönen. Nach dem Diazotieren u. Entwickeln mit Phenylmethylpyrazolon auf der Faser liefern sie sehr kräftige, licht- und waschechte, gleichfalls gelbe Färbungen, die sich mit Hydro-sulfät vorzüglich weiß ätzen lassen. Die direkten Färbungen haben außerdem die überraschende, wertvolle Eigenschaft, durch Nachbehandeln mit Formaldehyd sehr gut waschecht zu werden. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Anwendung der Di-p-aminobenzoyl-p-aminophenylharnstoffdisulfosäure u. der Di-p-aminobenzoyl-p-aminobenzoyldiaminostilbendisulfosäure.

**Kl. 22b. Nr. 289111** vom 15/4. 1914. [3/12. 1915].

**Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zur Darstellung gelber Wollfarbstoffe.** Man erhält gelbe Wollfarbstoffe, wenn man die Sulfosäuren aromatischer Aldehyde mit o-Nitranilin oder dessen eine freie p-Stellung besitzenden Derivaten kondensiert oder die aus aromatischen Aldehyden u. o-Nitranilin oder dessen eine freie p-Stellung besitzenden Derivaten erhältlichen Prodd. nachträglich mit sulfierenden Mitteln behandelt. Diese letzteren Prodd. sind im allgemeinen nicht einheitlich, indem sie im wesentlichen aus dem Einwirkungsprod. von 1 Mol. Aldehyd auf 2 Mol. o-Nitranilin und vermutlich weiteren Einwirkungsprodd. von Aldehyd auf diese Verbb. bestehen. Man kann sowohl das Rohprod. unmittelbar wie auch dessen einzelne Bestandteile der Sulfierung unterwerfen. Die erhaltenen Farbstoffe zeichnen sich durch wertvolle Töne, gutes bis vorzügliches Egalisierungsvermögen, sowie durch ausgezeichnete Echtheitseigenschaften, wie Walk- und Waschechtheit, aus.

**Kl. 22b. Nr. 289112** vom 19/7. 1914. [3/12. 1915].

(Zus.-Pat. zu Nr. 287867; früheres Zus.-Pat. 288474; C. 1915. II. 1270.)

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh., Verfahren zur Darstellung von Sulfosäuren der Anthrachinonreihe.** Es wurde gefunden, daß auch die p-Aminooxyanthrachinone, sowie die p-Diaminoanthrachinone und deren Derivate sich durch Behandlung mit Sulfiten leicht in neue Sulfosäuren überführen lassen, welche wertvolle Farbstoffe darstellen. — Aus 1-Oxy-4-aminoanthrachinon entsteht beim Erhitzen mit Natriumsulfit, W. und Braunstein 1-Oxy-4-aminoanthrachinon-3-sulfosäure, l. in W. mit violetter, auf Zusatz von Alkali mit blauer Farbe, in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe. Nach Zusatz von Borsäure und schwachem Erwärmen nimmt letztere Lsg. eine rote Fluoreszenz an. Mit Tonerdebeize gedruckt, liefert die Sulfosäure violettrote, mit Chrombeize echte blaue Drucke. Das Natriumsalz der aus dem Natriumsalz der 1,5-Dioxy-4,8-diaminoanthrachinon-2-sulfosäure durch Kochen mit Natriumbisulfit, Natronlauge, Braunstein und W. dargestellten 1,5-Dioxy-4,8-diaminoanthrachinon-2,7-disulfosäure bildet ein dunkelblaues Pulver, das sich zum Unterschiede von der Monosulfosäure mit grünstichig blauer Farbe im W. löst und auf ungebeizter Wolle in saurem Bade klare, grünstichig blaue Färbungen von großer Lichtechtheit liefert. Die Lsg. in konz. Schwefelsäure ist gelb und nimmt auf Zusatz von Borsäure eine grünblaue Farbe an. — Das Natriumsalz der 1,4-Diaminoanthrachinonmonooxaminsäure liefert beim Erhitzen mit Natriumbisulfit, Natronlauge, Braunstein und W. auf 115° die 1,4-Diaminoanthrachinon-2-sulfosäure (braunrote Krystalle), die Wolle in saurem Bade lebhaft blauviolett färbt.

**Kl. 22b. Nr. 289279** vom 3/1. 1914. [14/12. 1915].

**Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Darstellung von Chlorderivaten des N-Dihydro-1,2,2',1'-anthrachinonazins und seiner Substitutionsprodukte.** Es wurde gefunden, daß Schwefelchloride bei Anwendung genügend hoher Temp. auf N-Dihydro-1,2,2',1'-anthrachinonazin oder dessen Substitutionsprodd. nicht schwefelnd, sondern lediglich chlorierend einwirken. Beim Erhitzen mit Chlorschwefel auf 180° entsteht Dichlor-N-dihydro-1,2,2',1'-anthrachinonazin, bei 220° ein höher chloriertes Prod., das bessere Chlorechtheit besitzt.

**Kl. 22r. Nr. 289190** vom 8/10. 1914. [9/12. 1915].

**Farbwerke Aktien-Gesellschaft, Düsseldorf, Verfahren zur gefahrlosen Entleerung der Bleiweißoxydierkammern.** Es wird das in Kammern, deren Böden eine mindestens 20° betragende Neigung nach den mit Rosten o. dgl. versehenen Aus-

fallöffnungen besitzen, erzeugte Bleiweiß von dem noch nicht oxydierten Blei abgespritzt, nach der Bodenöffnung gespült und durch sie herausgespült.

**Kl. 22 g. Nr. 289140** vom 12/2. 1915. [6/12. 1915].

**Günther Wagner**, Hannover, *Weißer Tinte*, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus einer Lsg. von Zink- oder Magnesiumhydroxyden in Ammoniak, Ätzalkalilauge oder Ammoniumsalzen besteht.

**Kl. 26 a. Nr. 289519** vom 13/12. 1913. [3/1. 1916].

**Franz Brunck**, Dortmund, *Verfahren zur Gewinnung der Nebenprodukte aus Gasen der trockenen Destillation von Kohle, Holz, Torf u. dgl.*, dadurch gekennzeichnet, daß das Rohgas zuerst einen mit Kalk beschickten Abtreibeapp. für das Gaswasser beheizt, dann durch Wäscher geführt wird, in denen der Teer und die fixen Ammoniaksalze niedergeschlagen werden und schließlich in bekannter Weise in einem Sättiger vom Ammoniak befreit wird.

**Kl. 28 a. Nr. 289188** vom 2/10. 1912. [9/12. 1915].

**Wilhelm Neuhoff**, Mülheim, Ruhr, *Verfahren zur Herstellung wasserdichten und farbeständigen, mit Anilinfarben gefärbten Leders*. Es wird das Leder nach der Färbung mit einer im wesentlichen aus einem trocknenden Öl und citronensaurem Kalk bestehenden Appretur und darauf mit einem aus Eiweißstoff und Firnis bereiteten Überzug versehen.

**Kl. 28 a. Nr. 289305** vom 30/12. 1914. [16/12. 1915].

**Otto Röhm**, Darmstadt, *Verfahren, um Blößen und Rohfelle zum Abstoßen des Narbens vorzubereiten*, gekennzeichnet durch die Benutzung von eiweiß- und fettspaltenden Enzymen, vorzüglich des *Pankreatins*.

**Kl. 28 a. Nr. 289306** vom 28/8. 1914. [17/12. 1915].

(Die Priorität der amerikan. Anmeldung vom 3/9. 1913 ist beansprucht.)

**United Shoe Machinery Company**, Paterson, New Jersey u. Boston, Mass., V. St. A., *Verfahren zum Verzieren von Leder*, dadurch gekennzeichnet, daß eine Seite eines gespannten Lederstückes mit Hitze behandelt wird, so daß diese Seite in größerem Maßstabe zusammenschrumpft als die unbehandelte Seite, wodurch auf der letzteren Seite Verzierungen in der Gestalt von Falten oder Runzeln erzeugt werden.

**Kl. 38 h. Nr. 289243** vom 8/2. 1914. [11/12. 1915].

**Friedrich Bub**, Falkenberg, Bez. Halle, *Verfahren zur Herstellung von nicht explosiblen, besonders für die Zwecke der Holzkonservierung geeigneten Präparaten*, dadurch gekennzeichnet, daß man die mit anorganischen Basen abgesättigten Mono- und Polynitroverbb. des Phenols u. seiner Homologen mit sulfosauren Salzen aromatischer KW-stoffe, bezw. ihrer Substitutionsprodd. vermischt.

**Kl. 38 h. Nr. 289504** vom 10/2. 1914. [15/12. 1915].

**Friedrich Bub**, Falkenberg, Bez. Halle, *Verfahren zum Konservieren von Holz*. Das Holz wird mit der Lsg. eines Gemisches von Kupfersulfat oder Kupfersulfat-Zinkchlorid u. mindestens 10% Mercurichlorid behandelt.

**Kl. 38 h. Nr. 289505** vom 10/2. 1914. [29/12. 1915].

**Friedrich Bub**, Falkenberg, Bez. Halle, *Verfahren zum Konservieren von Holz*. Das Holz wird mit der Lsg. eines Gemisches aus Zinkchlorid oder Zinkchlorid-Bleichlorid und mindestens 10% Mercurichlorid behandelt.

**Kl. 40a. Nr. 289077** vom 26/11. 1912. [2/12. 1915].

Jan Rueb, im Haag, Holland, *Verfahren zur Gewinnung von Zinn aus pyritischen oder anderen Zinnerzen, Konzentraten, Zinnabfällen, Schlacken u. dgl. durch Schmelzen mit schwefelhaltigen Zuschlägen*. Es werden dem Rohmaterial Eisensulfide o. dgl. im Überschuß zugesetzt, so daß das Zinn in ein Zinneisendoppelsulfid (Zinneisenstein) übergeführt wird, und daß aus diesem Stein, event. nach Röstung desselben, durch Laugung mit Alkali oder Alkalisulfidlag. eine Zinnlauge gewonnen wird, die man in bekannter Weise auf Reinzinn verarbeitet.

**Kl. 40a. Nr. 289260** vom 11/10. 1913. [15/12. 1915].

Gewerkschaft Hoffnung Christine, Brühl, Bez. Cöln, *Verfahren zur Gewinnung von Edelmetallen aus Kiesen*, bestehend in der Schmelzung der Kiese durch Zuführung äußerer Wärme und B. einer dünnflüssigen Schlacke und Behandlung des entstehenden Steines mit S. nach Regelung seines Schwefelgehaltes.

**Kl. 40c. Nr. 289493** vom 27/3. 1914. [31/12. 1915].

A/S. Metalforedling, Drontheim, *Verfahren der Kondensation von Metall-, insbesondere Zinkdämpfen im elektrischen Ofen*. Es wird eine völlige Trennung der Zinkdämpfe von den fremden Gasen dadurch erreicht, daß sie in schräg absteigenden Kanälen, Rohren u. dgl. entlang geleitet werden, wobei die Zinkdämpfe aus dem Gasgemisch aussaigern, um dann am Ende der Kanäle in flüssiger Form abgestochen zu werden, während die nicht kondensierenden Gase durch Einlaufschächte, die in den Weg der Kondensationskanäle eingebaut sind, entweichen.

**Kl. 42i. Nr. 289509** vom 30/8. 1913. [31/12. 1915].

Friedrich Edmund Kretzschmar, Berlin, *Aräometer*, dessen Schwimmer aus mehreren Kammern besteht, während der Stiel platten- oder stabförmig ausgebildet ist.

**Kl. 42i. Nr. 289510** vom 25/10. 1913. [31/12. 1915].

(Zus.-Pat. zu Nr. 289509; vgl. vorst. Ref.)

Friedrich Edmund Kretzschmar, *Aräometer*, dadurch gekennzeichnet, daß auf den Kammern zwecks Veränderung des Auftriebes verschiebbare Hülsen angeordnet sind.

**Kl. 42i. Nr. 289511** vom 30/8. 1913. [31/12. 1915].

(Zus.-Pat. zu Nr. 289509; s. vorst. Ref.)

Friedrich Edmund Kretzschmar, Berlin, *Aräometer*, dadurch gekennzeichnet, daß der plattenförmige Stiel zum Zwecke bequemer Eichung des Instruments verschiebbar angeordnet ist.

**Kl. 48c. Nr. 289103** vom 11/9. 1913. [15/12. 1915].

Westf. Stanz- und Emallierwerke A.-G. vorm. J. & H. Kerkmann, Ahlen i. W., *Verfahren zur Herstellung von Emailglasur auf Eisen unter Anwendung eines metallischen Bindegliedes*. Man erhält ein dauerhaftes Email dadurch, daß man dem gewöhnlichen Emailglasfluß Metallpulver oder Metallstaub zusetzt. Für diesen Zweck kommt vorzugsweise gepulvertes Kupfer, Nickel, Bronze, Kobalt usw. in Betracht.

**Kl. 53e. Nr. 289093** vom 7/1. 1915. [4/12. 1915].

Wilhelm Müller und Gustav Pathemann, Neuenahr, *Verfahren zur Herstellung von zuckerfreier Milch*, dadurch gekennzeichnet, daß homogenisierte Milch in dünner Schicht bei höheren Temp. (etwa 60°) der Dialyse unterworfen wird.