

Chemisches Zentralblatt.

1908 Band II.

Nr. 12.

23. September.

Apparate.

M. Th. Wulf, *Ein neuer Apparat zur Registrierung des Potentialfalles in der Atmosphäre.* Mit Hilfe des von ihm konstruierten Quarzfadenelektrometers hat der Vf. einen Registrierapp. konstruiert, der selbsttätig den Potentialfall in der Atmosphäre aufnimmt. Die Einzelheiten sind im Original mit Hilfe einer Abbildung erklärt. Der App. wird von GÜNTHER u. TEGETMEYER, Braunschweig, hergestellt. (Le Radium 5. 170—72. Juni. [3/6.] Collège St. Ignace, Walkenburg, Holland.)

SACKUR.

Bruno Kolbe, *Ein regulierbarer Schuhrheostat.* Ausführliche Beschreibung der Herst. eines Rheostaten (20 Ohm Gesamtwiderstand mit Kurbelkontakt, 1 Ergänzungs-ohm mit Gleitkontakt) und seiner Anwendung als Vergleichswiderstand, zum Nachweis des Potentialgefälles im Leiter und zur Best. des inneren Widerstandes von Elementen. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 21. 217—23. Juli. St. Petersburg.)

HÖHN.

W. Hebert Green, *Notizen über Laboratoriumsapparate.* 1. *Über die Bestimmung der Dichte mittels des gewöhnlichen birnenförmigen Gefäßes.* Besprechung einiger Fehlerquellen (Änderung des Volumens beim Aufsetzen des eingeschlifenen Stopfens etc.) und Korrekturen (Luftauftrieb). — 2. *Eine einfache aber äußerst empfindliche Form des Thermoregulators.* Das untere Ende des Gaszuführungsrohres ist trichterförmig gestaltet, wodurch ein präziseres Funktionieren des Hg-Abschlusses gewährleistet wird. Der App. gestaltet das Konstanthalten der Temp. auf 0,01° genau. — 3. *Ein empfindliches Barometer mit Temperaturkompensation.* Der obere, weite Teil des Barometers setzt sich in eine enge Röhre fort, in der sich über dem Hg Paraffinöl vom Kp. 230° befindet. Bei Temperaturänderungen kompensieren sich Ausdehnung des Hg und Vergrößerung des Dampfdruckes des Paraffinöles. (Chem. News 98. 49—50. 31/7. Melbourne. Univ.)

HÖHN.

Ed. Donath, *Periodisch arbeitender Spiritusdestillierapparat für die Vorlesung.* Das Prinzip der Rektifikation des Alkohols veranschaulicht der Vf. durch drei Kolben von etwa gleicher Größe, von denen der erste mit einem Trichter- und Ableitungsrohr, die beiden anderen mit je einem Zu- und Ableitungsrohr versehen sind. Kocht man im ersten Kolben Bier (mit einem Alkoholgehalt von 3—4%), so entsteht im zweiten ein Kondensat von verd. Weingeist von 12—15%, das durch die latente Verdampfungswärme der im ersten Kolben sich entwickelnden Wasserdämpfe zum Kochen gebracht wird. Der Vorgang wiederholt sich im dritten Kolben, und aus dessen Ableitungsrohr strömen alkoholreiche Dämpfe aus, die entzündet werden können. — Das Prinzip der Dephlegmation erläutert folgender App.: 3 kupferne Hohlkugeln I, II, III sind von anderen Hohlkugeln I', II' und III' umhüllt. In die sich ergebenden Zwischenräume fließt W. von bestimmter Temperatur oben ein und unten wieder aus, die inneren Hohlkugeln kühlend. Das Kühlwasser wird bei jeder Kugel nach oben um 6—8° kälter gewählt. Läßt

man nun in I ein W.-A.-Dampfgemisch einströmen, so dephlegmiert sich ein wasserreicheres Kondensat, ein alkoholreicheres gelangt nach II etc. Die dephlegmierten Anteile werden durch die nachrückenden Dämpfe zum Teil verdampft, somit findet auch hier Rektifikation statt. — Einen Dephlegmator, bei welchem zur Dephlegmation das W. des Kühlers verwendet wird, zeigt Fig. 32. In *A* läßt man durch *a* Bier (mit 3—4% A.) oder besser vergorene Kartoffelmaische (mit 10—12% A.) einfließen und sd, es kondensieren sich alkoholreichere Dämpfe in *B*, die durch nachrückende Dämpfe aus *A* zum Sieden gebracht, in *C* weiter rektifiziert, in *D* dephlegmiert und nach Passieren von *b* im Kühler *K* kondensiert werden, wobei durch periodisches Nachströmen von W. das warme W. durch *c* nach *D* gedrückt und hier zur Dephlegmation verwendet wird. Der Inhalt von *E* stellt dann einen Spiritus von 58—60 Vol.-% A. und darüber vor, der, angezündet, lebhaft brennt. Bei stark fuselölhaltigen Kartoffelmaischn stellt der Inhalt von *B* (sogenannter Lutterkasten der Brennapp.) das Phlegma dar, eine opalisierende bis milchige Suspension von Amylalkohol in W. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde 3. 360—62. 1/8. Lab. f. chem. Technol. an d. deutschen techn. Hochsch. Brünn.) BLOCH.

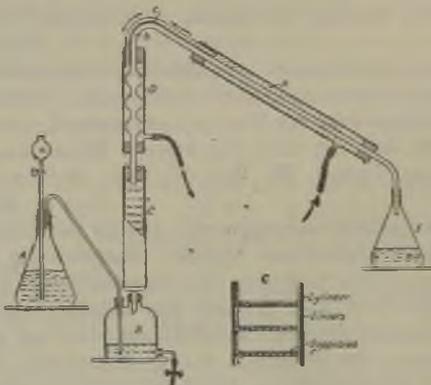


Fig. 32.

Zur Vakuum-
pumpe

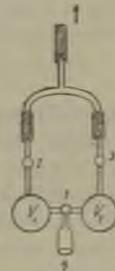


Fig. 33.

J. Freundlich, *Vorlage zur fraktionierten Destillation im Vakuum*. Die in Fig. 33 schematisch abgebildete Vorrichtung ermöglicht es, bei einer Vakuumdest. neue Gefäße als Vorlagen einzuschalten, ohne daß man die Dest. unterbrechen muß. V_1 u. V_2 sind zwei mit Bodenähnen zur Entleerung versehene Vorlagen, 1, 2 u. 3 sind Dreiweghähne, 4 der Vorstoß, in welchen das Rohr des Kühlers mündet. Die Hähne 2 und 3 sind so eingerichtet, daß bei bestimmter Hahnstellung äußere Luft Zutritt. Man destilliert nun zunächst nach V_1 , indem der Hahn 1 gegen V_2 hin geschlossen wird. Ist genügend Substanz in V_1 angesammelt, so evakuiert man durch entsprechende Stellung des Hahnes 3 auch V_2 , stellt den Hahn 1 so, daß V_2 mit Kühler und Destillierkolben verbunden und V_1 abgesperrt wird, läßt jetzt durch Drehung des Hahnes 2 Luft in V_1 einströmen u. entleert V_1 mit Hilfe des Bodenähnes. (Chem.-Ztg. 32. 820. 26/8.) HENLE.

Allgemeine und physikalische Chemie.

W. Denham Verschoyle, *Das periodische System*. Nach dem Vf. besteht kein triftiger Grund dafür die Tafel der Elemente auf 8 Gruppen zu beschränken. Der

Aufbau der Elemente, wie er z. B. von LOCKYER angegeben ist, wird als möglich anerkannt. Danach müßte man eine einfache zahlenmäßige Beziehung über die ganze Reihe erwarten. Periodizität ist unzweifelhaft, u. ihre Grundlage sollte sich in der Beziehung jeder besonderen Zwischengruppierung wiederfinden. Die wichtigste relative Beziehung der Elemente zueinander ist ihre D, und darf bei Aufstellung einer Tabelle nicht außer Acht gelassen werden. Unter Beachtung dieser Sätze stellt Vf. eine Tafel auf, bei der das Element der Nullgruppe die Basis bildet und jedes folgende Element sich von dem vorhergehenden um 4 unterscheidet, z. B.: He 4, Be 4, C 8, O 12, N 16 u. Ne 20, Mg 4, Li 8, S 12, Ar 16. Beispielsweise erhält man durch Addition von 8 bei C zu der Zahl des Nullelements He 4 das Atomgewicht des C. Wenn es überzeugend ist, daß die Elemente definierten Gruppen angehören, so erscheint es auch vernünftig und notwendig, anzunehmen, daß freie Korpuskeln den Atomen angehängt sind. Hieraus ergeben sich neue Gesichtspunkte, auf die nur andeutungsweise hingewiesen werden kann. (Chem. News 97. 226—28. 8/5.)

MEUSSER.

O. Kuhn, *Sind die stöchiometrischen Gesetze ohne Atomhypothese verständlich?* Entgegnung an WALD (Chem.-Ztg. 32. 299; C. 1908. I. 1443). Der Vf. hält seine von WALD nicht widerlegte Ansicht aufrecht, daß die Forderung der glatten, restlosen Umsetzbarkeit zwischen chemischen Verbb. bereits das Bestehen von Beziehungen voraussetzt, die den stöchiometrischen ähnlich sind. Der weitaus größte Teil der chemischen Rkk. findet statt, wenn die Zahl der Verbb. größer ist als die der Bestandteile. WALDs Betrachtungen würden also nur auf einen kleinen Teil der chemischen Rkk. anwendbar sein. Die chemischen Formeln sollen nicht die ganze Entstehungsgeschichte der Verbb. enthalten; auch die mathematischen Formeln enthalten nicht alles auf den betr. Körper bezüglichen. WALDs Rechnung mit den λ -Werten ergeben nur im Falle einfacher Platzwechsel Zahlen, die unseren Valenzen entsprechen; die Vorzeichen der λ aber haben mit dem elektrochemischen Charakter der Atome nichts zu tun. Bei gänzlicher Zers. oder Oxydations- und Reduktionsvorgängen haben die λ -Werte eine schematische, rein arithmetische Bedeutung, die mit unserem Valenzbegriff nichts gemeinsam haben. Der Vf. wirft WALD mehrfach Zirkelschlüsse vor. (Chem.-Ztg. 32. 787—69. 12/8. Turin.)

W. A. ROTH-Greifswald.

Georg Wulff, *Über die Natur krystallinischer Flüssigkeiten.* Schmilzt man *p*-Azoxyphenetol auf dem Objektglas u. läßt die isotrope, braungelbe Fl. sich recht langsam abkühlen, so entstehen in ihrem Inneren plötzlich hellgelbe, doppeltbrechende Tröpfchen, die an der Oberfläche rasch zu einer doppeltbrechenden, nicht flüssigen Kruste zusammenfließen. Unter letzterer sieht man während ihres Wachsens Konzentrationsströmungen, wie solche das Wachsen des Krystalls in einer Lsg. begleiten. Bevor die Kruste die ganze Fl. aufzehrt, wandeln sie und der Flüssigkeitsrest sich in ein opakes Aggregat von nadelförmigen Krystallen um. Die anfänglichen Tröpfchen gleichen vollständig den von O. LEHMANN beschriebenen und abgebildeten fl. Krystallen. Vf. sieht in der „trüben Phase“ ein Gemisch von Lsg. und aus ihr sich ausscheidenden Krystallen der gel. Substanz. Diese ist nach ihm auch ein Gemisch, und zwar von zwei isomorphen Substanzen, von denen die eine zwei feste Phasen (A_1 und B_1) besitzt, die andere nur eine (B_2). A_1 scheidet sich zuerst aus und wird dann, wenn B_2 fest wird, etwas unterkühlt in B_1 umgewandelt, womit der ganze Tropfen erstarrt. A_1 ist bei höherer Temp. stabil, B_1 und B_2 sind isomorph. Die fl. Krystalle, mit deren B. die Ausscheidung von A_1 beginnt, sind hiernach sphärolithische Aggregate der Krystalle dieser Phase, getränkt mit Mutterflüssigkeit. — Beim *Cholesterylbenzooat* sieht man die Körnchen der trüben Phase noch wachsen, bis große Krystalldrusen der definitiven Phase erscheinen u. die Körnchen aufsaugen. Die noch vorhandene Fl. wird hierdurch klar, bis auch

in ihr Krystalle der definitiven Phase erscheinen. — In geschm. *p*-Azoxyzimtsäure-äthylester wachsen entstehende schöne Sphärolithen unter Schichtenbildung rund weiter, bis vor Erschöpfung der Fl. fast plötzliche Umwandlung des Ganzen in die definitive feste Phase eintritt. — In allen drei Fällen ist also im Moment der Umwandlung in die definitive feste Phase noch ein Teil der fl. vorhanden. Das ist nur begreiflich, wenn die trübe Phase nicht die Umwandlung einer einheitlichen Phase in eine andere ebenfalls einheitliche, sondern das Ausscheiden einer festen Phase aus einer Lsg. darstellt. Die Ggw. ursprünglicher Mutterflüssigkeit beim Übergang in die definitive feste Phase stellt die ganze Theorie der „trüben Phase“ in Widerspruch mit der allgemeinen Phasenlehre, da wir bei der Umwandlungstemp. in die definitive feste Phase für einen unabhängigen Bestandteil (Stoff) das Zusammensein von vier Phasen voraussetzen müssen (fl., krystallinisch-fl. [trüb], fest und gasförmig), während nach der Phasenregel die Phasenzahl höchstens um zwei die Zahl der unabhängigen Bestandteile (Stoffe) übertreffen kann. Stoffe mit krystallinisch-fl. (trüber) Phase können nach alledem nicht homogene Körper im chemischen Sinne sein, sondern sind wahrscheinlich Gemische zweier isomorpher oder, allgemeiner gesagt, isodimorpher Körper, von denen einer den F. unterhalb des Umwandlungspunktes in die zweite feste Phase hat, der andere aber oberhalb. Bei solcher Natur der betreffenden Körper wird der Umstand erklärlich, daß dieselben für einheitliche chemische Verbb. gehalten werden; die Trennung der beiden isomorphen Bestandteile ist eben bei ihrer wahrscheinlich fast gleichen Löslichkeit schwierig, wenn nicht unmöglich, und könnte vielleicht nur im Zustand der „trüben Phase“ gelingen, wenn Vfs. Erklärung der Natur derselben der Wirklichkeit entspricht. (Ztschr. f. Krystallogr. 45. 209–13. 18/8.) ETZOLD.

P. Gruner, *Über die aufeinanderfolgenden Änderungen der wissenschaftlichen Ansichten über die Natur der Elektrizität*. Populärer, zusammenfassender Vortrag. Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 28. 16–28. 16/7. 1908. [Nov. 1907.*] Frankfurt a/M.-Bern.) W. A. ROTH-Greifswald.

A. E. F. Auschuß für Einheiten und Formelgrößen, *Drei Entwürfe*: I. Begriffsbestimmung für Potential, Potentialdifferenz, elektromotorische Kraft, Spannung, Spannungsdifferenz. II. Leitfähigkeit und Leitwert. III. Der Wert des mechanischen Wärmeäquivalents. Die elektrische Spannung P_{AB} ist nach Zahlenwert u. Vorzeichen gleich der Arbeit, die nötig ist, um die Elektrizitätsmenge $+1$ von B nach A zu schaffen. Ist die Arbeit von dem Weg von B nach A unabhängig, so bezeichnet man die Spannung auch als Potentialdifferenz Δ_{AB} zwischen A und B . Beide Größen beziehen sich stets auf zwei Punkte. Der Minuendus ist das Potential von A . Unter dem Potential eines Punktes ist seine Potentialdifferenz gegen die Erde zu verstehen. Die Spannungsdifferenz $P_1 - P_2$ bezieht sich immer auf 4 Punkte. Unter elektromotorischer Kraft (EMK.) versteht man die Fähigkeit eines Systems (einer Elektrizitätsquelle) Spannungen zu erzeugen. Die EMK. wird durch die Spannung zwischen den Enden der offenen Elektrizitätsquelle gemessen.

Das Reziproke des Widerstandes heißt Leitwert, seine Einheit im praktischen elektromagnetischen Maßsystem SIEMENS (S). Das Reziproke des spezifischen Widerstandes heißt Leitfähigkeit oder spezifischer Leitwert. Der Name SIEMENS, der durch das Verwerfen der alten „Siemensinheit“ aus der Nomenklatur verschwunden war, soll also wieder benutzt werden, und zwar an Stelle des von Lord KELVIN vorgeschlagenen *Mho*.

Eine eingehende Diskussion der in den letzten Jahren ausgeführten elektrisch-thermischen Präzisionsarbeiten führt zu folgenden Zahlenwerten. Der Arbeitswert

der 15°-Calorie ist $4,188 \times 10^7$ Ergs, der Arbeitswert der mittleren (1—100°) Calorie ist dem Arbeitswert der 15°-Calorie als gleich zu erachten. Der numerische Wert der Gaskonstanten ist $R = 0,8316 \times 10^9$, wenn als Einheit der Arbeit das Erg, und $= 1,985$, wenn als Einheit der Arbeit die Grammc calorie gewählt wird. Die Konstante des JOULESchen Gesetzes ist 0,2387.

Setzt man die spezifische Wärme des Wassers bei 15° = 1, so ist sie bei 10° 1,0016, bei 20° 0,9990. Ein Grad der Wasserstoffskala ist in der Nähe von 15° um $0,0004^{\circ}$ größer als ein Grad der Stickstoffskala. Die fünf Werte der Arbeitsgröße der 15°-Calorie sind: ROWLAND 4,187, MICULESCU 4,183, GRIFFITHS 4,192, SCHUSTER u. GANNON 4,191, CALLENDAR-BARNES $4,187 \times 10^7$ Erg. Der Fehler des Schlußwertes 4,188 dürfte etwa $\pm 0,002$ sein. Der Arbeitswert der mittleren (0—100°) Calorie ist von REYNOLDS und MOORBY zu 4,183, von BARNES zu 4,186, von DIETERICI zu $4,192 \times 10^7$ Erg gefunden worden. Das Mittel 4,187 hat einen wahrscheinlichen Fehler von $\pm 0,004$. Die beiden Mittelwerte sind also innerhalb ihrer Versuchsfehler gleich. (Ber. Dtsch. Physik. Ges. 6. 578—90. 30/7.)

W. A. ROTH-Greifswald.

G. Athanasiadis, Elektrischer Bogen zwischen einer festen Elektrode und einer Flüssigkeit. Als Elektrolyt dienten Lsgg. von phosphorsauren Salzen oder verdünnte Schwefelsäure. Die eine Elektrode bestand aus einer festen Kohleplatte, die andere aus beweglichen Stäben aus Kohle oder Metallen, die Potentialdifferenz 220 Volt. Ist der Stab Anode, so kann die Stromstärke durch Verminderung des Widerstandes auf 6 Amp. gesteigert werden; dann sinkt sie infolge Polarisation der Elektrode plötzlich auf 0,5 Amp. Beim Wechseln der Pole bildet sich ein Bogen, der Draht schmilzt, und die Fl. kommt zum Sieden, gleichzeitig ist der Strom dauernd intermittierend. Durch Einschalten einer Kapazität von 10 bis 20 Mikrofarad wird der Bogen noch intensiver. Legt man in den Stromkreis des Bogens einen Ruhmkorff, so erhält man sehr starke Funken von 8—9 cm Länge, da der Bogen wie ein Wehneltunterbrecher wirkt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 304—7. [3/8.*])

SACKUR.

M. Pouchon, Über die Leitfähigkeit der Lösungen von Salzen in Säuren. BOIZARD hat beobachtet (Ann. Chim. et Phys. [8] 13. 433; C. 1908. I. 1915), daß der Zusatz des Salzes zur Lsg. seiner S. die Leitfähigkeit erniedrigt. Der Vf. hat diese Verss. auf Lsgg. von Phosphorsäure und Kaliummono-, -di- und -triphosphat ausgedehnt, und zwar nach einer etwas modifizierten KOHLBAUSCHSchen Methode. Tatsächlich ergab sich in verd. Phosphorsäurelsgg. beim Zusatz irgend eines der Salze eine Erniedrigung der Leitfähigkeit, die erst bei weiterem Zusatz zurück- und schließlich in eine Erhöhung überging. Eine Deutung dieser Verhältnisse gelingt unter der Annahme, daß sich in der Lsg. Molekeln von der Formel $H_3PO_4KH_2PO_4$ bilden, die übrigens von STAUDENMEYER (Ztschr. f. anorg. Ch. 5. 394; C. 94. I. 193) in kristallisierter Form erhalten wurden. (Le Radium 5. 167—70. Juni. [5/6.] Lab. de BOUTY. Faculté des Sciences.)

SACKUR.

H. Schering, Registrierungen des spezifischen Leitvermögens der atmosphärischen Luft. (Cf. Ann. der Physik [4] 20. 174; C. 1906. II. 1.) Um das Leitvermögen aus den Zerstreungsmessungen berechnen zu können, muß der Strom von der Sättigung weit entfernt sein (OHMScher Strom). Der neue vom Vf. konstruierte App. ist nicht kompensiös und nicht leicht transportabel, aber er erlaubt als Stationsapp. schnelle Messungen und Registrierung. Der Zerstreungskörper ist ein dünner, horizontal ausgespannter Draht, der von einem weiten konzentrischen Drahtzylinder umhüllt ist. Der Vf. beschreibt eine durch Holzpackung gegen schnelle Temperaturschwankungen geschützte Isolation zur Ausspannung des langen Zer-

streuungsdrahtes. Zur Registrierung wird zwischen eine Stromquelle und den Zerstreungsdraht ein hoher Widerstand (regulierbare Uranzelle) geschaltet, dessen Spannungsabfall mit Hilfe eines Spiegelelektrometers photographisch registriert wird. Diese Versuchsanordnung eignet sich nur für langsame Registrierungsgeschwindigkeit, sie gibt das Reziproke der Leitfähigkeit; eine Bronsonzelle mit Polonium als Ionisator würde noch geeigneter sein als eine Urannitratzelle. — Bei einer zweiten Versuchsanordnung wird der Zerstreungsdraht direkt mit dem Elektrometer verbunden. Der Zerstreungsdraht wird jede sechzigste Sekunde auf ein bestimmtes Potential aufgeladen. Die Registrierung zeigt sehr schnelle und starke Schwankungen im Leitvermögen. Es scheint, daß die Luft auch an räumlich nicht weit entfernten Stellen verschiedene Leitfähigkeit haben kann u. durch Luftbewegung in den App. geschafft wird. — Die zweite Methode ist die genauer und schneller registrierende. (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1908. 201—18. [27/7. 1907.*].) W. A. ROTH-Greifsw.

Edouard Branly, *Über die Detektoren mit Tellur- und Telluridspitzen* (S. 663). Die vom Vf. beschriebenen Detektoren funktionieren infolge Veränderung ihres Widerstandes; denn sie versagen, wenn die angelegte EMK. zu gering ist. Ihre Wirkungsweise macht sie den von TISSOT beschriebenen thermoelektrischen Detektoren überlegen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 301. [3/8.*]) SACKUB.

Erich Pringal, *Über den wesentlichen Einfluß von Spuren nitroser Gase auf die Kondensation von Wasserdampf*. Der Vf. setzt die Unters. von BARKOW (Ann. der Physik [4] 23. 317; C. 1907. II. 505) über die kondensierende Wrkg. des Ozons und der Stickoxyde fort und bedient sich im wesentlichen der gleichen Methode. Zunächst mußte festgestellt werden, ob Ozon auch in Abwesenheit von Stickoxyden Nebelbildung veranlaßt. Durch Absorption der nitrosen Dämpfe mittels verd. Natronlange ergab sich, daß mit zunehmender Reinheit des Ozons die D. des sich spontan wie des bei Expansionen bildenden Nebels abnahm. Wenigstens der Hauptsache nach tritt also die Niederschlagsbildung an den nitrosen Gasen ein, die ihrerseits wohl durch Oxydation des Luftstickstoffs durch Ozon entstehen. Ein elektrisches Feld übt auf den entstandenen „feinen Dunst“ keine Wrkg. aus; dieser enthält also keine geladenen Tröpfchen. Auch Verss. über den Einfluß eines Wechselfeldes auf die Kondensation von Wasserdampf in Luft oder Sauerstoff lassen sich durch die Entstehung von Spuren nitroser Dämpfe deuten. Ganz reines Ozon scheint demnach die Nebelbildung nicht zu begünstigen. (Ann. der Physik [4] 26. 727—50. 28/7. [2/6.] Marburg. Physik. Inst.) SACKUB.

Otto Reichenheim, *Anodenstrahlen*. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 26. 5—15. — C. 1908. I. 2008.) W. A. ROTH-Greifswald.

J. Chaudier, *Über die elektro-optischen Eigenschaften von Flüssigkeitsgemischen*. Der Vf. referiert zunächst die Ergebnisse von MAJORANA, SCHMAUSS, MESLIN, COTTON und MOUTON über die magneto- und elektro-optischen Eigenschaften von kolloidalen Lsgg. und Suspensionen. Seine eigenen Verss. über dieses Thema, die an anderer Stelle ausführlich mitgeteilt werden (Thèse présentée à la Faculté des Sciences à Paris, 8. Mai 1908), führen zu dem Schluß, daß alle inhomogenen Fll. unter dem Einfluß irgend einer gerichteten Kraft, sei es eine magnetische, elektrische oder die Gravitation, die gleichen Erscheinungen des Dichroismus und der Doppelbrechung zeigen, und daß beim Übergang von grob kristallinischen, suspendierten Pulvern zu ultramikroskopischen Teilchen nur quantitative Unterschiede auftreten. (Le Radium 5. 162—66. Juni. [20/5.] Lab. de MESLIN. Faculté des Sciences, Montpellier.) SACKUB.

J. Laub, *Über die durch Röntgenstrahlen erzeugten sekundären Kathodenstrahlen.* Röntgenstrahlen fallen auf eine Platte aus Platin, Aluminium oder Ruß, die ihrerseits elektrometrisch meßbare Sekundärstrahlen aussendet. Die Platte selbst ist drehbar und kann auf ein beliebig hohes, positives Potential aufgeladen werden, wodurch die Geschwindigkeit der Sekundärstrahlen vermindert wird. Von ähnlichen früheren Verss. unterscheidet sich diese Anordnung besonders durch die Güte des Vakuums, durch das sich die Sekundärstrahlen ausbreiten. Die Ergebnisse lassen sich folgendermaßen zusammenfassen: die Emission der Elektronen wächst mit der D. des bestrahlten Körpers und mit der Intensität der primären Röntgenstrahlen. Sie hängt von der Härte der Röntgenröhre ab und durchläuft an einer gewissen Stelle ein Maximum. Ihre Emission ist um so größer, je schiefer der Inzidenzwinkel der Primärstrahlen ist. Eine meßbare Verminderung ihrer Geschwindigkeit wurde erst beobachtet, wenn das an die Platte angelegte positive Potential mehr als 1500 Volt betrug. Bei einer gewissen Spannung erreicht die Geschwindigkeitsverminderung einen Maximalwert, und zwar wächst die Spannung mit der Härte der primären Röntgenröhre. Die Resultate lassen sich am besten durch die WIENSche Hypothese deuten, daß die sekundären Kathodenstrahlen ihre Energie den in den Röntgenstrahlen enthaltenen Energiequanten und nicht der Energie der bestrahlten Atome verdanken. (Ann. der Physik [4] 26. 712—26. 28/7. [3/6.] Würzburg. Physik. Inst.)

SACKUR.

Heinrich Willy Schmidt, *Über die Strahlenverteilung an radioaktiven Körpern. Bemerkung zur gleichnamigen Arbeit von H. Greinacher.* (Cf. S. 378) GREINACHER hatte den „Flächeneffekt“ durch die Annahme von Sekundärstrahlen erklärt unter Zuhilfenahme der Vorstellung, daß alle von einem γ -Strahl erzeugten Sekundärstrahlen hauptsächlich in dessen eigener Richtung gingen. Der Vf. erklärt den Effekt durch die Annahme, daß die aus einer Fläche austretende zerstreute β -Strahlung dem LAMBERTschen Kosinusetz folgt. Die Grundbedingungen für die Gültigkeit des Gesetzes sind erfüllt und Beobachtungen von MC. CLELLAND deuten darauf hin, daß das \cos -Gesetz für die β -Strahlen gilt. GREINACHERS Beobachtung, daß die Strahlungsintensität des Uranoxyd-Gypsgemisches selbst durch ziemlich bedeutenden Mennigezusatz kaum abnimmt, läßt sich, wie der Vf. ausführlich zeigt, mit den vorliegenden Resultaten über den Durchgang von β -Strahlen durch Materie in Einklang bringen. Es kommt bei Verss. mit β -Strahlen auf zwei Faktoren an, auf die durchgehende und die reflektierte Strahlung. Bei anderen Verss. von GREINACHER, wo er z. B. ein Ra-Präparat in der Mitte eines Pb-Würfels anbringt, hat man es mit wirklicher Sekundärstrahlung zu tun, die von den γ -Strahlen ausgelöst werden. Die photographische Wrkg. der γ -Strahlen rührt hauptsächlich von den ausgelösten Sekundärstrahlen her. (Physikal. Ztschr. 9. 537 bis 541. 15/8. [27/6.] Gießen. Phys. Inst. d. Univ.)

W. A. ROTH-Greifswald.

A. de Gramont, *Über die quantitativen Angaben von Dissoziationspektren.* Silber. Die Zahl und Intensität der Strahlen des Silbers, die man in den Dissoziationspektren mineralischer Leiter im Funken erhält, stehen in direkter u. konstanter Beziehung zu dem Gehalt der untersuchten Proben an Silber. Die zur Unters. benutzte Methode hat der Vf. bereits früher beschrieben (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 231; C. 1907. II. 1441). Eine Reihe von Verss. mit Legierungen und Mineralien verschiedenen, von 0,0001—1% wachsenden Gehaltes zeigen, daß man tatsächlich die spektroskopische Aufnahme zur quantitativen Analyse mit Erfolg benutzen kann. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 307—9. [27/7.*])

SACKUR.

A. Pflüger, *Die Gesetze der Temperaturstrahlung und die Intensitätsverteilung im Spektrum der Quecksilberlampe.* Die Bestrebungen zur Schaffung eines brauch-

baren Molekülmodelles machen quantitative Messungen in Linien und Bandenspektren wünschenswert; die vorliegende Unters. liefert einen Beitrag zur Lsg. dieser Frage. Es wurden sowohl Intensitätsmessungen (mit dem LUMMER-BRODHUNschen Photometer wie mit einer Thermosäule) wie Absorptionsmessungen des leuchtenden Dampfes vorgenommen. Die Ergebnisse lassen sich im Beferat nicht kurz wiedergeben. (Ann. der Physik [4] 26. 789—805. 28/7. [6/6.] Bonn. Physik. Inst.) SACKUR.

W. Ritz, Über ein neues Gesetz der Serienspektren. (Vorläufige Mitteilung.)

Man kann ohne neue Konstanten aus bekannten Spektralserien eines Elements neue Serien ableiten, durch welche fast alle neuerdings bei den Alkalien entdeckte Serien und Linien dargestellt werden. Der Vf. hat früher (Physikal. Ztschr. 9. 244; C. 1908. I. 1825) eine Serienformel aufgestellt, die eine Ordnungszahl, eine universelle Konstante und zwei individuelle Konstanten enthält. *Die Spektren von Wasserstoff, Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium, Caesium, Kupfer, Helium, und die Spektren der Erdalkalien* werden kritisch durchgerechnet. (Physikal. Ztschr. 9. 521—29. 15/8. [Juni]. Göttingen.)

W. A. ROTH-Greifswald.

J. Stark und W. Steubing, Über die spektrale Intensitätsverteilung der Kanalstrahlen in Wasserstoff. (Ann. der Physik [4] 26. 918—26. 25/8. [16/6.]. — C. 1908. II. 137.)

BUSCH.

H. Rebenstorff, Versuche mit heißem Wasserdampf. Beschreibung von Vers. mit einfacher Apparatur zur Demonstration der Kondensation von Wasserdampf durch k. W., des Siedens kälteren W. bei geringem Druck, der Kraftleistung des Dampfes etc., ferner der Schwere des Dampfes, letzteres durch Aufblähen von Gummiballons mit Dampf. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 21. 232—37. Juli. Dresden.)

HÖHN.

A. Stroman, Magnet und glühendes Eisen. Demonstration des magnetischen Verhaltens von glühendem Eisen: Man hängt ein dünnes Eisendrähtchen pendelartig an die Öse eines Platindrahtes und erhitzt es im Mantel einer Bunsenflamme zu möglichst heller Glut. Nach Annäherung eines starken Magnetpols u. Wegziehen der Flamme erfolgt die Anziehung erst, wenn sich das Fe bis zu einem bestimmten Grad der Rotglut abgekühlt hat. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 21. 250. Juli. Friedberg, Hessen.)

HÖHN.

Hermann Sommerlad, Nachweis der durch die Funkenentladung in Luft gebildeten Oxyde des Stickstoffs. Man stellt die Funkenstrecke durch Einführung von zwei starken Kupferdrähten in die äußeren Öffnungen einer 3-halsigen WOLFFSchen Flasche her und bringt durch den mittleren Tubus mit Sulfanilsäure- α -naphthylaminlg. oder alkoh. Diphenylaminlg. getränkte Filtrierpapiersteifen in ihre Nähe. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 21. 250—51. Juli. Breslau.)

HÖHN.

Anorganische Chemie.

H. A. Miers und F. Isaac, Die Erstarrungstemperatur von Wasser in zugeschmolzenen Röhren. Wird W. in zugeschmolzenen Röhren bei sinkender Temp. geschüttelt, so kristallisiert es zunächst in fächerigen Kristallen u. dann in einem Schauer, zwischen $-1,6$ und -2° (im Mittel für reines W. $-1,9^{\circ}$). Dies stimmt mit der von PULFRICH gefundenen Temp. von stärkster Lichtbrechung überein. Wenn die Rohre Splitter enthalten (Glas, Granat, Bleiglanz, Blei), tritt die Kry-

stallisation etwas früher ein (bei $-0,4^{\circ}$). (Brit. Assoc. Rep. 1906. 522; Ztschr. f. Krystallogr. 45. 299. 18/8. Ref. BOWMAN.) ETZOLD.

Rudolf Schenck und V. Falcke, Über das Wasserstoffpersulfid. (Vgl. BLOCH, HÖHN, S. 218.) Die Vf. haben, um den Parallelismus zwischen dem Polyphosphorwasserstoff, P_3H_3 , und dem Polyschwefelwasserstoff zu studieren, letzteren aus Kaliumpolysulfid hergestellt. Sie lösten 112 g KOH in 2 l W., sättigten die Lsg. unter Luftabschluß mit H_2S , gaben weitere 112 g KOH zu, dann in der Wärme etwa 250 g Schwefelblumen, kühlten die schnell filtrierte Lsg. und gossen sie in 2 l reine konz. HCl, wobei sich ein hellgelbes Öl abschied, das sie nach 10 Minuten von der Fl. trennten, mit verd. HCl wuschen (Ausbeute 130 g), mit $CaCl_2$ trockneten und dann im Vakuum mittels einer GERYCKSchen Ölluftpumpe destillierten. (Alle gebrauchten Gefäße dämpften sie und kochten sie mit H_2SO_4 aus zur Entfernung der oberflächlichen Alkalisicht.) Sie erhielten bei 43–50° (4–5 mm Druck) eine fast farblose, sehr flüchtige, sehr stark lichtbrechende, in ihrem Aussehen an frisch destillierten CS_2 erinnernde Fl. von D.¹⁵ 1,56–1,61 (der niedrig sd. Fraktion; die höher sdd., bis 56°, zeigten Gelbfärbung und enthielten offenbar gel. S), deren Geruch an Campher und an langsam verbrennenden S erinnert. Sie zers. sich in Ggw. kleiner Alkalimengen oder durch spitze und rauhe Gegenstände in H_2S und S, löst sich in CS_2 , Bzl., A. und Ä., zers. sich aber dabei, namentlich in äth. Lsg., in H_2S und S und ist lange beständig in trockenem, frisch destilliertem Bromoform. — Zur Analyse zersetzten die Vf. eine abgewogene Menge durch längeres Erhitzen mit Ä. unter Rückfluß in H_2S und S, wogen den zurückgebliebenen S und bestimmten den abgespaltenen H_2S mittels Jodjodkaliumlg. Beide Bestimmungsarten, sowie die Best. des Molekulargewichts aus der Gefrierpunkterniedrigung beim Auflösen in Bromoform zeigen, daß seine Zus. der Formel H_2S_8 eines Wasserstofftrisulfids entspricht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2600–3. 25/7. [30/6.] Physik.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule Aachen.) BLOCH.

L. Marino, Über Strukturisomerie. Bereitung asymmetrischer Selenite. Die Einw. von seleniger S. auf Bleidioxyd verläuft verschieden je nach den Bedingungen. Mit verd. S. findet auch bei längerem Kochen keine Reduktion statt; bei mittlerer Konzentration entsteht gewöhnliches s. Selenit, $PbSeO_3$, mit geringen Mengen Seleniat, $PbSeO_4$; bei starken Konzentrationen bildet sich dagegen neben gewöhnlichem Selenit ein gelbes Salz, $Pb_2Se_2O_7$. Zur Darst. des letzteren fügt man in einem 100 ccm-Gefäß zur Lsg. von 25 g SeO_2 in 25 ccm W. allmählich 20 g Na_2CO_3 , 10 g H_2O und dann 30 g feuchtes PbO_2 (2 g = 0,94 PbO_2) u. erhitzt direkt unter Rühren bis zum Kochen u. zum Verschwinden jedes Körnchens PbO_2 . — Vf. weist auf die Gefährlichkeit des Arbeitens mit konz. Lsgg. von seleniger Säure hin, die auf der Haut große lokale Schmerzen und Vergiftungserscheinungen hervorriefen. Die Gefühlsempfindlichkeit eines verletzten Fingers vom Vf. kehrte z. B. erst nach etwa 2 Monaten wieder. — Feines, gelbes Krystallpulver auch bei mehrstdg. Erhitzen auf 200–250° nur Spuren von H_2SeO_3 verlierend, unl. in W., verd. H_2SO_4 und HNO_3 , l. in mäßig konz. HCl unter Cl-Entw.; gibt beim längeren Kochen mit konz. HNO_3 gewöhnliches Selenit; macht aus einer auch nur essigsäuren KJ-Lsg. sogleich Jod frei; gibt mit (10–15%) K_2CO_3 langsam PbO_2 , sofort beim Kochen; völlig l. in KOH und NaOH; H_2S zers. unter Fällung des ganzen Pb und Se; entwickelt mit $H_2C_2O_4$ -Lsg. beim Kochen quantitativ CO_2 ; unl. im Gegensatz zu $PbSeO_4$ in NH_3 bei Ggw. von Ammoniumtartrat. Beim 4–5-stdg. Digerieren von 1 g $Pb_2Se_2O_7$ mit 2 g K_2CO_3 in 50 ccm W. entsteht 1 Mol. PbO_2 und 1 Mol. PbO , ebenso fällt HNO_3 (4–5%ig.) aus der Lsg. von $Pb_2Se_2O_7$ in 15%ig. NaOH Pb_2O_3 . Bei 6-stdg. Erhitzen auf 200° geht $Pb_2Se_2O_7$ in ein weißes Isomeres, $Pb_3Se_2O_7$, l. in k., verd.

HNO₃, über; liefert, mit Alkalicarbonaten gekocht, nicht mehr PbO₂ u. mit H₂C₂O₄ nicht mehr CO₂; H₂S gibt ein Mol. Bleiselenit und -seleniat. Im Gegensatz zum weißen ist das gelbe Pb₂Se₂O₇, bei 40–50° 1/2 Stde. mit KMnO₄ erhitzt, beständig; bei längerem Erhitzen auf 80° mit KMnO₄ und H₂SO₄ wird H₂SeO₃ freigemacht und 2 Atome O zur Oxydation verbraucht. Auf Grund ihres Verhaltens nimmt Vf. für die beiden Isomeren die folgenden zwei Konstitutionsformeln an:



(Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. I. 858–66. 21/6.; Ztschr. f. anorg. Ch. 59. 450–60. 9/9. Florenz. Chem.-pharmazeut. Lab. des K. Inst. für höhere Studien.)

ROTH-Cöthen.

G. Pellini und S. Pedrina, *Selen und Jod*. Nach SCHNEIDER (POGGENDORFFS Ann. 129. 627) bilden Selen u. Jod die beiden Verb. Se₂J₂ und SeJ₄. Vf. haben diese Angaben im Hinblick auf die Unterss. von BOULOUCH (C. r. d. l'Acad. des sciences 136. 1577; C. 1903. II. 325) einer Prüfung unterzogen. Bestimmt wurde der Gang der Schmelz- und Erstarrungskurven der Gemische von Jod und Selen verschiedener Zus. Nach den tabellarisch u. graphisch wiedergegebenen Resultaten bilden Selen und Jod miteinander keine Verb. Das Eutektikum schm. bei 58° u. entspricht fast genau der angenommenen Verb. Se₂J₂. SCHNEIDER hatte es jedenfalls mit Gemischen bestimmter Zus., aber nicht mit wahren Verb. zu tun. Nach den Unterss. der Vf. verhält sich also Selen gegen Jod ganz analog dem Schwefel. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. II. 78–81. 15/7. Padua. Allgem. chem. Univ.-Inst.)

ROTH-Cöthen.

M. C. Schuyten, *Über die Reaktionsfähigkeit der Halogene Cl, Br, J in bezug auf die Metalle im allgemeinen*. Vf. hat die frühere Arbeit über die Reaktionsfähigkeit der Halogene in bezug auf Hg (Chem.-Ztg. 31. 1135; C. 1908. I. 443) auf die meisten anderen Metalle ausgedehnt. Die Ergebnisse faßt er in folgender Tabelle zusammen:

	Cl	Br
J	Pb, Ag, Hg'; Hg'', — Cu, Cd, (Bi), — As, Sb, Sn; Zn, Mn, — Fe''', Co, Ni, Cr, (Al); Ba, Sr, Ca, Mg; Na, — K, Li.	J Pb, Ag, Hg'; — Hg'', (Cu), Cd, (As), (Sb), (Sn); (Zn), Mn, (Fe'''), Co, Ni, Cr, (Al); Ba, Sr, Ca, Mg; Na, K, Li.
Br	Pb, — Ag, Hg'; Hg'', Cu, Cd, (Bi), As, Sb, Sn; Zn, Mn, — Fe''', Co, Ni, Cr, (Al); Ba, Sr, Ca, Mg; Na, K, Li.	

In der ersten Spalte stehen die Chloride, auf die J und Br nacheinander einwirken, in der zweiten die Bromide, auf welche J einwirkt. Dabei sind die Rkk. von Cl auf die Bromide und Jodide, sowie von Br auf die Jodide nicht berücksichtigt. Die kursiv gedruckten Symbole zeigen an, daß die betreffende Rk. negativ ausgefallen ist, d. h. es war keine Bindung des einwirkenden Halogens zu beobachten; die in Klammern gesetzten Symbole sind diejenigen Metalle, deren Halogenderivate infolge ihrer leichten Dissoziation in W. etc. nicht untersucht wurden. — Die angewandte Methode war folgende: Das zu untersuchende Halogenmetall wurde in einem Porzellantiegel mit wenig Halogen und W. vermischt, der Tiegel mit einem Uhrglas bedeckt und auf dem Wasserbade erhitzt, bis die größte Menge des Halogens verschwunden war, dann zur Trockne verdampft und der Rückstand durch Ausschütteln mit Chlf. auf freies Halogen geprüft, dann vorsichtig mit Chlorwasser behandelt und auf Violet- oder Braunfärbung untersucht; ergab

die erste Prüfung eine farblose, die zweite eine gefärbte Fl., so konnte mit Sicherheit auf Eintritt des betreffenden Halogens in das untersuchte Halogenmetall geschlossen werden. Auch die Unters. einer in W. unl. Halogenverb. läßt sich ohne weiteres ausführen, und die Einw. des Chlorwassers verläuft glatt bei unl. Rückständen. — In den Rückständen aus $Hg_2Br_2 + J$ und $AgCl + J$ läßt sich J am besten auf trockenem Wege mit konz. H_2SO_4 feststellen. Die Rk. $PbCl_2 + J$ ist nur mit frischgefälltem, reinem $PbCl_2$ positiv. Aus $PbCl_2 + Br$ konnte Br durch Schmelzen mit $KHSO_4$ isoliert werden. Wss. $MgBr_2$ löst J leicht ohne Färbung der Fl.; Zusatz von Chlorwasser gibt sofort starke Abscheidung von J. Wss. $SnCl_2$ und $SbCl_3$ nehmen begierig J u. Br beim Behandeln im Mörser auf; die milchigen Fl. werden durch weiteren Zusatz von Halogen wasserhell. Die Aufnahme von J durch $AsCl_3$ ist nur eine mechanische, was nicht bei $AsCl_3 + Br$ der Fall ist. Einzelne Metalle werden deutlich oxydiert, so Hg_2Cl_2 durch J und Br, $PbCl_2$ und $MnCl_2$ durch Br. Die letzten Spuren des freien Halogens (J, Br) werden schnell nach Zusatz von Chlf. zur wss. Leg. des Rückstandes auf dem Wasserbade vertrieben. Ob in obigen Rkk. eine reine Substitution oder eine Addition angenommen werden muß, konnte mit Sicherheit nicht entschieden werden. (Chem.-Ztg. 32. 619—20. 27/6. Antwerpen.)

BUSCH.

Rudolf Ladenburg, Über die Absorption des Lichtes in leuchtendem Wasserstoff.

Die Angaben über die selektive Absorption von leuchtendem Wasserstoff widersprechen einander. Doch ist anzunehmen, daß man die Absorption wird messen können, falls sich der Wasserstoff in demselben Zustand befindet, in dem Selbstumkehrung der Linien beobachtet wurde. Ein ca. $1\frac{1}{2}$ mm weites Rohr trägt an den erweiterten Enden planparallele Verschlussplatten und auf seine Länge verteilt verschiedene Elektroden. So kann man die erste Hälfte des Rohres als Lichtquelle, die zweite als absorbierende Schicht benutzen. Beide Schichten sind in Serie geschaltet. Bei dieser Versuchsanordnung wird in der Tat an drei Linien, am stärksten an H_α , eine Absorption beobachtet (bis 60%). Die Absorption scheint dem bekannten logarithmischen Gesetz zu gehorchen; ferner scheint in gewissen Druckgrenzen auch das BEERSche Gesetz zu gelten. Die Extinktionskoeffizienten liegen bei den Vers. des Vfs. zwischen 10^{-6} und 10^{-7} . Der Vf. gibt schließlich eine Versuchsanordnung an, nach der man leicht das Absorptionsspektrum des Wasserstoffs erhalten kann. (Ber. Dtsch. Physik. Ges. 6. 550—61. 30/7. [3/7.*] Breslau. Phys. Inst.)

W. A. ROTH-Greifswald.

B. Kempf und Ed. Oehler, Über eine Reaktion zwischen Ammoniumpersulfat und Natriumperoxyd. Eine wss.-alkal. Leg. von Ammoniumpersulfat gibt beim Stehen große Mengen HNO_3 durch Oxydation von freigemachtem NH_3 , während Silberperoxyd freies Ammoniak nur zu N oxydiert (KEMPF, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 3972; C. 1906. I. 179). Diese auffallende Tatsache, daß das wesentlich stärkere Oxydationsmittel Silberperoxyd mit nur 3 O zu einer niedrigeren Oxydationsstufe oxydiert als das schwächere Oxydationsmittel (mit 8 O oxydierend), findet ihre Erklärung dadurch, daß Silberperoxyd mit einer erheblich größeren Reaktionsgeschwindigkeit wirkt als Überschwefelsäure, und steht im Einklang mit der Reaktionsstufenregel; es ist N als der — gegenüber oxydierenden Agenzien — unbeständigere Zwischenkörper, HNO_3 als das definitive Endprod. der Rk. zu betrachten. Silberperoxyd oxydiert größere Mengen NH_3 in wenigen Sekunden unter stürmischer Gasentw. vollständig zu N, alkal. Ammoniumpersulfat braucht zur B. von 0,6 g HNO_3 4 Tage. In weiterer Übereinstimmung mit dem Stufengesetz wird beim Kochen einer alkal. Ammoniumpersulfatlag. (erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit) neben HNO_3 auch viel N gebildet. Die Wirkungsweise des Silberperoxyds

ist typisch für eine Reihe oxydierender Agenzien; die Vff. bezeichnen sie als „brisanter“ *Oxydationswirkung*. Ähnliches gilt wohl auch für Reduktionsprozesse.

Ein gleichzeitig stark alkal. Superoxyd, *Natriumperoxyd*, reagiert mit *Ammoniumpersulfat* bereits in festem, trockenem Zustand heftig, beim Reiben im Mörser von gleichen Teilen (Feuerscheinung und Rauchentw.), Erwärmen und Anzünden des Reaktionsgemisches (im geschlossenen Gefäß nicht mehr als je 0,5 g!), ferner beim Überleiten von CO₂ oder beim Befeuchten einer Stelle mit einem Tropfen W. oder sogar beim bloßen Stehen des Gemisches an der Luft infolge Wasseranziehung. Die Entzündungstemp. beträgt je nach der Erwärmungsgeschwindigkeit bei raschem Erhitzen 135–140°, bei langsamerem 75° (Verpuffung) und hängt auch vom Feuchtigkeitsgrad ab. Die in einer CO-Atmosphäre ausgeführte Analyse der Reaktionsprodd. ergab (aus je 0,5 g der Komponenten) ein Gasgemisch von 18,1% N und 81,9% O wechselnd bis 40,6% N und 59,4% O, im Rückstand HNO₃ höchstens in Spuren, NH₃ viel unverändert gebliebenes. Es spielen sich beim Prozeß gleichzeitig oder unmittelbar hintereinander und sich gegenseitig bedingend mehrere Rkk. ab; durch das stark alkal. Na₂O₂ wird jedenfalls NH₃ in Freiheit gesetzt und dieses oxydiert nach: $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 + 2\text{Na}_2\text{O}_2 = 2\text{Na}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$; durch die hierbei freiwerdende Wärme und das gebildete W. werden noch nicht in Rk. getretene Teile der beiden endothermen Oxydationsmittel unter Entw. von viel O zers. (Na₂O₂ gibt entgegen von Literaturangaben langsam schon bei gewöhnlicher Temp. O ab). Auch bei dieser Rk. erfährt die Reaktionsstufenregel eine experimentelle Bestätigung. — Kein explosives Gemenge liegt vor, wenn Na₂O₂ durch NaOH oder (NH₄)₂S₂O₈ durch (NH₄)₂SO₄ oder Na₂S₂O₈ oder ein Gemenge der letzteren ersetzt ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2576–80. 25/7. [15/7.] Chem. Inst. d. Univ. Berlin.) BLOCH.

Prafulla Chandra Ray, *Lithiumnitrit und seine Zersetzung durch Hitze*. *Lithiumnitrit* krystallisiert mit 1H₂O und verhält sich beim Erhitzen wie die anderen Alkalinitrite. (Proceedings Chem. Soc. 24. 75. 30/3. Ausführl. Ref. nach Journ. Chem. Soc. London später.) FRANZ.

Frank E. Weston und H. Russell Ellis, *Die Reaktion zwischen Aluminium und Kohle*. Die Autoren sind der Ansicht, daß bei den bisherigen Beobachtungen über die Rk. zwischen beiden Elementen die Luft eine große Rolle gespielt hat, indem sich zunächst CO und CO₂ bildete, und bei der freigewordenen Hitze Al₂O₃, und daß die letztere Rk. wieder die B. von *Aluminiumcarbid* und *Aluminiumnitrid* begünstigte. Diese Ansicht stützt sich auf folgende durch Verss. gefundene, im Original beschriebene Ergebnisse. Die Rk. war am energischsten, wenn Holzkohle benutzt wurde. Alle solche Mischungen waren porös und enthielten viel Luft. Auch das Volumen der Kohle war verhältnismäßig größer als bei den anderen Mischungen. Die Holzkohle enthielt das Zehnfache ihres eigenen Volumens an O und N. — Mischungen von Kohlenstoff und Al waren wenig verändert, wenn sie vor der Erhitzung zur Rotglut mit der TÖPLERSchen Pumpe evakuiert worden waren. Mischungen, über welche ein Luftstrom hinwegging, reagierten, bevor zur Rotglut erhitzt worden war. Die Rk. ging durch die ganze M. u. zeitigte Carbid, besonders Nitrid, und Oxyd. (Chem. News 97. 219–26 u. 233–34. 8/5. u. 15/5.)

MEUSSER.

Willis B. Holmes und E. F. Manuel, *Die Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf Mangandioxyd*. Weitere Unterss. über den Gegenstand (vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 1277; C. 1907. II. 1727) haben die Existenz des *Mangantrichlorids* bestätigt. Es scheint auch eine Cl-reichere Verb. des Mangans zu geben, doch können die früheren Angaben über die Existenz von *Mangantetrachlorid* nicht

aufrecht erhalten werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 1192—93. Juli. Urbana, Univ. of Illinois.) ALEXANDER.

Alberto Chilesotti, Über die Verbindungen von Blei mit salpetriger Säure.

I. In der Literatur sind, abgesehen von den Bleinitratnitriten, 7 Bleinitrite beschrieben: $\text{Pb}(\text{NO}_2)_2\text{H}_2\text{O}$; $\text{Pb}(\text{NO}_2)_2\text{Pb}(\text{OH})_2$ (BROMEIS); $\text{Pb}(\text{NO}_2)_2 \cdot 2\text{PbO}$ (PETERS, BROMEIS); $\text{Pb}(\text{N}_2\text{O})_2\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot 20\text{PbO}$ (LORENZ); $3\text{Pb}(\text{NO}_2)_2 \cdot 3\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{PbO}$; $3\text{Pb}(\text{NO}_2)_2\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{PbO}$ (PETERS); $4\text{PbO} \cdot \text{N}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (CHEVREUL, PELIGOT, BROMEIS, LORENZ, BERZELIUS?). Zur Aufklärung der Frage, welche von diesen Körpern eigentliche Verbb. sind, zog Vf. die Phasenregel heran in Anwendung auf das Gleichgewicht zwischen Base und Säure in der festen Phase und in der gesättigten Lsg. Vf. beschreibt zunächst die von ihm benutzten analytischen Methoden und gibt dann einen Überblick über die Literaturangaben betreffend *neutrales Bleinitrit*. Zu seiner Darst. wurden nach der von LANG vorgeschlagenen Rk.:



bei 25° gesättigte Lsgg. von PbCl_2 und AgNO_3 in den berechneten Volumen unter Vermeidung eines Überschusses an einem der Salze gemischt und die filtrierte Lsg. nach Ergänzung des fehlenden Salzes eingeengt, indem zunächst mit einer Kältemischung von Eis und Salz (Temp. —12 bis —15°) durch energisches Rühren das Volumen der Lsg. auf etwa $\frac{1}{6}$ gebracht und dann weiter im Exsiccator über H_2SO_4 konz. wurde. Es gelang so, das von LANG bereits unrein erhaltene *Hydrat* $\text{Pb}(\text{NO}_2)_2\text{H}_2\text{O}$ rein zu gewinnen, dagegen das wasserfreie Nitrit noch etwas unreinigt durch PbO u. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Elektrische Leitfähigkeitsbest. direkt mit Lsgg. von $\text{AgNO}_3 + \text{PbCl}_2$ ergaben, daß bei stärkeren Konzentrationen die Leitfähigkeit des Bleinitrits weit niedriger ist als die entsprechende des Bleinitrats und Bleichlorids, daß dieselbe sich aber mit zunehmender Verdünnung der beiden anderen Bleisalze nähert. Bei gleichen äquivalenten Konzentrationen und besonders in den stärkeren Konzentrationen sind die äquivalenten Leitfähigkeiten des Bleinitrits weit niedriger als die entsprechenden des Bleinitrats und Bleichlorids, was Vf. auf eine geringere Konzentration der Ionen zurückführt. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. I. 824—34. 21/6. Turin. Elektrochem. Lab. des K. Polytechnikums.)

ROTH-Cöthen.

Arthur Rosenheim, Julian Hertzmann und Max Pritze, Über die komplexen Goldsulfite. Komplexe Sulfite des dreiwertigen Goldes, z. B. die beiden Alkalisalze $[\text{Au}(\text{SO}_3)_2]\text{K}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ und $[\text{Au}(\text{SO}_3)_2]\text{Na}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$, sind den Angaben E. FREMYS (Ann. Chim. et Phys. [3] 31. 478; LIEBIGS Ann. 79. 46) entsprechend verhältnismäßig beständig. Die goldschweflige Säure ist danach fünfbasisch. Komplexe Sulfite des einwertigen Goldes konnten die Vff. in reinem Zustand nicht erhalten. Die aus stark ammoniakal. Sulfitslgg. auskristallisierenden farblosen Salze sind sehr wahrscheinlich als Ammine komplexer Sulfite des dreiwertigen Goldes zu betrachten: $[\text{Au}''(\text{SO}_3)_2]\text{Au}' \cdot 8\text{NH}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Blättchen) und $[\text{Au}(\text{SO}_3)_2]_{\text{NH}_3} \text{K}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Nadeln). — Zur Darst. der Salze $[\text{Au}(\text{SO}_3)_2]\text{K}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ und $[\text{Au}(\text{SO}_3)_2]\text{Na}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ versetzt man eine konz. AuCl_3 -Lsg. mit Alkali, bis das ausgeschiedene Goldhydroxyd als Aurat wieder in Lsg. gegangen ist, und gibt dann tropfenweise (unter Alkalischerhaltung der Lauge) Alkalidulsulfitslg. zu; tiefgelbe Krystallnadeln, beständig in alkal. Lauge, zers. sich in neutraler oder saurer Lsg. schnell in SO_2 und Au; die alkal. Lsg. entfärbt sich beim Erhitzen, und auf Zusatz von A. fällt Na_2SO_3 und wahrscheinlich ein Gemisch von Verbb. des 3- und 1-wertigen Au aus. Die von HAASE beschriebenen Verbb. $\text{Au}(\text{SO}_3)_2\text{Na}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ u. $[\text{Au}(\text{SO}_3)_2]_2\text{Ba}_3 + \text{aq.}$ konnten

Organische Chemie.

Latham Clarke, *Methyläthylisobutylmethan*. In Fortsetzung seiner Unters. über *Octane* (vgl. S. 30) berichtet Vf. über die Synthese des *Methyläthylisobutylmethans* (*2,4-Dimethylhexans*), $C_8H_{18}CH(CH_3)CH_2CH(CH_3)_2$, die nach den beiden folgenden Methoden ausgeführt wurde.

1. Isopropylacetessigester wurde durch Verseifen in Methylisobutylketon übergeführt u. aus diesen durch Einw. von C_2H_5MgBr *2,4-Dimethyl-4-hexanol*, $CH_3CH_2C(OH)(CH_3)CH_2CH(CH_3)_2$, dargestellt. Das Carbinol wurde in das entsprechende Jodid verwandelt und dieses zu dem gewünschten Octan reduziert.

2. Aus sek. Butylalkohol wurde das entsprechende Jodid dargestellt und auf Natracetessigester einwirken gelassen. Der so erhaltene sek. Butylacetessigester wurde zum *4-Methyl-2-hexanon*, $CH_3COCH_2CH(CH_3)C_2H_5$, verseift und aus diesem Keton durch Einw. von CH_3MgJ *2,4-Dimethyl-2-hexanol*, $CH_3C(OH)(CH_3)CH_2CH(CH_3)C_2H_5$, dargestellt. Dieses Carbinol wurde wieder in das entsprechende Jodid übergeführt und dann zum Octan reduziert. Es ist bemerkenswert, daß *4-Methyl-2-hexanon* und das sehr ähnlich konstituierte, nur durch eine CH_3 -Gruppe unterschiedene *4-Methyl-2-heptanon* (l. c.) einen sehr ähnlichen, bananenartigen Geruch besitzen.

Als Ersatz für eine HEMPELSche Säule verwendet Vf. bei der fraktionierten Dest. kleiner Flüssigkeitsmengen ein ca. 1 m langes Stück Platindraht, auf den feine Glasperlen (5 mm lang bei 2 mm Durchmesser) aufgezogen werden. Der Draht mit den Perlen wird dann zu einem dem Durchmesser des Kolbenhalses entsprechenden Zylinder geformt. 10 cm des Drahtes läßt man frei und klemmt es so in den Kork ein, daß die Perlenspirale im Kolbenhals ungefähr 2 cm unterhalb des Seitenrohres beginnend den Raum bis zum Ansatz der Kugel einnimmt.

Die Methode zur Reduktion von Alkyljodiden zu den KW-stoffen wurde verbessert. Außerdem wird ein neues, ungesättigtes Alkylchlorid beschrieben.

Experimentelles. *2-Chlor-4-methyl-Δ^{1,2}-amylen*, $(CH_3)_2CHCH_2Cl:CH_2$. B. 20 g Methylisobutylketon (Kp.₇₆₀ 118—118,2°, vgl. l. c.) wird mit 44 g PCl_5 in kleinen Anteilen behandelt und die schließlich entstandene Lsg. in 100 g k. W. gegossen. Das unter Abspaltung von HCl sich bildende Amylen wird mit w. HCl frei gewaschen und über $CaCl_2$ getrocknet. Farblose, leicht bewegliche Fl., Kp.₇₆₀ 102,5°, mischbar mit A., Bzl., Chlf. In wasserfreiem Ä. wirkt das Chlorid auf Mg-Späne fast nicht ein. Durch $KMnO_4$ wird es zu Isovaleriansäure oxydiert. — *2,4-Dimethyl-4-hexanol*, $C_8H_{18}O$. B. Auf ein Gemisch aus 6,2 g Mg u. 25 g C_2H_5Br läßt man 20 g Methylisobutylketon einwirken und extrahiert das Carbinol in der üblichen Weise. Eucalyptusartig riechende Fl., Kp.₇₆₀ 151°, l. in A., Ä., Bzl., Chlf. Das durch Einw. von Jod und rotem P aus dem Carbinol entstehende *2,4-Dimethyl-4-jodhexan* kann durch Kochen mit HJ nicht zum Octan reduziert werden. Bei der Dest. geht es mit der konstant bei 126° sd S. als farblose Fl. über. Die Reduktion zum Octan wurde durch Einw. kleiner Mengen konz. HCl auf eine dicke Paste aus Jodid und fein verteiltem Zn bewirkt. Nach ca. 2stdg. Schütteln schwimmt das Octan als Ölschicht auf der sauren Lsg. Man fügt dann einige Mg-Späne hinzu und entfernt nach 1/2 stdg. Stehen die Ölschicht. Das zurückbleibende Zn wird noch 2—3 mal in gleicher Weise mit konz. HCl behandelt und gibt dabei weitere Mengen des Octans. Dieses wird über Na getrocknet und destilliert. *Methyläthylisobutylmethan* (*2,4-Dimethylhexan*), C_8H_{18} , bildet eine geruchlose, leicht bewegliche Fl., Kp.₇₆₀ 109,8—110°, D.₁₅ 0,7083, $n_D = 1,3986$ bei 25°.

Sek. Butylalkohol, $\text{CH}_3\text{CHOHC}_2\text{H}_5$, (vgl. NORRIS u. GREEN Amer. Chem. Journ. 26. 307; C. 1901. II. 1113) entsteht in guter Ausbeute bei der Einw. von $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ auf Acetaldehyd. Kp._{763} 99°. Durch Jod und roten P wird er nahezu quantitativ in *sek. Butyljodid* übergeführt. Kp. 118—120°. *Sek. Butylacetessigsäureäthylester*, $\text{CH}_3\text{COCH}[\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5]\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$. B. Eine Lsg. von 23 g Na in 300 g absol. A. kocht man 10 Stdn. lang mit 130 g Acetessigester u. 185 g sekundärem Butyljodid, destilliert den größten Teil des A. ab und gießt in W. Farbloses, ziemlich stark und charakteristisch riechendes Öl, Kp._{763} 210—211°, mischbar mit den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, ll. in k. konz. HNO_3 , HCl , H_2SO_4 ohne Farbänderung und merkbare Zers. Bei 15stdg. Kochen mit 3 Mol. 10%ig. KOH geht es in 4-Methyl-2-hexanon, $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$, über. Bananenähnlich riechende Fl., Kp._{763} 139°, mischbar mit den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, l. ohne Färbung oder Zers. in konz. HNO_3 , HCl , H_2SO_4 . Bei Einw. von 12 g Mg u. 75 g CH_3J auf 57 g des Ketons in 75 g Ä. entsteht 2,4-Dimethyl-2-hexanol, $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}$. Eucalyptusartig riechendes Öl, Kp._{763} 150—150,5°, mischbar mit den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Dieses Carbinol wurde genau wie 2,4-Dimethyl-4-hexanol in 2,4-Dimethyl-2-jodhexan übergeführt und zum Methyläthylisobutylmethan reduziert. Die Eigenschaften der nach beiden Methoden dargestellten Octane erwiesen sich als in jeder Beziehung identisch. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 1144—51. Juli. [28/3.] Cambridge, Mass. HARVARD Univ. Chem. Lab.) ALEXANDER.

Gustav Moßler, *Über die Zersetzung von Chloroform durch alkoholische Laugen*. Bei der gegenseitigen Einw. von Chloroform, Alkohol u. Alkali wird neben Ameisensäure und Kohlenoxyd auch Äthylen gebildet. Die B. von CO überwiegt, während nur unter günstigsten Bedingungen etwas über die Hälfte des Chlf. zu Ameisensäure umgesetzt wird. — Die Verss. wurden einerseits unter Verwendung von alkoh. Lauge u. Chlf., andererseits durch Einw. eines Chlf.-A.-Gemisches auf gepulvertes Ätzkali ausgeführt. Bei der 1. Versuchsanordnung wurde das Verhältnis Chlf. : KOH, ferner die Konzentration der Lauge variiert, bei der 2. der A.-Gehalt des Chlf. — Bei Anwendung von überschüssigem Chlf. — mehr als zur völligen Umsetzung des KOH in KCl nötig ist — tritt die Rk. mit Lauge aus absol. A. bei 20% KOH von selbst ein und verläuft explosiv unter bedeutender Wärmeentw.; bei 5% KOH verläuft sie langsamer und mit mäßiger Wärmeentw., bei 1% KOH ist Erwärmen notwendig. Bei Verwendung von Lauge aus 50%ig. A. tritt durch den Wassergehalt Schichtenbildung ein und ist für Durchmischung zu sorgen; ferner ist Erwärmen notwendig. Verwendet man so viel Chlf., daß nach dessen völliger Umsetzung noch überschüssiges KOH vorhanden ist, so tritt die Rk. bei 20% KOH in absol. A. von selbst ein, bei 5 u. 1% KOH in absol. A., sowie bei 20, 5 und 1% KOH in 50%ig. A. muß sie durch Erwärmen unterstützt werden. Die Verss. ergaben, daß, wie bei Bromoform (vgl. LONG, LIEBIGS Ann. 194. 23), konstant auf 3 Mol. CO 1 Mol. Äthylen entsteht. Dieses konstante Verhältnis wird aber nur gefunden, wenn die Menge des A. im Verhältnis zu der reagierenden Menge Chlf. sehr groß ist. Ameisensäure entsteht mehr, wenn KOH im Überschuß, als wenn Chlf. im Überschuß vorhanden ist. Lauge aus absol. A. bei weniger Ameisensäure als wasserhaltige Lauge der gleichen Konzentration.

Beim Auftropfen eines Chlf.-A.-Gemisches auf gepulvertes KOH verläuft die Rk. explosiv, solange die Alkoholmenge nicht zu groß ist, und ist bei 1% A. so heftig, daß zum Teil Verkohlungen eintritt. Die Reaktionsmasse färbt sich braun u. riecht nach Aldehydharz. Die gebildete Menge Äthylen nimmt mit dem Ansteigen des Alkoholgehaltes zu, bis bei dem Verhältnis von 1 Mol. Chlf. : 5 Mol. A. das Maximum von 25% erreicht ist. — Wie Bromoform reagiert auch Chlf. mit trockenem Ätzkali unter B. von CO; die Rk. verläuft bei gewöhnlicher Temp. sehr langsam

und ohne Selbsterwärmung, rascher beim Einleiten durch Erwärmung unter Weiter-sieden des Chlf. Die dabei entstehende Ameisensäuremenge ist sehr gering; in der Kälte wurden 14,5 und 13,2, in der Wärme 5,5 und 3,6% des reagierenden Chlf. in Ameisensäure übergeführt.

Die B. von CO , C_2H_4 u. Ameisensäure aus Chlf., KOH u. A. läßt sich durch die Annahme erklären, daß ein Teil des Chlf. unter HCl -Abspaltung in den Körper CCl_2 übergeht, der im stat. nasc. mit A. weiter reagiert unter B. der labilen Ester $\text{Cl}\cdot\text{C}\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$ u. $\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$; der saure Ester zerfällt in CO und $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$, das mit der alkoh. Lauge C_2H_4 gibt, der neutrale Ester wird unter B. von CO verseift. Aus dem konstanten Verhältnis von 3 Mol. CO : 1 Mol. C_2H_4 folgt, daß bei der B. der beiden Ester ein Gleichgewichtszustand erreicht wird, wenn auf 1 Mol. $\text{Cl}\cdot\text{C}\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$ 2 Mol. $\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ vorhanden sind. Die B. von Ameisensäure ist als eine getrennt verlaufende Rk. durch Verseifung anzusehen. — Die intermediäre B. des Körpers CCl_2 wird auch dadurch wahrscheinlich gemacht, daß beim Überleiten eines Gemisches von Chloroformdampf und Luft über eine Ätzkalischicht *Phosgen* entsteht. (Monatshefte f. Chemie 29. 573—81. 30/7. [14/5.*] Wien. Chem. Lab. d. Allgem. Österr. Apoth.-Ver.) HÖHN.

Gustav Moßler, *Über die Zersetzung von Trichlorisopropylalkohol durch wässrige und alkoholische Lauge.* Trichlorisopropylalkohol wird durch wässrige Lauge in weitaus überwiegender Menge zu Kohlenoxyd und Acetaldehyd zers.; daneben entstehen in geringerer Menge Ameisen- u. Milchsäure. — Die Einw. alkoholischer Lauge führt dagegen hauptsächlich zu Ameisensäure und Acetaldehyd, in untergeordnetem Maße entsteht Milchsäure. Verläuft die Zers. durch Einw. von Wärme rasch, so entsteht eine geringe Menge CO , offenbar statt der entsprechenden Menge Ameisensäure. — Chloroform (vgl. vorstehendes Ref.) tritt bei diesem Abbau nicht als Zwischenprod. auf. Es dürfte unter primärer HCl -Abspaltung die Verb. $\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CCl}_2$ entstehen, die sofort unter dem weiteren Einfluß der Lauge die beiden Cl -Atome gegen O austauscht. Die entstehende Verb. $\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CO}$ zerfällt bei Ggw. von wss. Lauge einfach in Acetaldehyd und CO ; in alkoh. Lauge erfolgt hydrolytische Zers., wodurch statt des CO dessen Hydrat HCO_2H entsteht. Wahrscheinlich wird unter Mitwirkung des A. intermediär Ameisensäureester gebildet und die Abspaltung der Gruppe CO als Ameisensäure statt des einfachen Zerfalles unter B. von CO durch den Einfluß des A. bedingt. (Monatshefte f. Chemie 29. 583—90. 30/7. [14/5.*] Wien. Chem. Lab. d. Allgem. Österr. Apoth.-Ver.)

HÖHN.

J. B. Senderens, *Katalytische Dehydratation organischer Verbindungen.* (Bull. Soc. Chim de France [4] 3. 823—29. 20/7. — C. 1908. II. 227.) DÜSTERBEHN.

Hugo Schrötter und Richard Weitzenböck, *Über die Zusammengehörigkeit des Cholesterins und der Cholalsäure mit dem Campher und dem Terpentinöl.* Die von den Vfn. mit WITT (vgl. S. 495) aus dem Cholesterin u. der Cholalsäure erhaltene *Rhizocholsäure*, $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_7$, entsteht durch die gleichen Reagenzien aus dem Campher und dem Terpentinöl und es ist, gleichviel welcher Konstitution diese S. ist, damit durch chemische Argumente nachgewiesen, daß diese Körper in genetischem Zusammenhange stehen, u. daß dem Cholesterin u. der Cholalsäure eine terpenartige Struktur zugrunde liegt. Damit ist zum ersten Male ein Vertreter der Terpene unter den Aufbauprodd. des tierischen Organismus nachgewiesen.

Man übergießt 60 g Campher in 3 Portionen mit der zwanzigfachen Menge von konz. H_2SO_4 , fügt einige Tropfen Hg zu, erhitzt zuerst sehr langsam u. vorsichtig auf dem Wasserbade, dann, wenn das Gemisch wieder dünnflüssig geworden ist

(nach etwa $\frac{1}{2}$ Tag), rascher, bis weiße Dämpfe von H_2SO_4 entweichen, gießt in k. W., äthert die wss. Lsg. mehrere Tage in der Wärme aus und behandelt den nach dem Abdunsten des Ä. zurückbleibenden schwarzen Sirup mit konz. HNO_3 in der Wärme. Nach dem Umkrystallisieren aus W. erhält man 2–3 g, nach der Reinigung 0,5 g Rhizocholsäure. In gleicher Art, aber stürmischer u. verlustreicher erfolgt ihre B. aus Terpentinöl. (Monatshefte f. Chemie 29. 395–98. 27/6. [8/4.] Chem. Inst. d. Univ. Graz.) BLOCH.

S. Zeisel und Béla v. Bittó, *Über Kondensationsprodukte des Acetaldehyds aus der sechsten und zehnten Kohlenstoffreihe*. Ausgangsmaterial waren Nebenprodd. von Darstellungen des Crotonaldehyds durch Kondensation von Acetaldehyd mit konz. wss. Na-Acetalatlg., u. zwar einerseits ein braunes, bewegliches, zugleich mit dem Crotonaldehyd durch Wasserdampf übergetriebenes Öl, Kp. über 120° (A), andererseits ein braunes, dickes u. schweres, mit Wasserdampf nicht flüchtiges Öl (B). — Nach dem Entsäuern mit $BaCO_3$ und nochmaliger Wasserdampfdest. wurden aus A durch wiederholte Vakuumdest. 2 Hauptfraktionen abgeschieden: Fraktion vom Kp._{24–26} $55–60^\circ$, besteht aus der Verb. C_6H_8O (Aldehyd mit 2 Äthylenbindungen); hellgelbes Öl, leichter als W., von anfangs unangenehm, später blumigem Geruch, Kp. $141–143^\circ$. Oxydiert sich leicht an der Luft unter B. saurer Stoffe und eines indifferenten Harzes, reduziert ammoniakal. Silberlsg., gibt mit Nitroprussidnatrium und Dinitrobenzol Rotfärbung, mit fuchsinschwefeliger S. Violettfärbung, l. in Na-Disulfatlsg. Gibt ein Oxim- und Phenylhydrazon, die aber beide sehr labil sind. Addiert 4 Atome Br. Durch Oxydation mit $KMnO_4$ oder freiem O konnte kein definierbares Hauptprod. erhalten werden. — Die 2. Hauptfraktion von A hatte Kp._{24–26} $75–80^\circ$, enthält die mit obiger kernisomeren Verb. C_6H_8O (vgl. KÉKULÉ, LIEBIGS Ann. 162. 105), die sich chemisch ebenso verhält. Der Geruch ist ähnlich, ohne den blumigen Nachgeruch.

Aus B wurde nach dem Entsäuern eine Hauptfraktion vom Kp._{16,5} $159–163^\circ$ erhalten, die die Zus. $C_{10}H_{14}O_2$ hat. Die Verb. enthält eines ihrer O-Atome als Aldehydsauerstoff, das andere bestimmt nicht als Hydroxyl-, sondern als Brückensauerstoff. Gelbes Öl von schwachem, an Coniferenharz erinnerndem Geruch, schwerer als W., von Olivenölkonsistenz. Gibt die Aldehydrkk., aber mit Hydroxylamin u. Phenylhydrazin kein genügend definierbare Prodd. Durch H. STRACHE wurde nachgewiesen, daß nur das eine der beiden O-Atome gegen Phenylhydrazin reaktiv ist. Die Verb. ist bei gewöhnlichem Druck zum Teil unzersetztlich destillierbar, Kp. $280–290^\circ$; durch Essigsäureanhydrid nicht acetylierbar. Färbt sich in alkoh. Lsg. mit konz. H_2SO_4 braun, mit Anilin in Eg. erst gelb, dann bräunlich orangerot; mit Phloroglucin und konz. HCl entsteht in sd. Eg. eine ziegelrote Ausscheidung, mit Resorcin ein rotes Kondensationsprod. Möglicherweise enthält also die Verb. einen Sauerstoff-Kohlenstoffring. Br wird rasch addiert, es spaltet sich aber sofort HBr ab. Durch Oxydation entstehen teils indifferente, in W. unl. Harze, teils sirupöse SS. mit amorphen Salzen. (Monatshefte f. Chemie 29. 591–605. 30/7. [14/5.*] Wien. II. Chem. Lab. d. Univ.) HÖHN.

Walther Löb, *Zur Kenntnis der Zuckerspaltungen*. Zweite Mitteilung. Die Einwirkung von Zinkstaub und Eisen auf Formaldehydlösungen; die Einwirkung von Zinkstaub auf Traubenzucker. Im Anschluß an die Angaben seiner ersten Mitteilung (S. 853) beschreibt Vf. die Einzelheiten der Rkk. Nach 75-stg. Kochen von 100 ccm 40%ig. Formaldehydlsg. mit 20 g Zinkstaub ist der Formaldehyd verschwunden. Aus dem Dampfdestillat lassen sich Methylglyoxalosazon und Diacetyl-osazon isolieren, wodurch die B. von Acetol und Methylketol erwiesen ist. Aus dem Destillationsrückstand lassen sich nach Entfernung des Zinks Polyoxysäuren

und inaktiver, nicht garungsfahiger Zucker nachweisen. Acetol und Methylketol entstehen auch durch 80-stdg. Kochen von 3 g Fe reductum mit 50 ccm Form-aldehydls.; daneben entsteht reichlich *Ameisensäure*.

Auch Traubenzucker liefert beim Kochen mit Zinkstaub neben einem nicht näher untersuchten Gemisch von Polyoxysauren Acetol und Methylketol, aber keine Milchsäure. (Biochem. Ztschr. 12. 466—72. 22/8. [17/7.] Berlin. Biochem. Abteil. des RUD. VIRCHOW-Krankenhauses.) LÖB.

F. Bodroux und F. Taboury, *Einwirkung von Calciumcarbid auf einige Ketone.*

Reines *Aceton* (Disulfittacetone) reagiert mit fein pulverisiertem Calciumcarbid sofort unter Entw. von Acetylen und B. einer gelben Fl., welche aus einem Gemisch von unverändertem Aceton, Mesityloxyd und höher sd. Prodd. besteht. Um die B. der höher sd. Prodd. möglichst zu verringern, haben Vff. folgenden Weg eingeschlagen. Ein 2 l fassender Rundkolben wurde mit einem vertikalen Aufbau versehen, der aus einem Aufsatz von 1000 ccm, einem solchen von 500 ccm, einem Soxhletapp. von 100 ccm Fassungsvermögen und einem Rückflußkühler bestand. Der Rundkolben wurde mit 1 kg Aceton, der 500 ccm-Aufsatz mit haselnugroen Stücken Calciumcarbid beschickt. Der 1000 ccm-Aufsatz enthielt einen am unteren Ende des 500 ccm-Aufsatzes aufgehängten Leinwandsack von ca. 700 ccm Fassungsvermögen, der an seinem oberen Teil mehrere kleine Öffnungen als Durchlaß für die Aceton-dämpfe besaß und dazu bestimmt war, den während der Operation gebildeten Kalk und die mitgerissenen Stückchen Carbid zurückzuhalten. Der Inhalt des Kolbens wurde so lange auf dem Wasserbade erhitzt, bis — nach etwa 4 Stdn. — sich der Soxhletapp. nur noch schwierig füllte. Bei dieser Arbeitsweise entsteht als Hauptprod. *Mesityloxyd* in einer Ausbeute von 50%. — Das käufliche Aceton des Handels, Kp. 56—58°, reagiert mit pulverisiertem Calciumcarbid überhaupt nicht, mit dem gekörnten Carbid erst nach $\frac{1}{2}$ —1 Stde., liefert aber immer noch befriedigende Ausbeuten von *Mesityloxyd*.

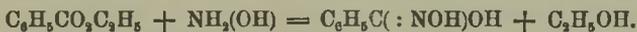
Reines *Butanon* liefert unter den gleichen Bedingungen 20% einer angenehm riechenden Fl. vom Kp.₇₆₀ 164—166°, Kp.₂₀ 66—68°, D.₁₆ 0,853, in der entweder *Methyl-5-hepten-4-on-3*, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$, oder *Dimethyl-3,4-hexen-3-on-2*, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, oder ein Gemisch beider vorliegt. Käufliches Butanon lieferte 26% einer zwischen 160 und 170° sd. Fl. — *Pentanon-3* reagiert mit dem Calciumcarbid nicht. — *Acetophenon* reagiert nur mit dem gekörnten Carbid unter Atmosphärendruck und bildet dabei eine gummiartige M. — Es scheinen also nur Ketone mit der Gruppe $-\text{CO} \cdot \text{CH}_3$ unter den angegebenen Versuchsbedingungen durch Calciumcarbid kondensiert zu werden. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 829—33. 20/7. Poitiers. Fak. d. Wiss.) DÜSTERBEHN.

Frances Chick und Norman Thomas Mortimer Willmore, *Einige Reaktionen des Ketens* (vgl. S. 229). Das beste Ausgangsmaterial für die Darst. des Ketens nach dem pyrogenen Verf. ist Essigsäureanhydrid, aus dem ca. 10% an reinem Keten erhalten werden; Aceton wird zwar leichter zers., doch ist das entstehende Prod. meistens zu unrein; Eg. wird durch den Hitzdraht nicht verändert. Alle Verss. zur Darst. von Glykolaldehyd aus Keten durch Anlagerung von W. ergaben nur Essigsäure; die früher dem Glykolaldehyd zugeschriebene Aldehydrk. ist auf eine geringe Verunreinigung des Ketens durch Formaldehyd zurückzuführen. Mit A. entsteht ebenfalls nur Essigester. Gasförmiges Keten löst sich bei gewöhnlicher Temp. in Bzl., Chlf., CCl_4 und A. nur wenig, dagegen leicht in Aceton und Essigsäureanhydrid; fl. Keten mischt sich mit den meisten organischen Fl. Keten verbindet sich mit fl. HCl zu *Acetylchlorid*, mit fl. H_2S zu *Thioessigsaureanhydrid*, Kp. 55—58°. Mit Oxamid, Benzamid, Nitroanilin, Acetylchlorid, Amylnitrit, Äthyl-

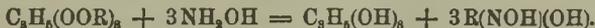
jodid und fl. Dicyan reagiert Keten nicht; mit wasserfreiem Cyanwasserstoff tritt eine langsame Rk. ein, doch scheint hierbei Acetylcyanid nicht gebildet zu werden. (Proceedings Chem. Soc. 24. 77—78. 30/3.) FRANZ.

Wilhelm Steinkopf, *Notiz über die Darstellung halogensubstituierter Acetonitrile*. (Vgl. v. BRAUN, S. 696 u. 700.) Vf. empfiehlt, bei der Darst. von *Chloracetonitril* nach SCHOLL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 29. 2417; C. 96. II. 1023) nicht aus einer Kupferretorte, sondern aus einem 1 l-Rundkolben die Mischung von Amid und P_2O_5 zu destillieren u. um das Sublimieren des Chloracetamids zu verhindern, die Dest. bei ca. 200 mm Druck zu beginnen und erst zum Schluß das Vakuum bis auf 11 mm zu steigern. Man erhält so eine Rohausbeute von 70%. — Für die Darst. von *Dichloracetonitril* hat Vf. früher (vgl. STEINKOPF u. BOHRMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1638; C. 1907. I. 1783) dasselbe Hilfsmittel empfohlen; beim *Trichloracetonitril* destilliert man am besten anfangs ganz ohne Luftverdünnung u. erst zum Schluß im Vakuum, beim *Tribromacetonitril* überhaupt ohne Vakuum. — Zur Darst. von Brom- und Jodacetonitril hält Vf. die Methode aus Bromacetamid und P_2O_5 , bezw. aus Chloracetonitril und KJ für einfacher als die von v. BRAUN angegebene (l. c.). — Daß das Arbeiten mit Jodacetonitril trotz seiner relativen Schwerflüchtigkeit zuweilen sehr unangenehm sein kann, beweist der Umstand, daß Vf. beim Arbeiten damit in offenen Gefäßen bei 0° dick angeschwollene, stark juckende Hände bekam. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2540—42. 25/7. [3/7.] Karlsruhe. Chem. Inst. d. Techn. Hochschule.) BUSCH.

Eugenio Morelli, *Verseifung der Fette mittels Hydroxylamins*. Ester einwertiger Alkohole geben nach JEANRENAUD (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 22. 1270) mit Hydroxylamin Hydroxamsäuren, die den SS. entsprechen, welche den betreffenden Estern zugrunde liegen:



Ganz analog liefern die Ester des Glycerins mit Hydroxylamin Hydroxamderivate der das betreffende Glycerid bildenden Fettsäuren:



Man gelangt so zu den charakteristischen Hydroxamsäuren, die höher schm. als ihre Stammsäuren. Vf. hat zunächst Glyceride von KAHLBAUM zu seinen Verss. benutzt.

Experimenteller Teil. a) *Stearinhydroxamsäure*, $C_{17}H_{35}C(:NOH)OH$. B. Man fügt eine Lsg. von 1,8 Hydroxylaminchlorhydrat in sd. Methylalkohol zu einer Lsg. von 1,3 g Na in A., gibt zur filtrierten Lsg. 5 g Tristearin, rührt durch, läßt 1 Stde. stehen und erhitzt auf dem Wasserbade (Ausbeute 5,4 g Salz). Krystalle (aus A.), $C_{18}H_{37}O_2N$, F. 104°, unl. in W., fast unl. in PAe., wl. in k. A. und Bzl., swl. in Ä.; die alkoh. Lsg. gibt mit $FeCl_3$ die Rotviolettärfärbung der Hydroxamsäuren. Zerfällt in alkoh. Lsg. mit 25%ig. H_2SO_4 erhitzt in Stearinsäure und Hydroxylaminsulfat. — b) *Palmitinhydroxamsäure*, $C_{15}H_{31}C(:NOH)(OH)$. B. Wie vorher beschrieben, aus 0,9 g Hydroxylaminchlorhydrat in CH_3OH , 0,6 g Na in C_2H_5OH und 2,5 g Tripalmitin (Ausbeute 2,05 g an Salz) Krystalle (aus A.). — $C_{15}H_{31}O_2N$, F. 99°; zeigt das Verhalten von a), mehr l. in A. als a). — c) *Oleinhydroxamsäure*, $C_{17}H_{33}C(:NOH)(OH)$. B. wie a) unter Anwendung von 5 g Triolein. Sebr dünne Nadeln (aus PAe.). — $C_{18}H_{35}O_2N$, F. 61°, sl. in den meisten Solvenzien. — Die verschiedene Löslichkeit der beschriebenen SS. dürfte ihre Trennung gestatten. Ein Gemisch gleicher Teile von a) und b) schm. bei 95°. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. II. 74—78. 19/7. Florenz. Chem.-pharmazeut. Lab. des K. Inst. für höhere Studien.) ROTH-Cöthen.

Hermann Leuchs und Frederick B. La Forge, *Über die Isomerie der Carbäthoxyldiglycylglycinester und die Beständigkeit von N-Carbonsäuren*. Die Unterss. über die Isomerie der Carbäthoxyldiglycylglycinester bestätigen die bei den niederen Homologen aufgestellte Theorie (vgl. LEUCHS, MANASSE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3235; C. 1907. II. 973) und erweitern sie nach einigen Richtungen. Der Carbäthoxyl-N-phenylglycylglycylglycinester verwandelt sich, mit 2 Mol. Alkali verseift, in eine zweibasische N-Carbonsäure, aus welcher mit Äthyljodid der isomere Ester der β -Reihe entsteht, der seine Zugehörigkeit zur β -Reihe durch den leichten Übergang in einen Lactonester anzeigt. Die Lactonbildung zeigt die Dicarbonsäure schon beim Erwärmen oder bei Behandlung mit alkoh. HCl. Der Ester verliert bei der Verseifung mit Baryt nicht 1 Mol. CO₂, es kann wieder eine zweibasische N-Carbonsäure, HO₂C·NH·CH₂·CO·N(C₆H₅)·CH₂·C(OH):N·CH₂·CO₂H, isoliert werden. Danach sind auch entfernter als in γ, δ -Stellung zum N-Carboxyl befindliche Lactamgruppen befähigt, die Umlagerung zu erleiden, damit selbst stabil zu werden u. den Rest N·CO₂H stabil zu machen. Erst Carbäthoxyglycyl-N-phenylglycyl-N-phenylglycin, in dem auch die zweite Lactamgruppe substituiert ist, gibt vollständige CO₂-Abspaltung unter B. eines Körpers von den Eigenschaften eines Peptids. — Die Isomerie der *Carbäthoxyldiglycylglycinester* ist durch folgende Formeln auszudrücken: α -Form: C₂H₅O₂C·NH·CH₂·CO·NH·CH₂·CO·NH·CH₂·CO₂C₆H₅ (I), β -Form: C₂H₅O₂C·NH·CH₂·C(OH):N·CH₂·C(OH):N·CH₂·CO₂C₆H₅ (II).

Die beträchtliche Abspaltung von CO₂ bei der Verseifung von Carbäthoxyglycyl-N-phenylglycylglycin hat ihren Grund in zwei verschiedenen, nebeneinander verlaufenden Reaktionsfolgen, einmal der Umlagerung des Diesters oder der vorher entstehenden Estersäure in die β -Form und der nachfolgenden schnellen Verseifung des β -Esters zu zweibasischen S., dann in der direkten Verseifung der nicht umgelagerten Estersäure mit sofort folgender CO₂-Abspaltung. Beide primären Rkk. verlaufen mit sehr ungleichen Geschwindigkeiten, die Geschwindigkeit der Umlagerung scheint durch CO(NC₆H₅) verzögert zu werden. Auch beim *Carbäthoxyglycylglycin* verläuft die Rk. teilweise im Sinne einer direkten Verseifung, 2 Äquivalente Ba(OH)₂ spalten in 15 Min. 4% CO₂ ab und es müssen sich 4% Peptid bilden. Danach ist theoretisch die Möglichkeit einer *Synthese von Peptiden* (nicht nur am N substituierten) gegeben, der aber praktisch wohl keine Bedeutung zukommt. — Bei der Substitution am N hat die Phenylgruppe keine spezifische Wrkg.; auch der Methyl enthaltende Carbäthoxyglycylsarkosinester spaltete bei völliger Verseifung CO₂ ab, ohne eine beständige N-Carbonsäure zu bilden.

Carbäthoxyl-N-phenylglycylglycylglycinester (α -Reihe), C₁₇H₁₉O₆N₃ = C₂H₅O₂C·NC₆H₅·CH₂·CO·NH·CH₂·CO·NH·CH₂·CO₂C₆H₅; man gibt zu einer Chlf.-Lsg. von 10 g Glycylglycinester unter Eiskühlung eine aus 7 g der S. dargestellte äth. Lsg. von Carbäthoxyl-N-phenylglycylchlorid; kleine weiße Nadeln, F. 135—136° (aus Bzl.), sl. in Chlf., Aceton und Eg., ll. in A., wl. in k. Bzl., fast unl. in Ä., gibt mit 1 Mol. NaOH das *freie Glycin* (der α -Reihe), C₁₅H₁₉O₆N₃; es entsteht auch aus Carbäthoxylphenylglycylchlorid u. Glycylglycin; Krystalle (aus Essigester), wasserhaltige Nadeln (aus h. W.), F. 145—146°, ll. in A., zwl. in h. Essigester, swl. in Bzl. und Chlf.; gibt, wenn man es (3 g) 1 Stde. mit 17,7 cem $\frac{1}{10}$ -n. NaOH auf dem Wasserbad erwärmt und dann mit 15 cem mehr als der äquivalenten Menge HCl u. 90 cem W. 5 Min. lang kocht, das Lacton der *Phenylglycylglycylglycin-N-carbonsäure* der β -Reihe, C₁₈H₁₉O₆N₃ = CO·N(C₆H₅)·CH₂·CO:N·CH₂·C(OH):N·CH₂·CO₂H; Nadeln, F. 212—213° (korr.) aus 100 Tln. h. W., zll. in Eg., wl. in A. und Essigester, swl. in k. W. — *Lactonester* der β -Reihe, C₁₅H₁₇O₆N₃; aus der Lactonsäure und alkoh. HCl; Nadeln, F. 182—183° (korr.) aus A., sl. in Aceton u. Chlf., l. in Essigester, wl. in W. und Bzl. — *N-Phenylglycylglycylglycin-N-carbonsäure*

der β -Reihe, $C_{13}H_{15}O_6N_3 = HO_2C \cdot N(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot C(OH) : N \cdot CH_2 \cdot C(OH) : N \cdot CH_2 \cdot CO_2H$; aus Carbäthoxyl-*N*-phenylglycylglycylglycinester der α -Reihe bei kurzem Kochen mit wenig überschüss. HCl und raschem Abkühlen; perlmutterglänzende Blättchen, F. 212° (korr.); geht beim Kochen der wss. Lsg. oder mit verd. HCl in das Lacton der Phenylglycylglycylglycin-*N*-carbonsäure der β -Reihe über. — $Ag_3 \cdot C_{13}H_{15}O_6N_3$; weißer, flockiger Nd.; gibt (2,5 g) mit 100 ccm A. u. 1,6 g Äthyljodid beim Schütteln *Carbäthoxyl-N-phenylglycylglycylglycinester* der β -Reihe, $C_9H_9O_3C \cdot N(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot C(OH) : N \cdot CH_2 \cdot C(OH) : N \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$, zähes, fast farbloses Öl, sl. in A., Bzl., fast unl. in W. und Ä., unl. in Na_2CO_3 ; gibt mit alkoh. HCl auf dem Wasserbad den Lactonester der Phenylglycylglycylglycin-*N*-carbonsäure (vgl. oben).

Carbäthoxylglycyl-N-phenylglycin, $C_{13}H_{15}O_6N_3$; aus dem Ester u. 1,1 Mol. $\frac{1}{2}$ -n. Lauge; vierseitige, oft mandelförmig abgerundete Tafeln (aus h. Bzl.), F. $133-134^\circ$; sl. in A., Essigester und Chlf., wl. in h. Bzl., ll. in Ä. im ölförmigen, fast unl. im kristallisierten Zustand; gibt (2 g) mit 15 ccm Acetylchlorid und 1,5 g PCl_5 bei 0° das Säurechlorid u. dieses in äth. Lsg. mit 3 Mol. Glycinester unter Kühlung mit Eis *Carbäthoxylglycyl-N-phenylglycylglycinester*, $C_{17}H_{23}O_6N_3 = C_9H_9O_3C \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$; prismatische Säulen (aus h. W.), F. 142 bis 143° ($144-145^\circ$ korr.), ll. in Chlf. und A., zll. in h. W., l. in Essigester, swl. in Ä.; gibt mit $Ba(OH)_2$ *Glycyl-N-phenylglycylglycin-N-carbonsäure*, dessen Ag -Salz, $Ag_3C_{13}H_{15}O_6N_3$, ein weißer, voluminöser Nd. ist. — *Carbäthoxylglycyl-N-phenylglycyl-N-phenylglycin*, $C_{21}H_{25}O_6N_3$; man stellt aus 5 g Carbäthoxylglycyl-*N*-phenylglycin, Acetylchlorid u. PCl_5 das Chlorid her, bringt dieses in äth. Lsg. mit einer Lsg. von 9,5 g Phenylglycinester in 40 ccm Ä. bei 0° zusammen und verseift den leimartigen Ester mit $\frac{1}{2}$ -n. NaOH; kleine, zu Kugeln vereinigte Krystalle (aus Essigester) mit 1 Mol. Krystallwasser, F. $128-130^\circ$ unter Aufschäumen; swl. in W., zll. in A. u. Aceton, wl. in Essigester, Bzl. und Ä.; spaltet bei der Verseifung CO_2 ab. — *Carbäthoxylglycylsarkosinester*, $C_{16}H_{19}O_6N_3 = C_9H_9O_3C \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$; aus dem Säurechlorid aus 6 g Carbäthoxylglycin (u. Thionylchlorid) in 40 ccm Ä. mit Sarkosinester (aus 18 g Hydrochlorid) u. 100 ccm Ä. bei 0° . Prismen (aus Ä.), F. $54-55^\circ$, sl. in A., W., Essigester und Bzl., ll. in h. Ä., fast unl. in PAe. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2586—96. 25/7. [11/7.] Chem. Inst. d. Univ. Berlin.)

BLOCH.

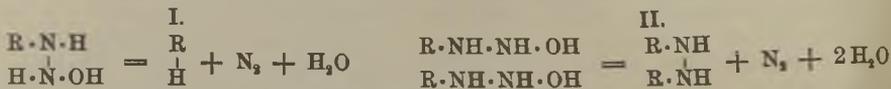
P. Carré, *Über das Lacton der Dioxy-3,4-buttersäure*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**. 834—35. 20/7. — C. 1908. II. 298.)

DÜSTERBEHN.

C. Haussermann, *Zur Kenntnis der Xyloidine*. III. (Vgl. Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen **2**. 426; C. 1908. I. 1382.) Die aus den Lagg. der Stärke in HNO_3 auf Zusatz von W. ausfallenden Stärkenitrate werden am besten für sich betrachtet. Es empfiehlt sich, nur noch diejenigen Präparate als Xyloidine zu bezeichnen, die auf Grund folgender Verfahren erhalten werden: 1. durch Erwärmen von Holzfaser, Baumwolle, Filtrierpapier, Hydratcellulose oder Acidcellulose-lacton, sowie von Pyroxylinen mit HNO_3 (D. über 1,4) bis zum Verschwinden dieser Stoffe und darauffolgendes Eingießen der Lsg. in W. oder auch in konz. H_2SO_4 . — 2. Durch Verflüssigen loser Baumwolle mit k. HNO_3 (D. 1,47) und längeres Stehenlassen der Fl. oder auch Vermengen derselben mit Wasser. Gedrehte oder verfilzte Fasern werden dabei nicht verflüssigt. — 3. Durch Auflösen von Baumwolle in konz. H_2SO_4 bei niedriger Temp. und Zufießenlassen von konz. HNO_3 unter Kühlung. — Nach dem Abfiltrieren, Waschen mit W., Trocknen und Zerreiben stellen die Xyloidine weiße, amorphe, nicht einheitliche Pulver dar. (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengwesen **3**. 305—6. 15/8. Ludwigsburg.)

HÖHN.

John Cannell Cain, *Notiz über die Oxydation von Phenylhydrazin durch Carosche Säure*. Zur Erklärung des Verlaufes der Oxydation aromatischer Hydrazine durch freien Sauerstoff oder andere Oxydationsmittel zu Stickstoff und den entsprechenden KW-stoffen hat CHATAWAY (Journ. Chem. Soc. London 93. 270; C. 1908. I. 1386) hypothetische Oxyhydrazine als Zwischenprodd. angenommen. Ein Anzeichen für die Existenz eines solchen Zwischenprod. läßt sich nun aber beobachten, wenn man Phenylhydrazin (1 Mol.) in k., neutraler, wss., mit Ä. gesättigter Lsg. mit CAROScher S. (= 1 O) oxydiert, wobei zunächst eine grünlichgelbe Färbung auftritt, welche nach einigen Sek. unter lebhafter N-Entw. u. Abscheidung von Bzl. in Gelb übergeht. Neben Bzl. entsteht nur noch Azobenzol, aber keine Diazoverb. Dasselbe Resultat erzielt man, wenn man die doppelte Menge CAROScher S. anwendet oder in schwach saurer oder alkal. Lsg. arbeitet. Es ist sehr wahrscheinlich, daß die gelbgrüne Farbe auf die Ggw. des Oxyhydrazins zurückzuführen ist, das dann nach I. zerfällt, während eine Zers. nach II. zu Hydrazobenzol führt,

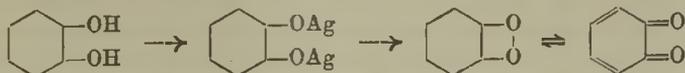


durch dessen weitere Oxydation dann Azobenzol entstehen würde. Für diese Auffassung spricht die von CHATAWAY erwähnte Isolierung einer kleinen Menge einer weißen, krystallisierten Substanz vom F. 125°, die sehr wohl Hydrazobenzol gewesen sein kann. (Proceedings Chem. Soc. 24. 76—77. 30/3.) FRANZ.

T. Silbermann und N. Ozorovitz, *Zur Erkennung und Identifizierung der zweiwertigen Phenole*. Eine sehr empfindliche Resorcinreaktion. Die zweiwertigen Phenole geben mit Formaldehyd in s. Lsg. charakteristische, harzartige, in allen gebräuchlichen Solventen unl. Kondensationsprodd. Erhitzt man etwas Resorcin mit Formaldehyd unter Zusatz von etwas HCl oder H₂SO₄, so fallen nach kurzer Zeit sehr voluminöse, etwas rotstichig weiße Flocken aus, die beim Eintragen in konz. H₂SO₄ oder Erhitzen mit konz. HCl feurig carminrot werden, auf Zusatz von W. oder beim Neutralisieren der S. wird die Farbe wieder heller und geht durch Gelbrot schließlich in Orange über. Sowohl das carminrote wie das orangefarbige Prod. verfärben sich mit Alkalien in Bordeauxrot, das durch Zusatz von W. nicht mehr verändert wird. Resorcin gibt noch in einer s. Lsg. 1 : 100000 mit Formaldehyd eine weiße Trübung, die mit viel HCl rosarot wird; beim Übersättigen mit NaOH entsteht eine rote Lsg. — *Brenzcatechin* gibt mit Formaldehyd in s. Lsg. weiße Flocken mit gelblichem Stich, die beim Kochen mit konz. HCl violettbraun werden. Beim Verdünnen oder Neutralisieren der S. wird die M. fleischfarben, mit überschüssigem Alkali grünlichbraun. — *Hydrochinon* benötigt für die Kondensation mit Formaldehyd mehr Säure (für 100 ccm Lsg. 10 ccm konz. HCl). Die entstehenden violettstichig weißen Flocken werden mit sd. konz. HCl hell gelbbraun, dann beim Verd. oder Neutralisieren der S. heller gelbbraun, auf Zusatz von Alkali olivengrün. (Bulet. Societ. de Sciinte din Bucuresci 17. 41—42. Jan.-April. Bukarest, Passagiul Romän, Chem. Lab. d. Vf.) HÖHN.

Richard Willstätter und Fritz Müller, *Zwei Formen von o-Chinon*. (XVI. Mitteilung über Chinoide; XV. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1458; C. 1908. I. 2089.) Oxydiert man Brenzcatechin in indifferenten Lsgg. mit Ag₂O, so entsteht o-Chinon, das sich nach dem Einengen in leuchtendroten Krystallen abscheidet (WILLSTÄTTER, PFANNENSTIEL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 4744; C. 1905. I. 361). Führt man die Oxydation sehr rasch aus und vermeidet Erwärmen, so scheidet sich zunächst eine in farblosen Prismen krystallisierende Form des Chinons ab, die sehr unbeständig

ist und sich schnell in die gewöhnliche rote Form des Chinons verwandelt. Es ist dies ein Fall der *Chromoisomerie* nach HANTZSCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 330; Ztschr. f. angew. Ch. 20. 1891; HANTZSCH, HILSCHER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1171; C. 1908. I. 1882), doch weicht die Anschauung der Vff. in bezug auf die Formulierung von HANTZSCHs Anschauung ab: den Vff. erscheint das o-Chinon von der Superoxydstruktur als ein Benzolderivat mit wesentlich den gleichen Bindungsverhältnissen wie das Brenzcatechin; danach dürfte es auch optisch dem Brenzcatechin ähnlich, also die farblose Modifikation sein. Andererseits ist das ketoide Chinon kein Benzolderivat, sondern hat ein System von Doppelbindungen, wie es immer, auch bei O-freien Verbb., Farbe bedingt. Der Vergleich mit den zwei Formen des o-Chinons ermöglicht auch ein Urteil über die Konstitution der übrigen Chinone. — Die B. des o-Chinons zeigen folgende Formeln an:



Zu 1,5 g gefälltem, gut ausgewaschenem und getrocknetem Silberoxyd (12 mal mit W. und je 6 mal mit Aceton und mit wasserfreiem Ä. dekantiert) u. geglühtem Na_2SO_4 (ca. 1,5 g), beide suspendiert in trockenem Ä. (7 cem) fügt man unter kräftigem Schütteln die Lsg. von 0,07—0,08 g Brenzcatechin in 3 cem wasserfreiem Ä., filtriert nach 15 Sek. rasch durch ein Filter, auf dem etwas Na_2SO_4 liegt, und vermischt das hellgrüne Filtrat vorsichtig ohne Schütteln mit dem gleichen Vol. PAe. oder filtriert in gekühlten PAe. oder kühlt das frische Filtrat schnell auf -15 bis -20° . Auch die Oxydation des Brenzcatechins in Bzl. ergibt beim gelinden Abkühlen der tiefgrünen Lsg. oder beim Versetzen mit PAe. die farblose Modifikation. Wesentlich für das Gelingen ist die Versuchsdauer u. die Einhaltung der Temp. (Für die *Darst. des roten, stabilen o-Benzochinons*, WILLSTÄTTER, PFANNENSTIEL a. a. O., genügt es zur Oxydation, nur $\frac{1}{4}$ -Stde. zu schütteln).

Die in der Mutterlauge farblosen Krystalle werden nach dem Isolieren ein wenig gelblich oder schwach grünlich und, wenn sie sich nicht in die rote Modifikation verwandeln, unter Zers. braun und schließlich dunkel, sie verpuffen bisweilen beim Reiben mit dem Spatel u. beim Abheben vom Filter unter Ausstoßung von graubraunen Nebeln; sie entbinden in angesäuerter KJ-Lsg. sofort Jod, bläuen alkoh. Guajachartzinktur, oxydieren Hydrocörolignon zu Cörolignon u. werden durch SO_2 -Lsg. zu Brenzcatechin reduziert. Das farblose Isomere ist in Ä. schwerer l. (mit grüner Farbe) als das rote. Seine wichtigste Eigenschaft ist die Umwandlung in das rote Isomere; sie erfolgt beim Schütteln oder Berühren mit einem Glasstab in der Fl., beim Betupfen der isolierten Krystalle etc. Statt der üblichen rhombenförmigen Täfelchen des roten Isomeren zeigen die aus der farblosen Form hervorgegangenen Krystallisationen klare, hellrote Prismen; selten sind Pseudomorphosen, korrodierte Prismen, aus Aggregaten roter Täfelchen bestehend. — Auch in der aus roten Krystallen bereiteten Lsg. von o-Chinon ist die farblose Modifikation nachweisbar, z. B. in der Lsg. in Ä. mit PAe. Es besteht ein Gleichgewicht zwischen den beiden Formen, wahrscheinlich treten auch Mischungen in Form fester Lsgg. auf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2580—86 25/4. [14/7.] Chem. Lab. d. schweiz. Polytechnikums Zürich.)

BLOCH.

G. Bargellini und M. Marantonio, *Über das 2',4'-Dioxyhydrochalkon*. Hydrozimsäure kondensiert sich mit Resorcin in Ggw. von ZnCl_2 nach der Gleichung:

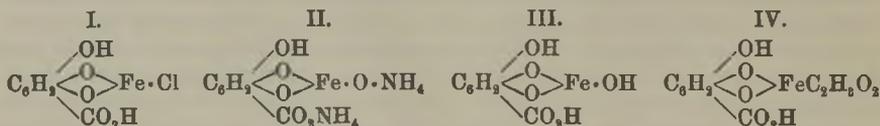


zum 2',4'-Dioxyhydrochalkon. Zu diesem Zweck wurde eine innige Mischung von

30 g Hydrozimsäure, 20 g Resorcin und 30 g geschm., gepulvertem $ZnCl_2$, 15 bis 20 Min. auf 140–150° erhitzt und die geschm. M. dann in etwa 200 ccm mit HCl angesäuertes W. gegossen (Ausbeute etwa 20 g; bei höherem, bezw. längerem Erhitzen entsteht als Nebenprod. in größeren Mengen ein stets auftretender, roter Farbstoff). Weiße Nadelchen (aus verd. Essigsäure). — $C_{15}H_{14}O_8$, F. 88°, sl. in A. und Essigsäure, wl. in sd. W., l. in konz. H_2SO_4 und Alkalien unter Gelbfärbung; die wss. Lsg. gibt mit etwas $FeCl_3$ eine Gelbfärbung. — *Monomethylester*, $C_{16}H_{16}O_8$, B. aus einer Lsg. von 5 g Dioxyhydrochalkon in 15 ccm 15%ig. NaOH durch 5 g Dimethylsulfat unter etwa $\frac{1}{3}$ -stdg. Rühren und Zusatz von verd. H_2SO_4 zu der von dem sich abscheidenden weißen Körper (Dimethylester s. u.) filtrierten Lsg. Weiße Nadelchen (aus Bzl.-Lsg. durch Lg.), F. 74–75°, ll. in A. und Essigsäure, l. in Alkalien. — *Dimethylester*, $C_{17}H_{18}O_8$, lange Nadeln (aus verd. Essigsäure), F. 103 bis 104°, l. in A., Bzl., Essigsäure, fast unl. in w. W., unl. in Alkalien. — *Oxim*, $C_{15}H_{16}O_8N$, B. bei etwa 2-stdg. Erhitzen von 4 g Dioxyhydrochalkon in 100 ccm A. mit einer Lsg. von 1,3 g Hydroxylaminchlorhydrat und 1 g Na_2CO_3 in 20 ccm W. am Rückflußkühler, worauf nach Zusatz von 0,65 g Hydroxylaminchlorhydrat und 0,5 g Na_2CO_3 zwei weitere Stunden erhitzt wird. Weißes Krystallpulver (aus Bzl.), F. 171–172°, wl. in sd. W., l. in A., Chlf. und Essigsäure. — Wie das Hydrochalkon ließ sich auch aus einer Mischung von 30 g Zimtsäure, 20 g Resorcin und 20 g $ZnCl_2$, am besten durch 5–10 Min. langes Erhitzen auf 140–150°, ebenfalls unter B. eines roten Farbkörpers, das 2',4'-Dioxychalkon, $C_6H_5CH:CHCO \cdot C_6H_3(OH)_2$, gewinnen. Nadelchen (aus sd. W.), $C_{15}H_{12}O_8$, F. 175°, l. in Bzl., unl. in Lg. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. II. 119–25. 2/8. Rom. Chem. Univ.-Inst.)

ROTH-Cöthen.

T. Silbermann und H. Ozorovitz, *Zur Kenntnis der Eisengallustinten. Über die Fähigkeit der Gallussäuren und verwandter Substanzen, komplexe Salze zu bilden.* Gallussäure und Eisenchlorid liefern in wss. Lsg. einen blauen Nd., wahrscheinlich *Chlorferrigallussäure* = I.; wl. in W., swl. in A. Die Verb. dissoziiert leicht sowohl bei Säurezusatz als auch beim Erhitzen der Lsg. oder auch nur bei längerem Stehen



derselben unter Rückbildung von Gallussäure und Eisenchlorid. Ein solches dissoziiertes Phenolat liegt auch in der gebräuchlichen Eisengallustinte vor, nur daß diese wegen der Schwerlöslichkeit der Gallussäure auch Gallagerbsäure enthält. Bei Zusatz von NH_3 oder Alkali zur Eisengallusphenolatlg. entsteht zunächst ein nicht aus $Fe(OH)_3$ bestehender Nd., der, sobald die Fl. alkal. reagiert, mit intensiv blutroter bis braungelber Farbe in Lsg. geht. Durch Eindampfen ist die mit NH_3 entstandene Verb. — *ammoniumoxyferrigallussaures Ammonium*, $C_7H_{11}O_8N_2Fe$ = II. — nicht isolierbar, dagegen durch Ausfällen mit A. Man löst 7,5 g $FeCl_3$ und 7 g Gallussäure in 100 ccm W., setzt 15 ccm konz. NH_3 zu, fällt mit 140 ccm A. und wäscht mit verd., schließlich reinem A. nach. Die Verb. bildet dann eine schwarze, glänzende, spröde M., die noch 4 Mol. H_2O enthält; sl. in k. W. mit intensiv blauvioletter Farbe. Mit NH_3 wird die Lsg. rotviolett, mit Alkali bräunlichrot. Auf Zusatz von Eg. wird die wss. Lsg. rein tiefblau, Mineral Säuren bewirken unter Entfärbung Dissoziation in die Komponenten.

Versetzt man die dissoziierte, gelbbraune bis gelbe Lsg. der Chlorferrigallussäure mit A., so scheidet sich *Hydroxyferrigallussäure* = III. in blauen Flocken

aus; unl. in W., sl. in NH_3 mit blauvioletter Farbe; ist wahrscheinlich das Zwischenprod. zwischen I. und II.; entsteht auch durch Schütteln von frisch gefälltem $\text{Fe}(\text{OH})_3$ mit Gallussäurelsg. — Die aus Verb. II. mit Essigsäure entstehende blaue Lsg. enthält *Acetferrigallussäure* (IV.); beim Erhitzen der Lsg. fällt Hydroxyferrigallussäure aus. Diese geht andererseits durch vorsichtigen Zusatz von HCl oder Essigsäure wieder in die l. Chlor-, bezw. Acetferrigallussäure über. — Beim Schütteln einer neutralen Ammoniumgallatlg. mit $\text{Fe}(\text{OH})_3$ entsteht das tiefrote, swl. hydroxyferrigallussaure Ammonium, das auf Zusatz von etwas HCl in die unl. blaue S. III., mit NH_3 in das neutrale, sl. Salz II. übergeht. Letzteres entsteht direkt durch Schütteln von Ammoniumgallat mit $\text{Fe}(\text{OH})_3$ bei Ggw. von NH_3 . — Bei 105° verliert Verb. II. ihre 4 Mol. Konstitutions-, bezw. Krystallwasser u. wird unl. in k. W.; erst beim Erhitzen mit W. oder Überleiten von Wasserdampf geht es wieder in Lsg.

Zur B. derartiger komplexer Salze sind außer *Gallussäure* solche Verb. befähigt, die 2 oder mehr Hydroxyle oder aber eine OH- und eine CO_2H -Gruppe in o-Stellung enthalten. Alle diese komplexen Eisenammoniumsalze sind l. in W., von mehr oder weniger blutroter Farbe und durch A. fällbar. Sie können analog wie die Salze der Gallussäure aus Phenol u. Eisensalz oder Eisenhydroxyd unter Zusatz von NH_3 dargestellt werden. — Das komplexe Eisenammoniumsalz des *Tannins* ist wl. in W., unl. in 10–15% A. enthaltendem W. — *Brenzcatechin* und *Pyrogallol* geben mit FeCl_3 u. NH_3 blutrote Färbungen; die Lsgg. werden durch A. rotviolett gefällt. — Zur Darst. der komplexen Eisenalkalisalze der *Methylenälgallussäure* kocht man eine wss.-alkoh. Suspension der S. so lange mit FeCl_3 , bis alle S. in Lsg. gegangen ist, und setzt NH_3 oder Alkalihydroxyd bis zur alkal. Rk. zu. Das entstandene Salz ist in W. sl. mit blutroter Farbe, durch A. als grauschwarzes Pulver ausfällbar. — *Salicylsäure* gibt mit FeCl_3 und NH_3 eine wenig intensiv orangerot gefärbte Lsg., die durch A. rot gefällt wird. — Phenol gibt kein komplexes Salz u. vermag die Ausfällung von $\text{Fe}(\text{OH})_3$ durch NH_3 nicht zu verhindern. Dasselbe ist bei Polyphenolen, die nicht wenigstens 2 OH-Gruppen in o-Stellung enthalten, der Fall, z. B. bei Resorcin, Hydrochinon etc.

Außer mit NH_3 u. Alkalien entstehen solche komplexe Salze auch mit Alkali-carbonaten und anderen alkal. reagierenden Salzen, ferner mit Erdalkalihydroxyden und organischen Basen. Anilin gibt mit Gallussäure und FeCl_3 ein wl. Salz, das bezüglich der Farbe mehr den Alkalisalzen als dem NH_3 -Salz gleicht. — Andererseits verhalten sich die Ferrosalze den Ferrisalzen ähnlich. Ferrosulfat gibt mit Gallussäure und NH_3 eine tiefrote Lsg. Die komplexen Ferrosalze sind in W. weniger l.; durch A. sind sie fällbar. — Zur B. komplexer Salze mit Gallussäure und Alkali sind fast alle mehrwertigen Metalle befähigt. Die Erdalkali- und Mg-Salze sind unl. Cu-Salze geben mit Gallussäure und NH_3 eine grünlichgelbe Lsg. Die Metalle der Eisenreihe verhalten sich dem Fe ganz ähnlich.

Das ammoniumoxyferrigallussaure Ammonium eignet sich zur Herstellung von Tinten. Die 7–8%ige, tiefviolette Lsg. gibt violett-schwarze Schriftzüge, die bald grauschwarz und nach einigen Stunden schwarz werden; nach ca. $\frac{1}{2}$ Stde. sind sie unl. in W. Die grauschwarzen Schriftzüge entsprechen der wasserfreien Form des Salzes. Eine Oxydation der Verb. findet bei Ggw. von W. nicht statt. Damit die Schrift unl. in W. wird, sind Ausschluß von W. u. Oxydation erforderlich. Wahrscheinlich erfolgt beim Eintrocknen Anhydridbildung, möglicherweise an der noch freien OH-Gruppe. Daß Oxydation erforderlich ist, folgt daraus, daß eine Schriftprobe auch nach längerem Stehen im Vakuum wasserlös. geblieben war. (Bulet. Societ. de Stiințe din București 17. 43–57. Jan.-April. Bukarest, Passagiul Romän, Chem. Lab. d. Vf.)

HÖHN.

Marston Taylor Bogert und Ercmer Rex Renshaw, 4-Amino-o-phthalsäure und einige ihrer Derivate. 4-Amino-o-phthalsäure (vgl. MILLER, LIEBIGS Ann. 208. 223, SEIDEL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 4352; C. 1902. II. 359) kann leicht durch Verseifen des Dimethylesters (BOGERT und RENSCHAW, Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 617; C. 1906. II. 116) und aus dem Imid erhalten werden. Daß das Prod. tatsächlich diese S. ist, wurde durch die Rückverwandlung in den Dimethylester, durch Überführen in 4-Chlorphthalsäure und in Trimellithsäure, sowie durch Darst. des Anhydrids und verschiedener Salze nachgewiesen. Das Imid wurde aus dem Nitroimid durch Reduktion erhalten. Verss., es aus den NH_4 -Salzen oder dem Anhydrid darzustellen, verliefen negativ, weil bei den notwendigen Temp. tiefer greifende Zerss. eintreten. Der Dimethylester geht, was besonders bemerkenswert ist, beim Erhitzen mit konz. NH_3 auf hohe Temp. in ein methyliertes Imid über. Aus dem Dimethylester wurde auch ein Succinamin-, Phthalammin-, Äthoxalyl-, Phenyluraminderivat und durch Einw. von Phosgen der Harnstoff dargestellt.

Experimentelles. 4-Amino-o-phthalsäure, $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_4\text{N}$. B. Eine Lsg. von 50 g des Dimethylesters in 200 ccm A. erhitzt man 1 Stde. lang mit einer Lsg. von 13 g Na in 300 ccm A. Es scheidet sich als dicker, cremefarbiger Nd. das neutrale Na-Salz aus, dessen wss. Lsg. man nach dem Auswaschen mit A. und Trocknen bei 90—100° mit der berechneten Menge HCl zers. Aus 4-Nitrophthalimid erhält man die S. durch Reduktion mit SnCl_2 und HCl, Kochen des Aminoimids mit konz. wss. NH_3 und Zers. des NH_4 -Salzes mit HCl. Farblose, mkr. Platten oder linsenförmige Körner (aus etwas Essigsäure enthaltendem W.), die sich an der Luft allmählich röten. Bei langsamem Erhitzen wird W. abgespalten, und es entsteht eine gelblichgraue, unschmelzbare M. Bei schnellem Erhitzen erweicht die S. unter schneller Wasserabgabe und erstarrt dann schnell zu der unschmelzbaren M. L. in SS., Alkalien, organischen Basen, wl. in sd. W., 95%ig. A., swl. in sd. Bzl., Aceton, Chlf., CS_2 , Nitrobenzol, Ä. Beim Kochen mit überschüssigem Anilin entsteht 4-Aminophthalanil (F. 204° unkorrr.). Nach der Methode von BOGOJAVLENSKI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 3344; C. 1905. II. 1526) wird die S. fast quantitativ in den Dimethylester übergeführt. Beim Diazotieren bei Ggw. von überschüssiger HCl entsteht 4-Chlorphthalsäure (F. 150—151° unter Wasserverlust). Durch Einw. von Kupferkaliumcyanidlg. auf das Diazotierungsgemisch entsteht neben etwas Trimellithsäure eine Verb. $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_5\text{N}$ (Krusten gelber, mkr. Krystalle, aus Bzl., F. 166°, korr., unter Wasserabspaltung), die wahrscheinlich das Monoamid der Trimellithsäure, $(4)\text{H}_2\text{NCO}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{CO}_2\text{H})_2(1,2)$, darstellt, da sie beim Kochen mit KOH unter Entw. von NH_3 in Trimellithsäure (F. 216—218° unter Wasserabspaltung) übergeht. Das Hydrochlorid der 4-Aminophthalsäure bildet Krusten gelblicher Nadeln. Ca-Salz, gedrungene Prismen (aus W.), Ba-Salz, $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4\text{NBA}$, kleine Blättchen, Ag-Salz, $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4\text{NAg}_2$, dünne Blättchen (aus W.), die sich schnell schwärzen.

Derivate der 4-Aminophthalsäure. 4-Aminophthalsäureanhydrid, $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_3\text{N} = \text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_3(\text{CO})_2\text{O}$, entsteht aus der S. bei 2-stdg. Erhitzen auf 180—200°. Hell lachsfarbige M., die nicht schm., aber bei höherer Temp. noch mehr W. abgibt, wl. in den gebräuchlichen neutralen Lösungsmitteln. Löst sich in k. KOH langsam unter Rückbildung der S. — 4-Acetaminophthalsäureanhydrid, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_4\text{N}$, entsteht direkt aus der S. bei Einw. von Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid. Mkr. Nadeln (aus $\text{CH}_3\text{COCl} + \text{Essigester}$), F. 206—207° (korr.), l. in Aceton, A., Essigester, wl. in Ä. — 4-Aminophthalimid, $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_2$, konnte in befriedigender Weise nur durch Reduktion von 4-Nitrophthalimid mit $\text{SnCl}_2 + \text{HCl}$ gewonnen werden. Goldgelbe Nadeln (aus W.), die bei ca. 277° zu sublimieren beginnen, dann allmählich erweichen und bei 294° (korr.) schm. Swl. in k. W., Ä., Chlf., etwas l. in sd. Bzl., unl. in PAe. Das Hydrochlorid ist grau und krystallinisch. Aus 4-Aminophthalsäuredimethylester entsteht bei 3-stdg. Erhitzen mit konz. wss. NH_3 auf

280–290° nicht das Imid, sondern 4-Aminophthalmethylimid, $C_9H_9O_2N_2 = H_2NC_6H_4(CO)_2NCH_3$. Kanariengelbe Krystalle (aus sehr verd. NH_3), F. 242–243° (korr.), ll. in A., Aceton, h. Essigester; l. in sd. W., Ä., Bzl.; unl. in PAe. Die wss. Lsg. färbt sich beim Eindampfen dunkel. Kann bei vermindertem Druck sublimiert werden, ohne daß es sich stark zers. Die Konstitution der Verb. ergibt sich daraus, daß sie bei der Dest. mit konz. wss. KOH Methylamin und 4-Aminophthalsäure gibt, und daß sie auch aus 4-Nitrophthalmethylimid durch Reduktion mit $SnCl_4$ und HCl erhalten werden kann. Hydrochlorid, Platten, die durch W. hydrolysiert werden. — 4-Nitrophthalmethylimid, $C_9H_9O_4N_2 = O_2NC_6H_4(CO)_2NCH_3$, wurde aus dem sauren Methylaminsalz der 4-Nitrophthalsäure durch 2-stdg. Erhitzen auf 175 bis 180° dargestellt. Lange, weiße Nadeln (aus A. + Tierkohle), F. 179–180° (korr.), ll. in Aceton, Essigester, Chlf., h. A.; l. in Bzl., Ä., sd. W. — 4-Phenyluraminophthalsäuredimethylester (BOGERT und RENSCHAW, l. c.) geht nicht, wie zu erwarten wäre, bei allmählichem Erhitzen glatt in Carbanilid und das Harnstoffderivat über. Di-4-aminophthalsäuredimethylesterharnstoff, $C_{21}H_{30}O_6N_2 = CO[NH C_6H_4(CO_2CH_3)_2]_2$, entsteht aber bei Einw. einer Lsg. von $COCl_2$ in Toluol auf eine Lsg. des Dimethylesters in Pyridin. Farblose Prismen (aus A. + Tierkohle), F. 213–214°, l. in sd. W., A., Aceton; wl. in h. Bzl., Chlf. — Äthoxalyl-4-aminophthalsäuredimethylester schm. nicht, wie früher (l. c.) angegeben worden ist, bei 121,5°, sondern bei 126° (korr.). Bei 1-stdg. Erhitzen auf 215° geht die Verb. nicht in eine Oxalimidoverb. über, sondern bleibt fast unverändert. — 4-Succinimidophthalsäuredimethylester, $C_{14}H_{18}O_6N = C_2H_4(CO)_2NC_6H_4(CO_2CH_3)_2$, entsteht aus der Succinaminsäure des 4-Aminophthalsäuredimethylesters bei 2-stdg. Erhitzen auf 210–220°. Farblose Prismen oder Nadeln (aus A. + Tierkohle), F. 153,4° (korr.), l. in A., Bzl., Chlf., sd. W., h. Eg.; fast unl. in k. W., k. Essigsäure. — 4-Phthalimidophthalsäuredimethylester, $C_{18}H_{18}O_6N = C_6H_4(CO)_2NC_6H_4(CO_2CH_3)_2$, erhält man, wenn man die entsprechende Phthalaminsäure auf 180–200° erhitzt, bis die Wasserentw. aufhört. Farblose Nadeln oder Prismen (aus A. + Tierkohle), F. 174° (korr.), l. in Bzl., Chlf., Aceton, h. A.; wl. in sd. W., CS_2 , Ä., PAe., verd. SS. oder Alkalien. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 1135–44. Juli. [April.] New York City. Columbia Univ. HAVEMEYER Organ. Lab.) ALEXANDER.

F. Lüdy, Eubornyl. Der durch Einw. von α -Bromisovaleriansäurechlorid auf Borneol entstehende, Eubornyl genannte α -Bromisovaleriansäureborneolester ist eine klare, sirupöse Fl. von angenehmem, aromatischem Geruch, Kp. 175–178° unter teilweiser Zers., l. in A., Ä. u. Chlf., unl. in W. Name und Verf. sind geschützt. (Pharm. Zentralhalle 49. 625–26. 6/8. Burgdorf, Schweiz) DÜSTERBEHN.

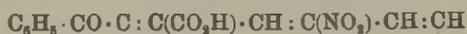
Ugo Grassi, Studium über die Bildung der Oxime. Vf. ist zu folgenden Ergebnissen gelangt: Die B. von Menthonoxim bei 35° tritt in alkoh. Lsgg. mit niederem Gehalt an A. nicht vollständig ein; sie wird begünstigt von einer Erhöhung der Temp. und einer Abnahme des %-Gehaltes an W. Wahrscheinlich ist das Additionsprod. $RR'(C(OH)H) : NOH$, wie bekanntlich auch die entsprechende Verb. des Chlorals, bei niedriger Temp. stabil und besitzt ein geringeres Drehungsvermögen als das Oxim selbst. In 94%ig. A. bilden sich bei 35° die Oxime von Menthon, Aceton, Methyläthylketon und Pinakolin in vollständiger Weise. Unter gleichen Bedingungen zeigte Aceton unverhältnismäßig größere Acidität für Hydroxylamin als Menthon. Aber trotzdem vermögen die Ketone, die größere Acidität für das Hydroxylamin zeigen, nicht es den anderen Oximen von Ketonen mit geringerer Acidität zu entziehen, vielmehr geben sämtliche Oxime, wenn sie einmal dargestellt worden sind, nur sehr schwer ihr Hydroxylamin ab. So z. B. entzog Aceton auch in sehr starkem Überschuß nicht das Hydroxylamin dem Menthon-

oxim; ebenso widerstand das sehr schwache Pinakolinloxim der Wirkung anderer Ketone. (Gaz. chim. ital. 38. II. 32—40. 23/7. [8/4.] Florenz. Physik. Lab. d. Höheren Inst.)

T. F. Harvey, *Ätherisches Salbeiöl*. Vf. teilt die Analysen von 4 Mustern dalmatiner und einem Muster spanischen Salbeioles mit. Als normale Bestandteile des dalmatiner Öles gibt er an: Pinen, Cineol, Thujon, Borneol und wahrscheinlich Campher. Augenscheinlich sind beträchtliche Unterschiede in den Bestandteilen und Eigenschaften der Salbeiole verschiedenen Ursprungs; dalmatiner Öl stammt von *Salvia officinalis* und syrisches von *S. triloba*, verschieden von diesen sind die spanischen Ole, die daher wohl auch von einer anderen Salviaart gewonnen werden.

Dalmatiner Salbeiöl kann als Typus der gewöhnlichen Salbeiole gelten, und seine Eigenschaften sind, soweit bekannt, folgende: D. 0,915—0,930, $\alpha_D = +4$ bis $+25^\circ$, $n_D^{20} = 1,4618$ — $1,4645$; l. in 1 Vol. und mehr 80%ig. A. SZ. 1,3—2,2; EZ. 6,7—12,6; VZ. 6—18. Borneolgehalt (total) 9,5—14,8. Es geht hauptsächlich zwischen 170 und 220° über. (The Chemist and Druggist 73. 393. 5/9.) HELLE.

Josef Rainer, *Zur Kenntnis der o-Benzoyl-m-nitrobenzoesäure*. (Vgl. S. 326.) Der Vf. untersuchte die aus 4-Nitrophthalsäureanhydrid mit Bzl. und $AlCl_3$ in größerer Ausbeute als die nebenbei entstehende o-Benzol-p-nitrobenzoesäure sich bildende o-Benzoyl-m-nitrobenzoesäure, $C_{14}H_9O_6N$ (Formel nebenstehend), genauer.



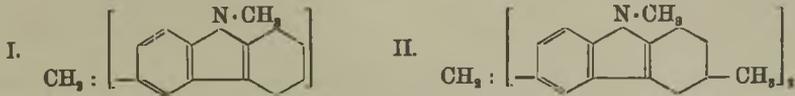
Die S. bildet farblose, quadratische oder rechteckige Blättchen mit 1 Mol. Krystallmethylalkohol (aus

Methylalkohol), Nadeln (aus W.), F. 212°, wl. in k. W., k. Methylalkohol und Ä., ll. in Essigester. — Ba-Salz; zu Büscheln verwachsene Nadeln. — Cu-Salz; warzenförmige, hellblaue Krystalle, l. in h. W. — Ag- $C_{14}H_9O_6N$; Nadeln (aus h. W.). — *Methylester*; der wahre Methylester entsteht mit Methylalkohol u. konz. H_2SO_4 , aus dem Ag-Salz mit Methyljodid, oder wenn man mit überschüss. Thionylchlorid auf 50—60° erwärmt, das Thionylchlorid absaugt und das Chlorid mit Methylalkohol oder mit Na-Methylat behandelt; sechsseitige Prismen (aus Methylalkohol), F. 123,5 bis 124°, l. in Ä., leichter l. in Essigester. Den isomeren *Methylester*, *Pseudomethylester*, erhält man nahezu quantitativ, wenn man nach dem Absaugen des Thionylchlorids das Säurechlorid in Chlf. löst, die Lsg. mit Sodalsg. ausschüttelt, die mit $CaCl_2$ getrocknete Chloroformlg. einengt und allmählich mit größeren Mengen Methylalkohol versetzt; zu Büscheln verwachsene, nadelartige Krystalle, F. 104—105°, wl. in Ä. u. Methylalkohol, unl. in Lg., ll. in Chlf. u. Essigester, l. in konz. H_2SO_4 mit intensiv gelber Farbe, die bald einen roten Stich erhält. — Aus 2 g o-Benzoyl-m-nitrobenzoesäure u. 10 ccm konz. H_2SO_4 auf dem Wasserbad entstehen gelbgrüne Schüppchen von 2-Nitroanthrachinon (F. 180—181°); *Aminoanthrachinon*, F. 293 bis 295° (unkorr.). — Aus 2 g o-Benzoyl-m-nitrobenzoesäure, gel. in NH_3 , und $Fe(OH)_3$, aus 14 g $FeSO_4$ u. NH_3 beim Sd., entsteht o-Benzoyl-m-aminobenzoessäure, $C_{14}H_{11}O_5N$, derbe, gelbe, rhombische Krystalle (aus h. W.), F. 193—194° unter Gasentw.; wl. in h. Methylalkohol, unl. in Ä., Chlf., Lg., Essigester u. W. — Ag-Salz; Krystalle (aus h. W.). (Monatshefte f. Chemie 29. 431—38. 27/6. [2/4.] Chem. Lab. d. deutschen Univ. Prag.)

BLOCH.

J. v. Braun, *Zur Kenntnis der Dihydrazine*. II. Mitteilung: *Diphenylmethandimethyldihydrazin und cyclische Ketone*. (I.: S. 706.) Da bei der Durchforschung einer längeren Reihe von Ketonen Vf. doch Fälle beobachten konnte, wo eine zuweilen (z. B. bei einigen Diketonen) momentane Rk. mit dem Dihydrazin eintritt, läßt sich dieses so ganz allgemeinen doch nicht als Reagens zur schnellen

Unterscheidung zwischen dem Keton- oder Aldehydcharakter einer Carbonylverb. verwenden. — Einen unerwarteten Verlauf nahm die Rk. des Dihydrazins mit cyclischen Ketonen. Bei der Einw. von 2 Mol. *Cyclohexanon* auf eine essigsäure Lsg. von 1 Mol. *Diphenylmethandimethyldihydrazin* in der Kälte bildet sich langsam ein dunkles Öl, das wohl das Hydrazon darstellt, aber nicht analysenrein gewonnen werden konnte; setzt man aber von vornherein wenig verd. H_2SO_4 zu, so färbt sich die Fl. rosarot, die Ketonschicht verschwindet, und es setzt sich sehr schnell ein fester, farbloser Körper ab, dessen Abcheidung in ca. 30 Min. beendet ist; er ist fast unl. in A., ll. in Pyridin und Chlf., aus Pyridin + A. gereinigt, F. 175°; das Filtrat enthält reichliche Mengen NH_3 , und die neue Verb. $C_{27}H_{33}N_3$ erweist sich als ein *bis-tetrahydriertes Dicarbazol der Diphenylmethanreihe* (I); sie ist l. in konz., unl. in verd. SS. — Wie das Cyclohexanon verhalten sich seine p- und m-Substitutionsprodd. *p-Methylcyclohexanon* liefert mit derselben Leichtig-

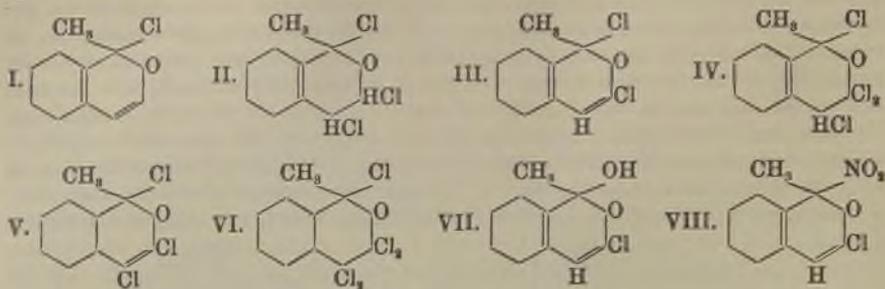


keit das Dicarbazol, $C_{30}H_{36}N_3$ (II.), das dieselben Löslichkeitsverhältnisse aufweist und bei 143° schm.; *m-Methylcyclohexanon* (verwendet wurde die rechtsdrehende Modifikation aus *Pulegon*) ergibt ein Prod., das dem vorhergehenden ganz ähnlich ist und bei 200° schmilzt.

o-Methylcyclohexanon, *Menthon* u. a. dagegen verhalten sich dem Dihydrazin gegenüber resistent. Die Reaktionsfähigkeit mit dem Dihydrazin ist also ein Kennzeichen der Gruppierung $\cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot$ in einem cyclischen Keton, deren Anwesenheit so schnell erkannt werden kann. — *Methylphenylhydrazin* reagiert dem *Diphenylmethandimethyldihydrazin* ähnlich, aber langsamer und unter B. von öligen, zur Charakterisierung cyclischer Ketone ungeeigneter Carbazolderivate. Mit fünfgliedrigen Ketonen endlich tritt die Rk. viel träger ein: schon *Cyclopentanon* reagiert erst nach längerem Stehen; der sich dabei bildende Körper ist nicht einheitlich. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2604—7. 25/7. [13/7.] Göttingen. Chem. Inst. d. Univ.) BUSCH.

K. Fries und E. Hempelmann, *Über Ketochloride aus 1-Methyl-2-naphthol und ihre Beziehung zu den β -Naphthochinolen*. Das 1-Methyl-2-naphthol (vgl. FRIES u. HÜBNER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 435; C. 1906. I. 845) wird bei der direkten Chlorierung nicht mehr im Kern substituiert, sondern es tritt Ketochloridbildung ein, und es entsteht das 1-Chlor-1-methyl-2-ketodihydronaphthalin (I.), das unter Addition von Chlor leicht in das 1,3,4-Trichlor-1-methyl-2-ketotetrahydronaphthalin (II.) übergeht. In ihrem chemischen Verhalten gleichen diese Ketochloride ganz den aus 1-Chlor-2-naphthol dargestellten (vergl. ZINCKE und KEGEL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 22. 1024 [1889] und früher). Die Abkömmlinge des Methyldihydronaphthalins (I., III. u. V.) kann man als Chlorwasserstoffsäureester von 1,2-Methylnaphthochinolen (l. c.) auffassen; sie sind dementsprechend in konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe l., die rasch in Braun übergeht; die sich vom Methyltetrahydronaphthalin ableitenden Ketochloride dagegen sind gegen H_2SO_4 ganz beständig. Vf. haben Beziehungen zwischen Chinolen und Ketoalogeniden, die bisher nicht ermittelt werden konnten, von den Ketochloriden ausgehend, hergestellt. Das neben der Methylgruppe stehende Cl-Atom in I., III. u. V. ist sehr reaktionsfähig, durch Umsetzung mit Silberacetat erhält man die Acetylverb. der entsprechenden Naphthochinole (vgl. VII.). Weitere Umsetzungen sind aus dem experimentellen Teil zu ersehen. Vf. weisen noch besonders auf die große Beständigkeit der

Naphthochinitrole (vgl. VIII.) gegen verd. Sodalsg. und gegen A. hin, was neben anderen gegen die neben der gebräuchlichen Formulierung der Chinitrole als Nitroverb. noch zur Wahl stehende Auffassung als Salpetrigsäureester der Chinole spricht.



Experimenteller Teil. I. Ketochloride des 1-Methyl-1,2-dihydronaphthalins und Umwandlungsprodukte. *1-Chlor-1-methyl-2-ketodihydronaphthalin*, $C_{11}H_9ClO$ (I), B. durch langsames Einleiten von Cl in die durch Eis gekühlte Lsg. von Methylnaphthol in Eg. + wenig W.; es bildet ein klares, fast farbloses Öl; unl. in wss. Alkalien, zers. sich beim Erwärmen damit unter Braunfärbung u. Verharzung, hat den charakteristischen Geruch der Ketochloride. Beim Erhitzen, auch im Vakuum, wird es zers.; es hinterbleibt eine blau gefärbte, ölige, allmählich fest werdende M. Durch Reduktion mit Zinchlorür wird 1-Methyl-2-naphthol zurückgewonnen. Die *Acetylverbindung des 1,2-Methylnaphthochinols* entsteht beim Kochen der Lsg. des Monochlorketochlorids in Eg. mit Silberacetat. — *1,3,4-Trichlor-1-methyl-2-ketotetrahydronaphthalin*, $C_{11}H_7OCl_3$ (II), B. durch erschöpfende Chlorierung des vorigen Ketochlorids oder direkt aus Methylnaphthol. Ausbeute 90% der Theorie. Aus PAe. Prismen, die oft zu rosettenartigen Gebilden zusammentreten; F. 78°; sll. in Ä. und Bzl., l. in Eg. und A., wl. in k. Bzn. oder PAe.; von verd. NaOH oder Sodalsg. wird es bei gewöhnlicher Temp. nur langsam angegriffen, rascher in der Wärme unter Braunfärbung und teilweiser Verharzung. Durch Reduktion mit Zn und konz. HCl in äth. Lsg. wird das Methylnaphthol zurückgebildet, woraus folgt, daß bei der B. des Trichlorketochlorids keine Substitution, sondern Addition des Halogens stattgefunden hat. — Beim Erwärmen des Trichlorketochlorids mit Kaliumacetat in Eg.-Lsg. auf dem Wasserbade entsteht unter Abspaltung von HCl das *1,3-Dichlor-1-methyl-2-ketodihydronaphthalin* (III.); auf Zusatz von W. fällt es als gelblich gefärbtes Öl aus; das auch nach dem Reinigen und längeren Stehen nicht fest wird. Es verhält sich gegen Alkalien wie das zuerst beschriebene Monochlorketochlorid. Bei der Reduktion mit Zinnchlorür in Eg.-Lsg. entsteht *3-Chlor-1-methyl-2-naphthol*, $C_{11}H_9OCl$, aus PAe. weiße Schuppen oder feine Nadeln, F. nicht ganz scharf bei ca. 60°, was seinen Grund wohl in geringen Beimengungen von 4-Chlor-1,2-methylnaphthol hat; sll. in A., Eg., Ä., Bzl., l. in Bzn., PAe., wl. in h. W. Beim Behandeln in Eg.-Lsg. mit der berechneten Menge Cl bildet sich das Dichlorketochlorid des Methyl-dihydronaphthalins zurück, das so ziemlich rein gewonnen wird. Die *Acetylverbindung des Chlormethyl-naphthols* bildet aus A. flache Tafeln, F. 86°. Bei der Umsetzung von 1,3-Dichlor-1-methyl-2-ketodihydronaphthalin mit Silberacetat durch Kochen in Eg.-Lsg. entsteht *Acetyl-5-chlor-1,2-naphthochinol*, $C_{13}H_{11}O_3Cl$; aus Bzn. weiße Krystalle, die zu farnkrautähnlichen Gebilden zusammentreten, F. 133°; Ausbeute ca. 80% der Theorie; l. in konz. H_2SO_4 mit grüner Farbe, die bald in Braun übergeht.

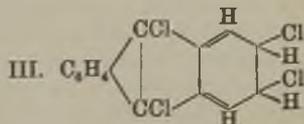
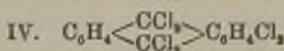
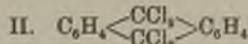
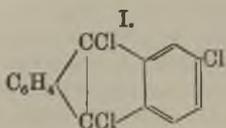
1,3,4-Tetrachlor-1-methyl-2-ketotetrahydronaphthalin, $C_{11}H_5OCl_4$ (IV.), B. aus

3-Chlor-1,2-methylnaphthol oder aus III. durch Chlorierung bis zur Sättigung; aus Bzn. derbe, weiße Prismen, die oft Durchwachsungszwillinge bilden; F. 114—116°; erhitzt man höher, so tritt unter Entw. von HCl und Rotfärbung Zers. ein; ll. in Bzl., Ä., A., schwerer l. in Eg. und vor allem in Bzn.; gegen k., wss. Alkali ist es ziemlich beständig; beim Erwärmen damit wird es zers. Das aus k., konz. H_2SO_4 + Eg. erhaltene Ketochlorid schm. nach dem Umkrystallisieren merkwürdigerweise 10° höher bei 124—125°. Bei der Reduktion des Ketochlorids mit Zn und konz. HCl in äth. Lsg. erhält man Monochlormethylnaphthol zurück. — *1,3,4-Trichlor-1-methyl-2-ketodihydronaphthalin*, $C_{11}H_7OCl_3$ (V.), B. aus IV. durch Behandeln mit Natriumacetat in Eg.-Lsg. unter Abspaltung von HCl oder leichter und reiner durch Einleiten von Cl in 3,4-Dichlor-1-methyl-2-naphthol (s. unten) in Eg.-Lsg. bis zur Sättigung; aus Bzn. + PAe., kleine, derbe Krystalle, F. 85°; ll. in A., Eg., Ä., Bzl., wl. in Bzn., PAe.; Sodalsg. u. wss. Alkalien greifen es bei gewöhnlicher Temp. nur langsam an, beim Erwärmen damit tritt Verharzung ein. — *3,4-Dichlor-1,2-methylnaphthol*, $C_{11}H_8OCl_2$, B. durch Einw. einer 33%ig. Zinnchlorürlsg. bei 50° auf die durch Kochen von IV. in Eg. mit Natriumacetat erhaltene Lsg. von V. Aus Bzn. dünne, weiße Nadeln, F. 132°; ll. in Ä. und Aceton, l. in A., Eg., Bzl., wl. in k. Bzn. und PAe. — *Acetylverbindung*, aus Eg. Nadeln, F. 96°. — *Acetyl-3,4-dichlor-1,2-methylnaphthochinol*, $C_{13}H_{10}O_2Cl_2$, B. analog der entsprechenden Monochlorverb. (s. oben); aus Bzn. kleine Prismen, die oft zu farnkrautähnlichen Gebilden zusammentreten, F. 149°. — *3,4-Dichlor-1,2-methylnaphthochinolmethyläther*, $C_{13}H_{10}O_2Cl_2$, B. durch Einw. von Natriummethylat auf V. in methylalkohol. Lsg., aus PAe. kleine, derbe Einzelkrystalle, F. 90°; ll. in Ä., Bzl., A., l. in Bzn., wl. in k. PAe.; beständig gegen wss. Alkali; l. in konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe, die allmählich in Braun übergeht. — *1,3,3,4,4-Pentachlor-1-methyl-2-ketotetrahydronaphthalin*, $C_{11}H_7OCl_5$ (VI.), B. durch längeres (mehrere Wochen) Stehen der mit Cl gesättigten Lsg. von V. in Eg. u. zeitweiliges Ersetzen des verloren gegangenen Cl; aus Bzn. derbe, farblose Krystalle, F. 105°, ll. in Ä., Bzl., l. in Eg., A., wl. in k. Bzn. und PAe.; ziemlich beständig gegen k., konz. H_2SO_4 und auch gegen k. NaOH. Bei der Reduktion mit Zinnchlorür entsteht das 3,4-Dichlor-1,2-methylnaphthol.

II. Chinitrole und Chinole aus 3-Chlor- und aus 3,4-Dichlor-1,2-methylnaphthol. *3-Chlor-1,2-methylnaphthochinitrol*, $C_{11}H_9NO_2Cl$ (VIII.), B. durch Einleiten von Salpetrigsäuregas unter Eiskühlung in eine Lsg. von 3-Chlor-1,2-methylnaphthol. Aus w. (70°) Bzn. + etwas Chlf. kleine, weiße Prismen, F. 85 bis 86°, die sich, etwas über den F. erhitzt, zers.; ll. in Ä., Chlf., Bzl., l. in A., Eg., wl. in Bzn., PAe.; beständig gegen Sodalsg., wird von wss. Alkalien unter Braunfärbung zers. Es ist beständiger wie die bisher bekannten Parachinitrole. — *3,4-Dichlor-1,2-methylnaphthochinitrol*, $C_{11}H_7NO_2Cl_2$, B. analog aus 3,4-Dichlor-1,2-methylnaphthol; aus Bzn. schwach gelb gefärbte Nadeln, F. 103—104° unter Zers. Löslichkeitsverhältnisse u. chem. Verhalten wie beim Monochlorchinitrol. — *3-Chlor-1,2-methylnaphthochinol*, $C_{11}H_9O_2Cl$ (VII.), B. durch längeres Erhitzen des Chlor-methylnaphthochinitrols in Bzn.-Lsg. unter Entw. von Stickoxyden; aus Bzn. glänzende, säulenartige, schwach gelblichgrün gefärbte Prismen; F. 70°; sl. in A., Bzl., Eg., wl. in k. Bzn., zll. in h. Bzn.; von Alkali wird es langsam aufgenommen; l. in konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe, die allmählich in Braun übergeht. Acetylverb. s. o. Bei der Reduktion mit Zn und HCl in äth. Lsg. entsteht 3-Chlor-1,2-methylnaphthol. — *3,4-Dichlor-1,2-methylnaphthochinol*, $C_{11}H_8O_2Cl_2$, B. durch Erwärmen von Dichlormethylnaphthochinitrol in Eg.-Lsg. auf dem Wasserbade, wobei Stickoxyde entweichen; aus Bzn. langgestreckte, schwach gelblichgrüne Prismen, F. 114°; ll. in Chlf., Aceton, Ä., l. in Bzl., A., Eg., wl. in Bzn.; sehr langsam l. in wss. NaOH; in konz. H_2SO_4 l. mit grünlichgelber Farbe, die beim Stehen in Braun

übergeht. Acetylverb. s. o. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2614—26. 25/7. [10/7.]
Marburg. Chem. Lab. d. Univ.) BUSCH.

Dan Radulescu, *Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Anthrachinon*. Die Einw. von PCl_5 auf Anthrachinon führt je nach den Bedingungen zu verschiedenen Chlorierungsprodd. Bei $140-145^\circ$ gibt Anthrachinon mit 2 Mol. PCl_5 , gemischt mit 4 Tln. Phosphoroxychlorid, hauptsächlich Trichloranthracen (I), daneben zwei isomere Dichloranthracendichloride (α - u. β -) und höhere Chlorierungsprodd. Die Isolierung der Reaktionsprodukte erfolgt durch fraktionierte Krystallisation aus PAe. etc. Das in geringer Menge entstehende 9,10-Dichloranthracen- β -dichlorid ist wahrscheinlich das Zwischprod. zwischen dem α -Dichlorid (II.) und Trichloranthracen und hat demnach Formel III. Die Konstitution des Trichloranthracens folgt daraus, daß es das alleinige Zersetzungsprod. von II. u. III. ist. — Behandelt man Anthrachinon bei $175-180^\circ$ mit $3-3\frac{1}{2}$ Mol. PCl_5 , so erhält man neben Trichloranthracen Dichloranthracentetrachlorid in zwei wahrscheinlich stereoisomeren Formen (IV.).



9,10-Dichloranthracen-9,10-dichlorid (α -Dichlorid), $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{Cl}_4 = \text{II.}$; rötlich- oder bläulichcrème Prismen (aus Ä.), F. 139° unter Gasentw. und Übergang in Trichloranthracen. Frische Lsgg. fluorescieren nicht. Wird mit konz. H_2SO_4 rot, dann grün, farblos, schließlich schmutzigbraun. Gibt im CO_2 -Strom bei $170-180^\circ$ Trichloranthracen; bei kurzem Erhitzen über den F. entsteht daneben etwas β -Dichlorid. — 9,10-Dichloranthracen- β -dichlorid, $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{Cl}_4 = \text{III.}$; grünlichgelbe, lange Nadeln (aus Ä.), zers. sich von 150° ab unter B. von Trichloranthracen. Sehr zersetzlich, spaltet leicht HCl ab. Ggw. von überschüssigem Trichloranthracen oder Dichloranthracen- γ -tetrachlorid erhöht die Beständigkeit. Die Chlf.-Lsg. fluoresciert blau. Gibt die Rk. der Anthracen-9,10-halogensubstitutionsprodd. (s. u.). — Trichloranthracen, $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{Cl}_3 = \text{I.}$; dunkel ziegelrote oder hell citronengelbe Nadeln (aus Ä.-PAe.), F. 172° . In konz. H_2SO_4 unersetzt l. mit malachitgrüner Farbe (empfindliche Rk.). Beim Erwärmen oder Stehen entfärbt sich die Lsg. und wird schließlich schmutzigbraun unter teilweiser B. von Chloranthrachinon. Ein Tropfen einer Lsg. von Trichloranthracen in Essigester färbt sich noch bei Verdünnungen unter $\frac{1}{10000}$ mit 2 cem konz. H_2SO_4 grün. Ist die grüne Lsg. nicht allzu verd., so entfärbt sie sich beim Verdünnen mit Essigester unter B. einer violettblau fluorescierenden Lsg. — Die Rk. tritt bei allen 9,10-Halogensubstitutionsprodukten des Anthracens ein.

9,10-Dichloranthracen- α -tetrachlorid, $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{Cl}_6 = \text{IV.}$, entsteht auch aus Anthracen in Chlf. mit Cl (vgl. SCHWARZER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 10. 378). Seideglänzende Nadeln (aus CS_2), F. 185° unter Entw. von HCl und B. von Trichloranthracen. Gibt mit Chromsäure in Eg. schwierig Dichloranthrachinon, mit alkoh. KOH Tetrachloranthracen. Fluoresciert nicht. Die Lsg. in konz. H_2SO_4 ist gelb, dann grün, schließlich farblos. — Das isomere Dichloranthracen- γ -tetrachlorid bildet durchsichtige, stark lichtbrechende Prismen und Tafeln (aus Ä.), F. 149° unter Gasentw. und B. von Trichloranthracen. Verhält sich gegen Chromsäureeisessiglg. wie die α -Verb. und fluoresciert ebenfalls nicht.

Beobachtungen über die Rk. von SCHWARZER (l. c.). $0,25-3,5\%$ Lsgg. von Anthracen in Chlf. geben beim Einleiten von Cl zunächst 9,10-Dichloranthracen,

dann Dichloranthracen- α -tetrachlorid, schließlich eine beständige Verb. vom F. 280°, graustichig crème Nadeln. (Bulet. Societ. de Ştiinţe din Bucureşti 17. 29—40. Jan.-April. [März.] Bukarest. Faculté d. sciences. Lab. f. organ. Chem.) HÖHN.

S. J. Manson Auld, *Die Hydrolyse des Amygdalins durch Emulsin. I.* Nachdem HENRY und AULD (Proc. Royal Soc. London 76. Serie B. 568; C. 1905. II. 1812) nachgewiesen hatten, daß gleichzeitig vorhandene Enzyme sich in ihrer Wrkg. gegenseitig beeinflussen, erschien es notwendig, den Verlauf einer enzymatischen Rk. an einem einheitlichen Material zu studieren. Hierzu eignet sich das leicht rein zu erhaltende *Emulsin*, dessen hydrolytische Wrkg. bisher nur von TAMMANN (Ztschr. f. physiol. Ch. 16. 271) eingehender studiert worden ist; die damals erhaltenen Resultate haben sich jedoch vielfach als nicht zutreffend erwiesen. Es existieren nun verschiedene Emulsine, von denen einige neben der Emulsinwrkg. auch die Maltasewrkg. auf die α -Glucoside besitzen; es gilt dies für die Maltase aus Malz (MARINO, FIORENTINO, Gaz. chim. ital. 36. II. 395; C. 1906. II. 1654) und für die Phaseolunatase, das Gemisch der neben dem Glucosid Phaseolunatin (Proc. Royal Soc. London 79. Serie B. 315; C. 1907. II. 710) vorkommenden Enzyme. Doch liegen hier offenbar Gemische vor. Die Natur der *Phaseolunatase* als die eines Gemisches von α - u. β -Enzym, womit die Enzyme nach ihrer Wrkg. auf α - oder β -Glucoside charakterisiert werden sollen, läßt sich durch vorsichtige Erwärmen der wss. Lsg. des Enzyms erweisen, da hierbei zuerst das maltaseähnliche α -Enzym zerstört wird, während die spaltende Wrkg. auf β -Glucoside noch erhalten bleibt.

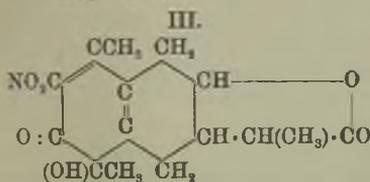
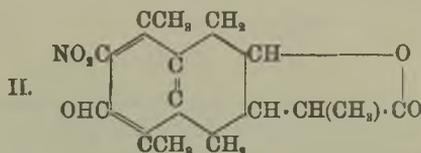
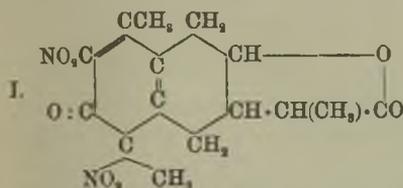
Die Geschwindigkeit der Hydrolyse des *Amygdalins* durch Emulsin ist im Anfang der Rk. und bei kleiner Konzentration des Emulsins dieser proportional; bei größeren Konzentrationen bedingt eine Erhöhung derselben nicht mehr eine entsprechende Geschwindigkeitszunahme. Dagegen ist die Reaktionsgeschwindigkeit bei einem größeren Überschuß an Amygdalin von der Konzentration desselben unabhängig, so daß also in gleichen Zeiten konstante Mengen, nicht aber konstante Bruchteile gespalten werden. Doch ist die Kurve des Verlaufes der Rk. nur im ersten Teile eine gerade Linie, der sich dann eine logarithmische Kurve anschließt. Eine Erklärung dieser Beobachtung bietet die Annahme, daß die enzymatische Hydrolyse in einer Anlagerung des Enzyms an den Hydrolyten und einem darauffolgenden Zerfall der Additionsverb. unter Regenerierung des Enzyms besteht. Denn sobald die Hydrolyse des *Amygdalins* soweit fortgeschritten ist, daß nun ein immer größerer Teil des Emulsins nicht mehr addiert werden kann, so muß natürlich die Geschwindigkeit mehr und mehr abnehmen.

Durch Zusatz bekannter Mengen der drei Spaltungsprodd. des *Amygdalins* zu einem Reaktionsgemisch läßt sich zeigen, daß alle drei die Geschwindigkeit der Hydrolyse herabsetzen. Die Wrkg. des Traubenzuckers scheint wie in anderen Fällen auf eine Anlagerung an das Enzym zurückzuführen zu sein, während Cyanwasserstoff als schwache S. hemmend wirkt; im Benzaldehyde dagegen ist wohl wie im Salicylaldehyd (E. F. ARMSTRONG, Journ. Chem. Soc. London 83. 1305; C. 1904. I. 86) der CHO-Gruppe eine enzymicide Natur zuzuschreiben. Von besonderer Bedeutung ist nun die Feststellung, daß die Aktivität des Emulsins engste mit basischen und sauren Gruppen der Eiweißmolekel verknüpft ist, da es durch SS. und Basen inaktiv gemacht wird u. aus den hierbei entstandenen Salzen durch Neutralisierung regeneriert werden kann; erst bei höheren Konzentrationen der Agenzien wird das Enzym zerstört.

Im Gegensatz zu den Angaben TAMMANNs wurde gefunden, daß die Zers. des *Amygdalins* nahezu vollständig ist; aber selbst die kleine Menge des unzersetzten Materials ließ es als möglich erscheinen, daß die Rk. in einem Gleichgewichts-

ANDREOCCI (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 5. 309) durch Einw. von HNO_3 , D. 1,25, auf Desmotroposantonin erhaltenen Verbb., ein *Nitrodesmotroposantonin* und ein *Nitrochinol*, $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{O}_6\text{N}$, neben einer gelben *Verbindung* liefert.

Experimenteller Teil. *Nitrochinitrol*, $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_7\text{N}_2$ (Formel I. unter Zuerlegung der gewöhnlich für Desmotroposantonin angenommenen Formel). B. Aus 10 g Desmotroposantonin durch 150 ccm HNO_3 , D. 1,23, bei gewöhnlicher Temp., bezw. unter Kühlung. Amorphes, weißes Pulver, F. etwa 120° , bereits an der Luft, ferner mit w. W., A., Essigsäure, Ä. sich zers. Aus der w. Lsg. in Na_2CO_3 fällen Säuren das *Nitrodesmotroposantonin*, $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{O}_6\text{N}$ (Formel II. nach ANDREOCCI) das besser aus 5 g Nitrochinitrol in 30 ccm Methylalkohol durch 5–10 Min. langes Erwärmen auf $50\text{--}60^\circ$ erhalten wird. Trimetrische, bisphenoide (A. ROSATI) Krystalle (aus 50%ig. Essigsäure oder A.), F. $189\text{--}190^\circ$, $[\alpha]_D^{24} = +3,9^\circ$, l. in k. Na_2CO_3 zu einer blutroten Lsg. a : b : c = 0,4133 : 1 : 2,2646. Beobachtete Formen: {110} {011} {012} {112}. *Acetylprodukt*, $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_8\text{N}$. B. bei 2-stünd. Kochen von 6 g Nitrodesmotroposantonin mit 12 g geschm. Natriumacetat und 60 g Acetanhydrid am Rückflußkühler. Weiße Nadelchen (aus A.), F. $166\text{--}167^\circ$, $[\alpha]_D^{23} = +2,07^\circ$, unl. in k. NaOH , beim Erhitzen verseifbar. — *Nitrochinol*, $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{O}_6\text{N}$



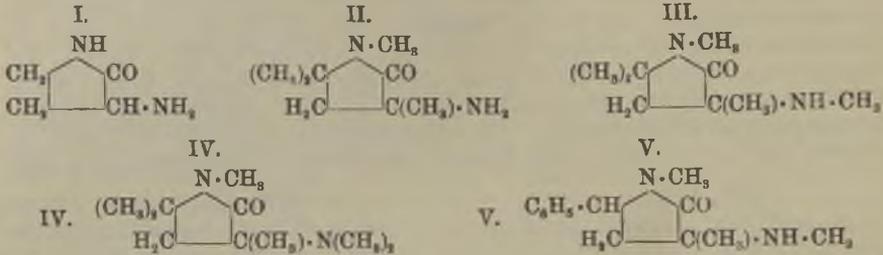
[Formel III. statt der von ANDREOCCI (l. c.) angenommenen]. B. aus dem Nitrochinitrol oder dem Nitrodesmotroposantonin beim Erhitzen mit HNO_3 , D. 1,23, auf dem Wasserbade. Krystalle (aus Eg.), die gegen 200° goldgelb werden, gegen 220° anfangen sich zu zers. und völlig bei $237\text{--}240^\circ$ unter Gasentw. sich zersetzen; unl. in W., wl. in

organischen Solvenzien, ll. in konz. H_2SO_4 unter Rotfärbung; beim Erhitzen mit Alkalien darin allmählich l. unter Grün-, dann Rotbraunfärbung; aus dieser Lsg. fällt H_2SO_4 einen gelben Körper, sl. in Ä.; beim Durchleiten von SO_2 durch eine sd. Lsg. in verd. Essigsäure wird Nitrodesmotroposantonin, F. $189\text{--}190^\circ$, erhalten. Bei der Reduktion mit Zn + Essigsäure entsteht dagegen anscheinend die von WEDEKIND (Ztschr. f. physiol. Ch. 43. 240; C. 1905. I. 372) beschriebene aminodesmotroposantonige Säure. *Acetylprodukt*, $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_8\text{N}$. B. aus Nitrochinol durch Kochen mit 2 Tln. Natriumacetat und 10 Tln. Acetanhydrid. Weiße Nadelchen (aus A.), F. $186\text{--}188^\circ$. — *Gelbe Verbindung*, F. 145° . B. a) in geringen Mengen in den Mutterlaugen des Nitrochinols, bezw. Nitrodesmotroposantonins, b) in etwas größerer Menge bei kurzem Erhitzen von 5 g Desmotroposantonin mit 5 ccm HNO_3 , D. 1,23. Liefert in essigsaurer Lsg. mit Phenylhydrazin einen Körper, rote Nadeln, der gegen 230° sich bräunt und bei $250\text{--}260^\circ$ unter Zers. schmilzt.

l-Desmotroposantonin verhält sich nach Verss. mit A. Mannino ganz wie Desmotroposantonin. Isoliert wurde das *Nitrochinol*, $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{O}_6\text{N}$, Nadelchen (aus Essigsäure), F. $218\text{--}220^\circ$ unter Zers., l. in konz. H_2SO_4 unter Rotfärbung, wl. in gewöhnlichen organischen Solvenzien, das polarisierte Licht links ablenkend. (Gaz. chim. ital. 38. II. 41–52. 23/7. [8/4.] Rom. Chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

Moritz Kohn, Über einige aus dem Mesityloxyd und aus dem Benzalaceton

gewinnbare Aminopyrrolidonderivate. Bei der Übertragung der BUCHERER-ZELINSKY'schen Methode (vgl. ZELINSKY, STADNIKOW, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 1722; C. 1906. II. 41) auf Aminoketone sollten Diaminosäuren erhalten werden. Mit Methyl-diacetonamin einerseits, KCN und NH_4Cl , bezw. Methyl- und Dimethylaminhydrochlorid andererseits ausgeführte Verss. ergaben, daß bei recht glatter Umsetzung Verbb. entstehen, welche 1 Mol. W. weniger enthalten als die erwarteten Diaminosäuren, nämlich Derivate des Aminopyrrolidons (I). — Das Aminoketon aus Benzalacetone u. Methylamin (vgl. Monatshefte f. Chemie 28. 432; C. 1907. II. 1226) liefert mit KCN und Methylaminhydrochlorid das Aminopyrrolidonderivat V., hat also die Formel $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{NHCH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$.

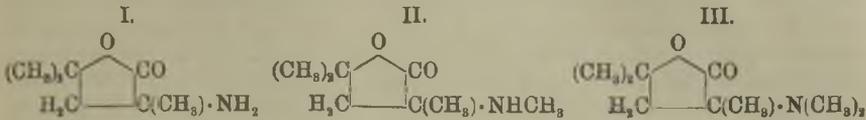


Zur Darst. des Anhydrids der 2-Amino-4-methylamino-2,4-dimethylpentan-1-säure, $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{ON}_2 = \text{II.}$, schüttelt man Mesityloxyd mit dem gleichen Gewicht wss. 33%ig. Methylamins bis zum Verschwinden des ersteren, läßt $\frac{1}{2}$ Stde. bei 5–10° stehen, fügt zu der so entstandenen wss. Lsg. des Methyl-diacetonamins 1 Mol. KCN-Pulver, läßt unter Kühlung eine konz. wss. Lsg. von NH_4Cl einfließen, läßt ca. 1 Stde. bei Zimmertemp. stehen und erwärmt dann 4 Stdn. auf ca. 60°. Die erkaltete Fl. enthält das entsprechende Diaminonitril, das man mit konz. HCl verseift. Base II. ist eine dicke, fast farblose und geruchlose Fl., Kp.₁₇ 140–143°; l. in W. unter Erwärmung, trocken ll., feucht wl. in Äther. Gibt mit der CO_2 der Luft ein festes Carbaminat, mit Phenylsenfölen Phenylthioharnstoff, $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{ON}_2\text{S}$; weiße Kryställchen (aus h. A.), F. 180–181°. — Das Anhydrid der 2-Methylamino-4-methylamino-2,4-dimethylpentan-1-säure, $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{ON}_2 = \text{III.}$, wird auf dieselbe Weise wie II. mittels Methylaminchlorhydrat dargestellt; farblose, fast geruchlose, dickliche Fl., Kp._{15–18} 128–130°; verhält sich gegen Ä. wie II. Mit Phenylsenfölen entsteht der Phenylthioharnstoff, $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{ON}_2\text{S}$; krümelige Kryställchen (aus viel h. A.), F. 132–135°. — Mit sd. Acetanhydrid gibt die Base die Acetylverb. $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2$; durchsichtige Tafeln (aus Bzl.-Lsg.), F. 123–125,5°; zll. in W. mit schwach alkal. Rk. — Anhydrid der 2-Dimethylamino-4-methylamino-2,4-dimethylpentan-1-säure, $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{ON}_2 = \text{IV.}$, mit Dimethylaminhydrochlorid dargestellt; Kp.₁₃ 130–140°. Gleich in seinen Eigenschaften völlig den niederen Homologen. Mit der CO_2 der Luft entsteht ein Carbaminat, mit CH_3J ein Jodmethylat. — $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{ON}_2(\text{HCl})_2 + \text{PtCl}_4$, schuppige Krystalle, wl. in A. — $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{ON}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{HCl} + \text{PtCl}_4$, lichtgelbroter, wl., krystallinischer Nd. — $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{ON}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{HCl} + 2\text{AuCl}_3$, dicke, gelbe Fällung.

Anhydrid der 2-Methylamino-4-methylamino-2-methyl-4-phenylbutan-1-säure, $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{ON}_2 = \text{V.}$, entsteht durch Kondensation des Aminoketons aus Benzalacetone und Methylamin mit KCN und Methylaminhydrochlorid und Verseifung des entstandenen Diaminonitrils; farb- und geruchlose, sehr zähe Fl., Kp.₁₃ 181°; trocken ll., feucht wl. in Ä. Mit W. in allen Verhältnissen mischbar. Gibt mit der CO_2 der Luft ein festes Carbaminat, mit Phenylsenfölen einen krystallinischen Phenylthioharnstoff. (Monatshefte f. Chemie 29. 497–508. 30/7. [14/5.*] Wien. II. Chem. Univ.-Lab.)

HÖHN.

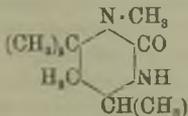
Moritz Kohn, Über einige aus dem Diacetonalkohol gewinnbare Aminolactone. Analog der Einw. von KCN und Aminhydrochloriden auf Methyl-diacetonamin etc. (vgl. vorstehendes Ref.), liefert Diacetonalkohol mit KCN und NH_4Cl , Mono- u. Dimethylaminhydrochlorid Oxyaminonitrile, aus denen man durch Verseifung mit konz. HCl die Aminolactone I, II. u. III. erhält. Bei Anwendung von Dimethyl-



amin entsteht außer III. noch das Lacton der 2,4-Dimethylpentan-2,4-diol-1-säure (α -Methyl- γ -dimethyl- α - γ -dioxybuttersäure) (vgl. FRANKE, KOHN, Monatshefte f. Chemie 28 998; C. 1907. II. 1599), wahrscheinlich dadurch, daß das primär geb. Cyanhydrin zum Teil nicht mit dem Dimethylamin reagiert.

Lacton der 2-Amino-2,4-dimethylpentan-4-ol-1-säure (α -Methyl- γ -dimethyl- α -amino- γ -oxybuttersäure), $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$ = I., mit NH_4Cl dargestellt; farb- und geruchlose, blättrige Krystallmasse, F. 30–34°; Kp._{14–16} 122–124°. Gibt mit Phenylsenfölen den Phenylthioharnstoff $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$; glasglänzende, wetzstein- und rhomboeder-ähnliche Krystalle (aus h. A.), F. 195–198°. — Lacton der 2-Methylamino 2,4-dimethylpentan-4-ol-1-säure (α -Methyl- γ -dimethyl- α -methylamino- γ -oxybuttersäure), $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$ = II., aus Diacetonalkohol, KCN u. Methylaminhydrochlorid etc.; farbloses, fast geruchloses Öl, Kp.₁₂ 108–111°. Mit Phenylsenfölen entsteht der Phenylthioharnstoff, $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$, blättrige Kryställchen (aus h. A.), F. 152–154°. — Lacton der 2-Dimethylamino 2,4-dimethylpentan-4-ol-1-säure (α -Methyl- γ -dimethyl- α -dimethylamino- γ -oxybuttersäure), $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}$ = III. ($\text{C}_9\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N} \cdot \text{HCl}$) + PtCl_4 , durchsichtige, schmale, rotgelbe Tafeln, swl. in A., ll. in W. — $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N} \cdot \text{CH}_3\text{Cl}$ + AuCl_3 , dichter, gelber Nd. — $(\text{C}_9\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N} \cdot \text{CH}_3\text{Cl})_2$ + PtCl_4 , Nadeln und Spieße (aus W.). (Monatshefte f. Chemie 29. 509–18. 30/7. [14/5.*] Wien. II. Chem. Univ.-Laboratorium.) HÖHN.

Moritz Kohn und Otto Morgenstern, Über das 2-Methylamino-4-amino-2-methylpentan. Zur Darst. des 2-Methylamino-4-amino-2-methylpentans, $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N}_2$ = $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NHCH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_3$, eines Diamins, das zugleich primären und sekundären Charakter hat, reduziert man das Oxim des Methyl-diacetonamins in sd. absol. A. mit dem 3-fachen der berechneten Menge Na. Farblose, leicht bewegliche Fl. von äußerst intensivem Amingeruch, Kp. 166–167°. Mit W. unter Erwärkung mischbar, raucht an feuchter Luft; ll. in A. — $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N}_2 \cdot 2\text{HCl}$ + 2AuCl_4 , krystallinisch, zers. sich bei ca 215°, sowie mit h. W. — $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N}_2 \cdot 2\text{HCl}$ + 2PtCl_4 , kurze Säulen (aus salzsaurem Lsg.), zers. sich bei ca. 220°; zll. in W. — Pikrat, $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3$, Schuppen (aus h. W.), wl. in k. W. Zers. sich bei 199–200°. — Durch 30-stdg. Erhitzen des Diamins mit 1 Mol. Diäthylcarbonat auf 200° im Rohr entsteht der cyclische Harnstoff $\text{C}_5\text{H}_8\text{ON}_2$ (Formel nebenstehend); weiße, körnige Krystalle (aus Ä.), F. 132–133°, Kp.₇₄₁ 292–293°. (Monatshefte f. Chemie 29. 519–23. 30/7. [14/5.*] Wien. II. Chem. Univ.-Lab.) HÖHN.



J. Eury, Untersuchungen über die Verbindungen des Quecksilberoxyds mit den Pyrazolonen. Behandelt man Antipyrin in sd. alkal. Lsg. mit einem Hg-Salz oder eine sd. Antipyrinlsg. mit frisch gefälltem HgO , so erhält man eine Lsg. von Quecksilberantipyrinat, $(\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{ON}_2)_2\text{Hg} \cdot \text{H}_2\text{O}$, aus der die Verb. beim Erkalten aus

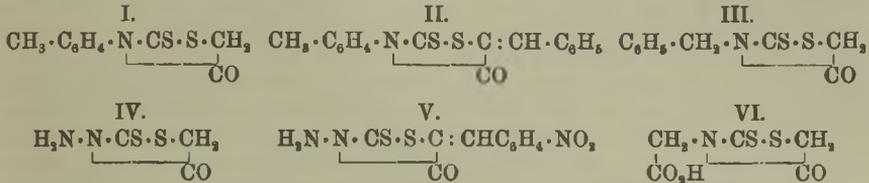
krystallisiert. Der letztere Weg zur Darst. dieser Verb. ist der beste. Farblose, geruch- und geschmacklose, häufig aus optisch-aktiven, prismatischen Nadein bestehende Krystalle, die sich am Licht etwas grau färben, F. 180° (korr.), l. in W. von 15° zu 0,42%, in sd. W. zu 4,37%, in 10%ig. NaCl-Lsg. von 15° zu 1,26%, in k. 90%ig. A. zu 2,02%, in sd. 90%ig. A. zu 43,48%, ll. in Chlf., wl. in den Ölen. Die wss. Lsg. des Quecksilberantipyrinats reagiert schwach alkal. Die Verb. zeigt die charakteristischen Rkk. des Antipyrins, nicht aber diejenigen des Hg, mit Ausnahme der H₂S-Rk. In der Mehrzahl der verd. SS. ist das Antipyrinat l.; einige SS., wie HCl, HNO₃, rufen einen weißen, im Überschuß der S. l. Nd. hervor, während andere SS., wie H₂SO₄, Essigsäure u. H₃PO₄, eine Fällung nicht bewirken.

Um den Platz des Hg im Mol. des Antipyrinats zu bestimmen, ließ Vf. auf diese Verb. zunächst Äthyljodid in Ggw. von Chlf. einwirken u. erhielt dabei eine Verb. C₈H₅₄O₄N₄Hg₂, gelbliche Krystalle, F. 202°, unl. in W., swl. in A. u. Chlf., in der ein Prod. von der Zus. 2C₁₁H₁₁ON₂(HgJ) + [C₁₁H₁₁ON₂(C₂H₅)₂·HgJ₂] vorlag, das bei der Behandlung mit H₂S oder KCN nicht das erwartete Äthylantipyrin, sondern Antipyrin selbst lieferte. Methyl- u. Propyljodid reagierten mit dem Antipyrinat in analoger Weise; im ersteren Falle entstanden schwach gelbliche Krystalle vom F. 186°, die bei der Einw. von KCN ebenfalls Antipyrin lieferten, im letzteren Falle gelbliche, in h. Chlf. relativ ll. Krystalle vom F. 186°.

Das Methylphenylpyrazolon, Dimethylaminoantipyrin (Pyramidon) und Diantipyrinmethan (Formopyrin) reduzieren in sd. wss. Lsg. frisch gefälltes HgO, ohne es zu lösen. Dagegen bildet das *Tolypyrin*, analog wie das Antipyrin, mit HgO *Quecksilbertolypyrinat*, (C₁₃H₁₃ON₂)₂Hg·2H₂O, weiße Krystalle, F. 187°, fast unl. in k. W., leichter in sd. W., ll. in A. und Chlf., die sich im übrigen wie das Quecksilberantipyrinat verhalten. — Die Fähigkeit der Pyrazolone, mit dem HgO sich zu verbinden, scheint also von der Ggw. eines freien H-Atoms in der 4-Stellung abhängig zu sein. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 15. 384—94. Juli.) DÜSTERBEHN.

Rudolf Andreasch, *Über substituierte Rhodaninsäuren und deren Aldehydkondensationsprodukte*. In Fortsetzung von Monatshefte f. Chemie 27. 1211 und WAGNER, Monatshefte f. Chemie 27. 1233; C. 1907. I. 970 u. 971 stellte der Vf. die vom m-Toluidin u. Benzylamin sich ableitenden Verbb. dar. — *v-m-Tolylrhodaninsäure*, C₁₇H₉ON₂S₂ (I); entsteht aus dem *Ammoniumsalz der m-Tolyldithiocarbaminsäure* (das Salz bildet sich beim Mischen molekularer Mengen von m-Toluidin, CS₂ und wss. NH₃ mit wenig A.; weiße Krystallmasse) mit Monochloressigsäureäthylester neben Thioglykolsäure, die mit NaHCO₃-Lsg. entfernt wird; grobkristallinisches, fast weißes Pulver von mkr. dicken Säulen oder Prismen (aus h. A.), F. 148°, unl. in W., zil. in sd. A. und Chlf., Aceton und Ä.; in den alkoh. Mutterlaugen findet sich der *Tolyldithiocarbaminessigsäureäthylester*, C₁₇H₁₀O₂NS₂ = CH₃·C₆H₄·NH·CS·S·CH₂·CO₂C₂H₅, kurze, dicke, glashelle, zu Drusen zusammengesetzte Prismen, F. 77°, ll. in Chlf., Aceton u. Ä., unl. in PAe. — *β-Benzal-v-m-tolylrhodaninsäure*, C₁₇H₁₃ONS₂ (II); aus Tolylrhodaninsäure und Benzaldehyd in Eg.; schwefelgelbe, mkr. Nadelchen (aus h. Alkohol), F. 124°. — *β-o-Oxybenzal-v-m-tolylrhodaninsäure*, C₁₇H₁₃O₂NS₂ = CH₃·C₆H₄·C₂ONS₂:CH·C₆H₄OH; aus Salicylaldehyd; hochgelbe, helianthinähnliche Blättchen (aus A.), färbt sich bei 190° rötlich, ist bei 220° geschmolzen; sil. in h. Aceton und h. A., weniger l. in Chlf. und Ä.; gibt ein in A. mit karmoisinroter Farbe l. Na-Salz, dessen Farbe mit SS. nach gelb untschlägt. Bei der Kondensation mit Eg. in Ggw. von wasserfreiem Na-Acetat entsteht *Acetyl-β-o-oxybenzal-v-m-tolylrhodaninsäure*, C₁₆H₁₁O₃NS₂ = CH₃·C₆H₄·C₂ONS₂:CH·C₆H₄O·COCH₃; weißlichgraue Schüppchen, F. 231°. — *β-m-Nitrobenzal-v-m-tolylrhodaninsäure*, C₁₇H₁₂O₂N₂S = CH₃·C₆H₄·C₂ONS₂:CH·C₆H₄·NO₂, entsteht beim Erhitzen der Komponenten in Eg. oder aus Tolyldithiocarbaminessigester, m-Nitrobenzaldehyd,

Eg. und essigsäurem Na; lichtchromgelbes Pulver von mkr., feinen Nadelchen, F. 234°, l. in h. Eg. u. Chlf., wl. in A. — *p*-Dimethyl-*p*-aminobenzal-*v*-*m*-tolylrhodaninsäure, $C_{16}H_{16}ON_2S_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C_3ONS_2 : CH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$; aus den Komponenten in Eg.; scharlachrotes Pulver von mkr. Nadeln (aus A.), F. 140°, ll. in Aceton und Chlf., weniger l. in Ä.; die Lsgg. sehen wie Bichromatlsgg. aus und färben Wolle, Seide und tierische Haut orangegeb. — β -Methylendioxybenzal-*v*-*m*-tolylrhodaninsäure, $C_{18}H_{18}O_2NS_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C_3ONS_2 : CH \cdot C_6H_3 \cdot O_2 \cdot CH_3$; aus Piperonal u. Tolyrhodaninsäure; chromgelbes, krystallinisches Pulver (aus h. A.), F. 178°, sl. in Chlf., weniger l. in Aceton und Ä., unl. in PAe. — β -Cinnamal-*v*-*m*-tolylrhodaninsäure, $C_{19}H_{18}ONS_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C_3ONS_2 : CH \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$; gelbbraunes, grobkörniges Krystallpulver, F. 145--146°, l. in h. A.



v-Benzylrhodaninsäure, $C_{10}H_9ONS_2$ (III); man stellt aus 2 Mol. Benzylamin, der zwei- bis dreifachen Menge A. und 1 Mol. CS_2 das Benzylaminsalz der Benzylthiocarbaminsäure (weiße Blättchen) dar und erhitzt dieses mit 1 Mol. Chloressigester im Wasserbad; glänzende, weiße Blättchen (aus sd. A.), F. 83°, unl. in W., ll. in sd. A., in Chlf. und Aceton, weniger l. in Ä., fast unl. in PAe. — β -Benzal-*v*-benzylrhodaninsäure, $C_{17}H_{15}ONS_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_3ONS_2 : CH \cdot C_6H_5$; goldgelbe Nadelchen (aus A.), F. 219°, ll. in Chlf. und Aceton, weniger l. in Ä., fast unl. in PAe. — β -*m*-Nitrobenzal-*v*-benzylrhodaninsäure, $C_{17}H_{13}O_2NS_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_3ONS_2 : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$; hochgelbe Nadeln mit blauer Oberflächenfarbe (aus sd. A.), wird von 170° ab dunkler, F. 183°; wl. in Chlf. und Aceton, fast unl. in Ä.; wird am Licht oberflächlich farblos. — β -Dimethyl-*p*-aminobenzal-*v*-benzylrhodaninsäure, $C_{19}H_{18}ON_2S_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_3ONS_2 : CH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$; hochroter Krystallfz aus feinen Nadeln oder dunkelrote, chromsäureähnliche Nadeln mit blauem Glanze (aus A.), F. 177°, zll., wl. in PAe.

v-Aminorhodaninsäure, $C_9H_8ON_2S_2$ (IV.); man stellt aus Hydrazinhydratlsg., etwas CS_2 und A. zuerst das Hydrazinsalz der Dithiocarbaminsäure her u. erwärmt den entstandenen Krystallbrei mit Chloressigester auf dem Wasserbad; gelblich-weiße, spröde, glänzende Nadeln (aus sd. W.), F. 92°, schm. mit h. W. zu einem Öl, das sich beim Kochen vollständig löst, sl. in Aceton, h. A. und Ä., swl. in Chlf. Die äth. Mutterlauge enthält neben Thioglykolsäure seidenglänzende, kaffeinartige, leicht veränderliche, sehr elektrische Nadeln vom F. 60° von der Formel $C_{10}H_{14}O_4N_2S_3$ (?). — β -*m*-Nitrobenzal-*v*-aminorhodaninsäure, $C_{10}H_7ON_2S_2$ (V.), gelbes, aus Nadelchen bestehendes Pulver (aus A.), ist bei 175—176° zu einer braunen M. geschmolzen; zll. in A., Chlf., l. in Aceton, fast unl. in Ä. — β -Dimethyl-*p*-aminobenzal-*v*-aminorhodaninsäure, $C_{12}H_{13}ON_2S_2$; zinnoberrotes, schweres Krystallpulver von mkr. blattförmigen Tafeln mit blauer Oberflächenfarbe (aus A.), zers. sich von 200° ab, ist bei 266° geschmolzen.

Rhodaninessigsäure, $C_8H_6O_2NS_2$ (VI.) Da Aminosäuren, Peptone und Eiweißkörper in alkal. Lsgg. CO_2 addieren (vgl. SIEGFRIED, Ztschr. f. physiol. Ch. 44. 85; 46. 401; C. 1905. I. 1140; 1906. I. 451), so versuchte der Vf. die Addition von CS_2 zu Dithiocarbaminsäuren, welche mit Chloressigester substituierte Rhodaninsäuren liefern mußten. Er erhielt so aus 1 Mol. Glykokoll, 1 Mol. gesättigter Baryhydratlösung, einem kleinen Überchuß von CS_2 und A. das dithiocarbaminsäure Salz,

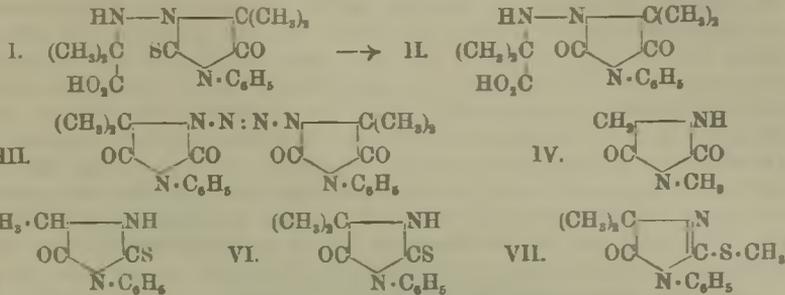
welches mit 1 Mol. Chloressigester auf dem Wasserbade gelbe musivgoldartige Blättchen (aus h. W.), bisweilen auch grünlichgelbe Nadeln (unreiner?) des Ba-Salzes der S., $C_{10}H_6O_6N_2S_2Ba$, lieferte, das auch aus dem entsprechend hergestellten K-Salz und $BaCl_2$ entstand und mit der äquivalenten Menge $\frac{1}{2}$ -n. H_2SO_4 die freie, gut krystallisierende Rhodaninessigsäure lieferte; dünne, spröde, gelblichweiße Nadeln mit 1 Mol. Krystallwasser, das bei 100° , teilweise schon im Vakuum entweicht (Trübwerden); die krystallwasserfreie, auf Lackmus sauer reagierende Säure hat F. 145° ; sll. in Aceton, Ä. u. A., zll. in h. W., kaum l. in Chlf.; die neutralisierte Lsg. gibt mit Bleiacetat weiße, flockige, mit $CuSO_4$ schmutziggrüne, mit $AgNO_3$ rostrote, zersetzliche Ndd. — Mit Eg., Na-Acetat und Benzaldehyd entsteht die β -Benzalrhodaninessigsäure, $C_{12}H_8O_8NS_2$; hochgelbe Nadeln (aus sd. Eg.), beginnt bei 200° sich zu zers., F. 240° ; wl. in h. A., Chlf., Aceton und Ä. und in sd. W. — β -m-Nitrobenzalrhodaninessigsäure, $C_{12}H_6O_8N_2S_2$; cadmiumgelbe Nadelchen (aus Eg.), färbt sich unter Zers. von 200° an dunkler, ist bei 270 — 280° geschm., wl. in Aceton, Chlf., Ä. und sd. Alkohol. — β -Dimethyl-p-aminobenzalrhodaninessigsäure, $C_{14}H_{14}O_8N_2S_2$; dunkelrote, kleine, morexidähnliche Blättchen mit grüner Oberflächenfarbe (aus A.) oder mkr. orangefarbene, blattartige Tafeln, F. 235° unter Zers., sll. in Aceton, weniger l. in Ä. und Chlf., l. in h. W.; färbt tierische Faserstoffe orange. — Auch andere Aminosäuren (Alanin, Aminobenzoesäure, Asparagin) scheinen ähnlich zu reagieren und der Vf. versucht. Prodd. der Hydrolyse der Eiweißstoffe so abzuschneiden. (Monatshefte f. Chemie 29. 399—420. 27/6. [2/4.]) BLOCH.

J. B. Bailey und C. P. Randolph, *Über die Entschwefelung der Thiohydantoine*. (I. Mitteilung.) Die Entschwefelung von 5,5-Dimethyl-3-R(alkyl, aryl)-1-isobuttersäureamino-2-thiohydantoinen (vgl. I.) zu den entsprechenden Hydantoinen (II.) u. die Oxydation der letzteren zu Tetrazonen (1-Azo-5,5-dimethyl-3-R-hydantoinen, III.) (vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 26. 1006; C. 1904. II. 1028) kann zu einer Operation vereinigt werden, wenn man die 5,5-Dimethyl-3-R-1-isobuttersäureamino-2-thiohydantoine mit Bromwasser behandelt. — Bei einer allgemeineren Unters. der Thiohydantoine zeigte es sich, daß man entgegen der Vermutung, die man nach ASCHAN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 17. 425 und MARCKWALD, NEUMARK und STELZNER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 24. 3287; C. 92. I. 140) hegen konnte, bei Einw. von HgO in keinem einzigen Fall das der S-Verb. entsprechende O-Hydantoin isolieren konnte. Doch tauschen die Alkalisalze der zugehörigen Thiohydantoinensäuren mit HgO ihr S-Atom leicht gegen O aus und die entstehenden Hydantoinensäuren können leicht zu Hydantoinen anhydriert werden. — 5,5-Dimethyl-3-phenyl-2-thiohydantoin (VI.) reagiert wie seine Isobuttersäureaminosubstitutionsprodd. (s. oben) mit HgO , gibt aber nicht das entsprechende O-Hydantoin. Bromwasser entschwefelt dagegen sämtliche Thiohydantoine aus der α -Aminoisobuttersäure in normaler Weise. Ist jedoch am C-Atom 5 noch ein ersetzbarer H (z. B. bei Thiohydantoinen aus Glykokoll oder Alanin), so entschwefelt Bromwasser zwar auch leicht, aber es wirkt gleichzeitig substituierend; wahrscheinlich sind die Endprodd. hierbei identisch mit den Verb., welche die O-Hydantoine mit Br liefern.

Experimenteller Teil. 5,5-Dimethyl-3-phenyl-1-azohydantoin, $C_{22}H_{21}O_4N_2$ (III.); man löst Aminoisobuttersäure-5,5-dimethyl-3-phenyl-2-thiohydantoin (I.) in A., gibt wenig überschüssiges Bromwasser zu, läßt stehen und entfernt den Überschuß des Br mit schwefliger S. Krystalle (aus Acetessigester), fast unl. in wss. A.

Einw. von HgO auf die Alkalisalze der Thiohydantoinensäuren. Man kocht die Thiohydantoine mit 1 Mol.-Gew. KOH, verd. auf mehrere hundert ccm, erhitzt mit HgO so lange, bis keine Schwärzung mehr damit eintritt, filtriert, dampft ein und fügt HCl zu; krystallisiert die Hydantoinensäure nicht aus, so behandelt man das Hydantoin mit $Ba(OH)_2$. Man kann auch die beim Erhitzen von je 1 Mol.-Gew.

KOH, Aminosäure u. Senföl in verd. A. erhältliche Lsg. direkt entschwefeln ohne Isolierung des Thiohydantoin. Bei der Darst. des Hydantoin kann man die Abscheidung der Hydantoinensäure umgehen und sofort mit starker HCl eindampfen. — *3-Methylhydantoin*, $C_4H_8O_2N_2$ (IV.); aus methylthiohydantoinensäurem K; Krystalle (aus A.). — *3-Äthylthiohydantoin*, $C_6H_8O_2N_2$; langgestreckte, prismatische Tafeln (aus W. und A.), F. 103° (korr.); Löslichkeit ähnlich der Methylverb. — *Äthylhydantoinensäure*, $C_6H_{10}O_3N_2$; ungelöst aus A., F. 132° (korr.) unter Zers., ll. in A. und W., wl. in Ä., Bzl. und Chlf. — *3-Allylhydantoin*, $C_8H_{10}O_2N_2$; Aggregate von langen und dünnen Nadeln (aus Ä.), F. 78° (korr.). — *3-Phenylhydantoin*; auf dem gewöhnlichen Wege dargestellt; F. 154,5° (korr.). — *Phenylhydantoinensäure*, $C_8H_9O_3N_2$;



F. 197° (korr.); Ester derselben, F. 111° (korr.). — *3-p-Tolylhydantoinensäure*, $C_{10}H_{12}O_3N_2$; Krystalle (aus absol. A.), zers. sich bei 203° (*p-Tolylsenföl* wird besser durch Dest. im Vakuum als durch Übertreiben mit Wasserdampf gereinigt) Ester; dargestellt durch zweiwöchentliches Stehen der S. mit 3%ig. alkoh. HCl; F. 165° (korr.) aus Bzl., A. oder W.; wl. in Ä. — *3-p-Tolylhydantoin*, $C_{10}H_{10}O_2N_2$; dünne Nadeln (aus W.), F. 211° (korr.). — *5-Methyl-3-phenylhydantoin*, $C_{10}H_{10}O_2N_2$ (V.); aus dem thiohydantoinensäuren Salz und HgO entsteht beim Ansäuern die Methylphenylhydantoinensäure, $C_{10}H_{10}O_3N_2$, die sich bei 170° zers. u. mit HCl das Hydantoin gibt; dünne Nadeln (aus A.), F. 172° (korr.), ll. in h. W., A., Chlf. u. Bzl., wl. in Ä.

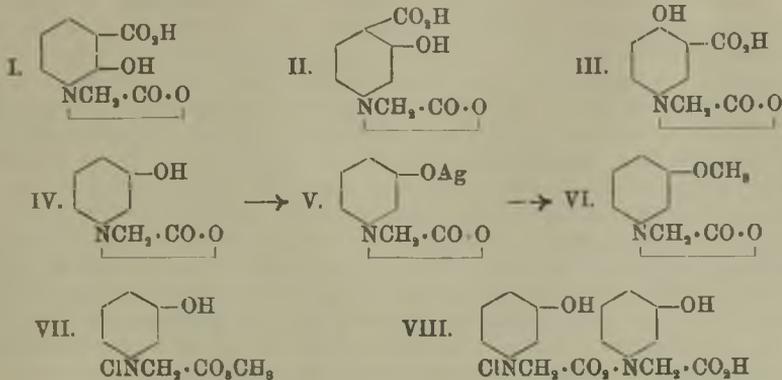
Bei den anderen beschriebenen Hydantoinen wurde das Entschwefeln (nahezu quantitativ) so ausgeführt, daß die alkoh. Lsg. des Thiohydantoin mit wenig überschüssigem Bromwasser stehen gelassen, das überschüssige Br mit schwefliger S. fortgenommen, im Vakuum eingengt und die gebildete H_2SO_4 mit $BaCO_3$ entfernt wurde. — α -Aminoisobuttersäure: k. verd. H_2SO_4 (8 cem konz. H_2SO_4 + 29 cem W.) wurden zu 12,6 g Acetylaminoisobuttersäurenitril gefügt, nach der Bk. abgekühlt, einige Tage stehen gelassen, dann zum Kochen erhitzt und eingengt, das Sulfat (es gibt mit $NaNO_2$, α -Oxyisobuttersäure) mit $Ba(OH)_2$ versetzt u. die freie α -Aminobuttersäure oder ihre Salze nach MARCKWALD, NEUMARK und STELZNER in das Thiohydantoin verwandelt. Auch aus α -Aminoisobuttersäurenitril wurden Thiohydantoin dargestellt, z. B. in äth. Lsg. mit 1 Mol. Phenylsenföl, und nach dem Kochen des sich abscheidenden Thioharnstoffs mit A. und HCl das *5,5-Dimethyl-3-phenyl-2-thiohydantoin*, $C_{11}H_{13}ON_2S$ (VI.), erhalten; diamantglänzende, flache Prismen mit gut ausgebildeten Domen und Flächen (aus A.), F. 174° (korr.), ll. in Bzl., sl. in k. Chlf., wl. in CS_2 . — *Methyläther*, $C_7H_9ON_2S$ (VII.): Krystalle (aus Bzl. + PAe. oder aus verd. A.), F. 96° (korr.), sl., wl. in W., entfärbt Bromwasser u. geht damit in *5,5-Dimethyl-3-phenyl-2-hydantoin* über. — $(C_{12}H_{14}ON_2S) \cdot H_2PtCl_6$; körniges, hell orangefarbenes Pulver, zersetzt sich bei etwa 240°, swl. — $C_7H_9ON_2S \cdot C_6H_5(NO_2)_2(OH)$; kanariengelbe Nadeln (aus A.), F. 194°. — *5,5-Dimethyl-3-phenylhydantoin*, $C_{11}H_{13}O_2N_2$, breite Prismen mit gut ausgebildeten Domen und Flächen (aus W.), F. 171° (korr.). — *3,5,5-Trimethylthiohydantoin*, $C_8H_{10}ON_2S$; aus α -Aminoiso-

butyronitril oder besser aus α -Aminoisobuttersäure wie die Phenylverb.; mkr. Prismen (aus W.), F. 145° (korr.), ll.; gibt mit HgO anscheinend eine wl. Verb. — 3,5,5-Trimethylhydantoin, $C_8H_{10}O_2N_2$; Prismen mit gut entwickelten Domen und Flächen (aus W.), F. 149° (korr.), wl. in Ä. — 5,5-Dimethyl-3-p-tolythiohydantoin, $C_{11}H_{14}ON_2S$; zu Büscheln verwachsene Nadeln (aus A.), F. 223°, l. in Bzl., Chlf. und Ä., wl. in W. und PAe. — 5,5-Dimethyl-3-p-tolyhydantoin, $C_{11}H_{14}O_2N_2$; Kristalle (aus A.), F. 175°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2494–2505. 25/7. [17/6.] Chem. Inst. d. Univ. Texas.) BLOCH.

J. B. Bailey und C. P. Randolph, *Kritische Bemerkungen zu einer Abhandlung von W. Marckwald, M. Neumark und R. Stelzner: „Über Thiohydantoin und von diesen derivierende Basen“*. Die früher von den genannten Vff. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 24. 3278; C. 92. I. 140) und jetzt von BAILEY und RANDOLPH gewonnenen Verb., welche gleiche Strukturformeln zeigen müßten, können nicht wohl miteinander identisch sein. Nach den Ergebnissen des vorsteh. Referates, besonders nach der Struktur der erhaltenen Entschweflungsprodd., glauben die Vff. die wirklichen Thiohydantoin erhalten zu haben, während die den früher dargestellten Verb. zugesprochene Konstitutionsformel nicht zutreffend sein dürfte. Die Vff. zeigen die Verschiedenheit der Verb. an den tabellarisch gegenübergestellten FF. STELZNER wird die Kondensation der α -Aminoisobuttersäure mit Senfölen wiederholen u. die Ursache der verschiedenen Ergebnisse zu ergründen versuchen. — Das saure Aminoisobuttersäuresulfat $C_4H_7O_2N \cdot H_2SO_4 + 2H_2O$ STELZNERS haben die Vff. nicht erhalten, dagegen ein neutrales Sulfat $(C_4H_7O_2N)_2 \cdot H_2SO_4 + 2H_2O$, als sie reine α -Aminoisobuttersäure in wenig W. mit etwas mehr als 1 Mol.-Gew. $\frac{1}{2}$ n. H_2SO_4 versetzten; aus W. bildet es große, flache Prismen, die ll. in W., wl. in absol. A. sind und im Exsiccator über H_2SO_4 2 Mol. H_2O verloren. Die daraus dargestellten Thiohydantoin erwiesen sich identisch mit den aus der freien S. oder dem Nitril dargestellten. Das HCl-Salz der S. gibt, in das Na-Salz übergeführt u. dann mit Phenylsenfölen behandelt, fast 100% Ausbeute an 5,5-Dimethyl-3-phenylthiohydantoin (VI.). Das o-Hydantoin entsteht auch aus 1-Azo-5,5-dimethyl-3-phenylhydantoin und H_2SO_4 , oder wenn man α -Aminoisobuttersäurenitril mit Phenylisocyanat kondensiert und verseift. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2505–8. 25/7. [17/6.] Chem. Inst. d. Univ. Texas.) BLOCH.

Alfred Kirpal, *Über einige neue Betaine der Pyridinreihe*. Die aus Oxypyridincarbonsäuren und Chloressigsäure erhaltenen Verb. sollten nach LIEBREICH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 2. 12) Betaine der genannten Oxysäuren sein, z. B. α -Oxynicotinsäurebetain (I.), β -Oxynicotinsäurebetain (II.) u. γ -Oxynicotinsäurebetain (III.). Befremdend wirkte, daß diese Prodd. sich glatt wie zweibasische SS. titrieren ließen. Nun ist das aus β -Oxypyridin u. Chloressigsäure dargestellte β -Oxypyridinbetain (IV.) selbst eine einbasische S. u. gibt mit Ag_2O ein Ag-Salz (V.); dieses gibt mit Methyljodid in der Kälte eine alkylierte Verb., welche durch NH_3 nicht verändert wird u. daher als ein Äther (VI.) anzusehen ist, wodurch die Struktur des Betains nach IV. erwiesen erscheint. Unterstützt wird diese Annahme dadurch, daß es nicht gelang, aus dem Additionsprod. von Chloressigsäuremethylester und β -Oxypyridin den chlorfreien Ester zu erhalten; mit Ag_2O oder H_2O allein wird der Chloresther VII. unter B. von β -Oxypyridinbetain (IV.), bezw. dessen Chlorhydrids, verseift. Der Äther (VI.) ist dagegen sehr beständig und wird durch Alkalien nur langsam verseift. — Das Verhalten des β -Oxypyridinbetains bei der Neutralisation mit Alkali ist demnach dem sauren Charakter des Phenols zuzuschreiben, der durch cyclische Salsbildung in so hohem Maße verstärkt wird, daß das Phenol einer Carbonsäure vergleichbar ist und ein gleiches darf bei den Oxypyridincarbonsäuren angenommen

werden. — Beim Erhitzen des β -Oxypyridinbetains u. seines Äthers mit HJ wandert Alkyl an den N, so daß die Verb. bei der *Methoxybest.* nach HERZIG u. MEYER Stickstoffmethyl ergeben, ohne daß sich Alkyl am N befindet. Es darf also, wenn ein Zerfall des Moleküls in diesem Sinne eintreten kann, eine *Alkylimidbest.* nach HERZIG und MEYER nicht durchgeführt werden.



Experimenteller Teil. (Vgl. auch den theoretischen Teil.) Wird β -Oxypyridin mit überschüssigem A. und der doppelten Menge Chloressigsäure auf dem Wasserbad erhitzt, so entsteht das *basische Salz des β -Oxypyridinbetains*, $C_6H_8O_3N_2Cl$ (VIII.); farblose Nadeln (aus A.), F. 185° unter Zers.; entsteht auch beim Umkrystallisieren des normalen Chlorhydrides aus A. und geht beim Eindampfen mit konz. HCl in das *normale Chlorhydrid*, $C_6H_8O_3NCl = HO \cdot C_6H_7N(Cl)CH_2CO_2H$ über. Aus dem basischen Salz entsteht mit Ag_2O oder mit Lauge das *β -Oxypyridinbetain*, $C_6H_7O_3N$ (IV.), Tafeln mit 1 Mol. H_2O , rhombenförmige Krystallplatten (aus A. + W.), F. 182° unter Braunfärbung und Zers. — $(Ag \cdot C_6H_7O_3N)_2 \cdot 3H_2O$ (V.); farblose Nadelchen (aus A.). — *Methyläther*, $C_6H_8O_3N$ (VI.); farblose Nadeln (aus Methylalkohol + Ä.), F. 160° unter Zers. Bei Einw. von Methylalkohol u. CH_3J in der Wärme oder bei zu langer Dauer in der Kälte entsteht ein öliges, jodhaltiges Prod., wahrscheinlich das Methylsterjodid des Betainmethyläthers. — Aus 2 g β -Oxypyridin u. 40 g Chloressigsäuremethylester auf dem Wasserbade entsteht der *β -Oxypyridinbetainchlormethylester*, $C_8H_{10}O_3NCl$ (VII.); farblose glänzende Tafeln, F. 155° unter Zers., ll., unl. in Ä. — $(C_8H_{10}O_3NCl)_2PtCl_6$; orangegelbe Tafelchen mit $2H_2O$ (aus W.), F. 205°. — *α -Oxynicotinsäurebetain* (*α -Oxy- β -carboxypyridinbetain*), $C_8H_7O_5N$ (I.); entsteht bei mehrstdg. Erhitzen einer schwach alkal. Lsg. von α -Oxynicotinsäure mit Chloressigsäure; Nadelchen (aus W.), F. 240° unter Zers. — *β -Oxyisonicotinsäurebetain* (*β -Oxy- γ -carboxypyridinbetain*), $C_8H_7O_5N$ (II.); Nadelchen, F. 200° unter Zers. — *γ -Oxynicotinsäurebetain* (*γ -Oxy- β -carboxypyridinbetain*), $C_8H_7O_5N$ (III.); Tafelchen, F. 220° unter Zers. (Monatshefte f. Chemie 29. 471—84. 27/6. [2,4.] Chem. Lab. d. deutschen Univ. Prag.)

BLOCH.

Treat B. Johnson, *Untersuchungen über Pyrimidine. Eine Methode zur Trennung von Thymin und Uracil*. 29. Mitteilung. (Vgl. Amer. Chem. Journ. 38. 659; C. 1908. I. 391.) KOSSSEL u. dessen Mitarbeiter haben Methoden angegeben, um die Purinbasen (Xanthin, Guanin, Adenin und Hypoxanthin) in den Spaltungsprodukten der Nucleinsäuren quantitativ zu bestimmen. Methoden zur quantitativen Trennung der Pyrimidinderivate sind bisher nicht bekannt. In der vorliegenden Abhandlung beschreibt Vf. eine Methode zur *Trennung von Uracil u. Thymin*, die

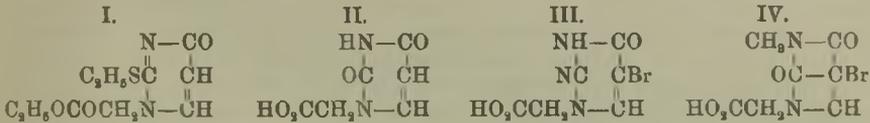
auf dem S. 802 beschriebenen Verhalten dieser Verbb. gegen rauchende HNO_3 und dem Umstande beruht, daß die Löslichkeit von 5-Nitrouracil und Oxynitrohydrothymin in k. absol. A. sehr verschieden ist. Das Hydروpyrimidin ist sl., während 5-Nitrouracil zur vollkommenen Lsg. 800—900 Teile k. A. erfordert. Die Trennung wird in der folgenden Weise ausgeführt:

Das Gemisch aus Thymin und Uracil wird bei 100° getrocknet, fein gepulvert und bei gewöhnlicher Temp. (20°) in rauchender HNO_3 gelöst. Es ist von Wichtigkeit, daß die HNO_3 die D. 1,5 hat und in genügender Menge vorhanden ist, um alles Uracil und Thymin zu lösen. Man verwendet am besten 10 ccm HNO_3 auf 1 g Pyrimidingemisch und löst, wenn man Anteile von 1 g anwendet, am besten im Krystallisierschälchen von 5,5 cm Durchmesser. Wenn die Pyrimidine vollkommen gelöst sind, verdampft man bei $50\text{--}60^\circ$ zur Trockne. Wenn Verunreinigungen zugegen sind, die bei dieser Temp. durch die HNO_3 oxydiert werden, so kann die überschüssige HNO_3 auch durch Trocknen im Vakuum über H_2SO_4 entfernt werden. Das Gemisch aus Nitrouracil und Oxynitrohydrothymin wird dann im Mörser pulverisiert und mit k. absol. A. verrieben, wobei 15 ccm A. auf 1 g des ursprünglichen Gemisches verwendet werden. Das unl. Nitrouracil wird abgesaugt, mit 5 ccm k. A. gewaschen, aus h. A. oder W. umkrystallisiert und durch die Elementaranalyse u. dadurch identifiziert, daß man es mit Aluminiumamalgam zu 5-Aminouracil reduziert. 5-Aminouracil gibt ein charakteristisches Pikrat, F. 247° (vgl. WHEELER u. BRISTOL, Amer. Chem. Journ. **33**: 437; C. 1905. I. 1709). Die alkoh. Lsg. von Oxynitrohydrothymin läßt man spontan unter gutem Luftzug verdunsten. Den A. auf dem Wasserbade zu verdampfen, ist nicht angebracht. Das zurückbleibende Oxynitrohydrothymin krystallisiert man aus möglichst wenig h. W. um und identifiziert es durch den F. und seinen charakteristischen Krystallhabitus. Die Beleganalysen zeigen, daß die Trennung quantitativ verläuft. (Journ. of Biol. Chem. **4**: 407—18. Juni. SHEFFIELD Lab. of YALE Univ.) ALEXANDER.

Henry L. Wheeler und Leonard M. Liddle, *Untersuchungen über Pyrimidine: Synthese von Uracil-3-essigsäure*. 31. Mitteilung. (30. Mitt. vgl. JOHNSON, S. 802.) JOHNSON u. HEYL (Amer. Chem. Journ. **37**: 628; C. 1907. II. 449) haben gezeigt, daß bei Einw. von CH_3J auf 2-Äthylmercapto-6-oxypyrimidin in alkoh.-alkal. Lsg. 1-Methyl-2-äthylmercapto-6-oxypyrimidin entsteht. Vf. fanden, daß dieses Pyrimidin durch Chloressigsäureäthylester unter entsprechenden Bedingungen in 3-Stellung alkyliert wird, so daß 2-Äthylmercapto-6-oxypyrimidin-3-essigsäureäthylester (I.) entsteht. Der Ester geht beim Erwärmen mit Alkali in Lösung. HCl (aber nicht Essigsäure) fällt aus der alkal. Lsg. 2-Äthylmercapto-6-oxypyrimidin-3-essigsäure, die beim Erwärmen mit HCl unter Abspaltung von Mercaptan in Uracil-3-essigsäure (II.) übergeht. Die Mercaptosäure entsteht auch aus 2-Äthylmercapto-6-oxypyrimidin bei Einw. von chloressigsäurem K in alkal. Lsg. und Uracil-3-essigsäure kann direkt aus Uracil durch Einw. von Chloressigsäure in alkal. Lsg. erhalten werden. Bei Einw. von Jodessigsäureester auf Uracil entsteht dieselbe S., wie bei Einw. des Cl-Esters. Die Versuchsergebnisse zeigen, daß bei jedem neuen Alkylderivat die Struktur besonders bestimmt werden muß.

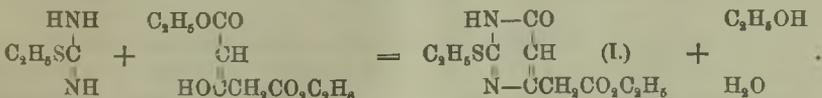
Experimentelles. 2-Äthylmercapto-6-oxypyrimidin-3-essigsäureäthylester, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{N}_2\text{S}$ (I.). B. Äquimolekulare Mengen Na, 2-Äthylmercapto-6-oxypyrimidin und Chloressigsäureäthylester löst man in der angegebenen Reihenfolge in A. und kocht, bis die Lsg. nicht mehr alkal. reagiert (2—3 Stdn.) Farblose Prismen (aus W.), F. 129° ohne Aufbrausen, il. in A. und verd. Alkali. — 2-Äthylmercapto-6-oxypyrimidin-3-essigsäure, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}$, Prismen (aus A.), die sich zu farnartigen Gebilden vereinigen, F. $208\text{--}209^\circ$ unter geringem Aufbrausen, sl. in h., l. in k. A., wl. in W. — Uracil-3-essigsäure, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2$ (II.), stellt man am besten

dadurch dar, daß man eine wss. Lsg. von Uracil und 2 Mol. KOH mit der berechneten Menge Chloressigsäure kocht, bis die Lsg. sauer reagiert u. bei weiterem Kochen mit einigen Tropfen KOH alkalisch bleibt. Kleine Krystallblöcke oder Tafeln, F. 285° unter Aufbrausen, ll. in h., l. in k. W., fast unl. in A. Die S. zeigt keine Tendenz zur B. eines Hydantoin's. Bei 10-stdg. Kochen mit HCl oder $1\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen mit 20%ig. H_2SO_4 bleibt sie unverändert. Bei Einw. von Bromwasser und $Ba(OH)_2$ tritt keine Färbung auf. K-Salz, lange, flache Prismen, sl. in k. W. Cu-Salz, kleine, hellblaue Krystalle. Ba-Salz, $(C_4H_4O_4N_2)_2Ba$, zu Kugeln vereinigte Nadeln, ll. in h. W. Wird durch Essigsäure nicht zersetzt. — *Uracil-3-essigsäuremethylester*, $C_7H_8O_4N_2$, wurde in üblicher Weise durch Verestern dargestellt. Nadeln, die teilweise bei 177° und vollkommen bei ca. 216° schm., ll. in h. W., h. A. — *5-Bromuracil-3-essigsäure*, $C_6H_5O_4N_2Br$ (III.), entsteht, wenn man eine wss. Lsg. von Uracil-3-essigsäure mit überschüssigem Br behandelt und die Lsg. an der Luft verdunsten läßt. Büschel farbloser Nadeln, F. 244° unter Aufbrausen, ll. in h., wl. in k. W.; fast unl. in A. — *5-Nitrouracil-3-essigsäure*, $C_6H_5O_6N_3$. B. 2 g Uracil-3-essigsäure, 10 cem konz. HNO_3 u. 5 cem konz. H_2SO_4 erwärmt man auf dem Wasserbade. Farblose Prismen, F. 264–265° unter Aufbrausen. — *1-Methyluracil-3-essigsäure*, $C_7H_8O_4N_2$ (IV.), entsteht aus 1-Methyluracil



u. Chloressigsäure (2,6 g 1-Methyluracil, 3 g $ClCH_2CO_2H$, 3,2 g KOH u. 20 cem W. erwärmt man auf dem Wasserbade, bis saure Rk. eintritt) und bei Einw. von überschüssigem CH_3J auf eine wss. Lsg. von Uracil-3-essigsäure und 4 Mol. KOH. (Das Gemisch versetzt man mit der zur Lsg. ausreichenden Menge CH_3OH u. läßt 2 Tage lang in der Wärme stehen.) Nadelförmige Prismen oder prismatische Platten (aus W.), F. 239–240° ohne Aufbrausen. Die Identität der nach beiden Methoden erhaltenen S. beweist, daß Uracil-3-carbonsäure die angegebene Struktur besitzt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 1152–56. Juli. [Mai] New Haven, Conn. Sheffield Lab. of Yale Univ.)
ALEXANDER.

Henry L. Wheeler und Leonard M. Liddle, *Untersuchungen über Pyrimidine: Synthese von Uracil-4-essigsäure*. 32. Mitteilung. (Vergl. das vorst. Ref.) PINNER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28. 480; C. 95. I. 881) hat gezeigt, daß Acetondicarbonäureester sich mit aromatischen Amidinen von der allgemeinen Formel $RC(NH_2)NH$ unter B. von Oxypyrimidinessigsäureestern kondensiert. Pseudothioharnstoffe können als von Imidothiocarbonäureestern sich ableitende Amidine angesehen werden. 2-Äthylpseudothioharnstoff, $C_2H_5S—C(NH_2)NH$, ist Äthylthiocarbamidin oder Mercaptoformamidin. Dementsprechend kondensiert es sich in alkal. Lsg. mit Acetondicarbonäurediäthylester sehr glatt unter B. von *2-Äthylmercapto-6-oxypyrimidin-4-essigsäureäthylester* (I.). Die Rk. entspricht der Gleichung:

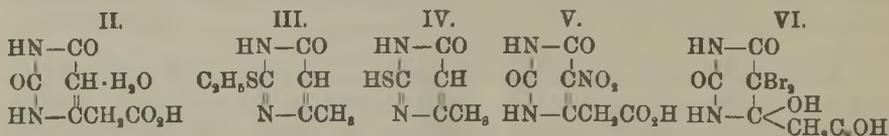


Der Pyrimidinester wird durch Erwärmen mit wss. Alkali leicht zur entsprechenden S. verseift. Diese spaltet beim Digerieren mit konz. HCl Mercaptan ab und geht in *Uracil-4-essigsäure* (II.) über. Beim Schmelzen spaltet die Mercapto-säure CO_2 ab, und es entsteht *2-Äthylmercapto-4-methyl-6-oxypyrimidin* (III.) (F. 145

bis 147°). Beim Schmelzen in einem Strome von trockenem HCl wird neben CO₂ auch C₂H₅Cl abgespalten u. 2-Thio-4-methyluracil (IV.) gebildet. Die letzten beiden Pyrimidine sind von LIST (LIEBIGS Ann. 236. 3) auf anderem Wege dargestellt worden.

Die B. von 2-Thiopyrimidinen aus den Mercaptopyrimidinen durch Einw. von trockenem HCl ist eine in der Pyrimidierreihe neue Rk., die nach Verss. der Vff. auch in anderen Fällen angewendet werden kann. Diese Rk. ermöglicht in Verb. mit der Einw. von verd. HNO₃ (MARCKWALD, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 25. 3112; C. 92. II. 911) oder von H₂O₂ (TRAUBE, LIEBIGS Ann. 331. 71; C. 1904. I. 1199) einen Ersatz der 2-Alkylmercaptogruppe durch H. Dies ist für synthetische Verss. von Wichtigkeit, weil es noch nicht gelungen ist, mit Formamidin selbst Pyrimidin-kondensationen zu bewirken.

Experimentelles. 2-Äthylmercapto-6-oxypyrimidin-4-essigsäureäthylester, C₁₀H₁₄O₃N₂S (I). Eine k. Lsg. von 12 g KOH in 20 cem W. versetzt man mit 18,3 g C₂H₅Br-Additionsprod. des Thioharnstoffs, fügt, sobald Lsg. erfolgt ist, allmählich 20 g Acetondicarbonsäureester hinzu, erwärmt nach 1-stdg. Stehen kurze Zeit auf dem Wasserbade u. säuert nach dem Erkalten mit Essigsäure an. Farblose, seidenglänzende Nadeln (aus A.), F. 131°, sl. in h. A., h. W., Essigsäure, wl. in k. A., fast unl. in k. W. — 2-Äthylmercapto-6-oxypyrimidin-4-essigsäure, C₈H₁₀O₃N₂S, Warzen farbloser Nadeln (aus A.), F. 155° unter starkem Aufbrausen, ll. in h. A., l. in W. — Uracil-4-essigsäure, C₈H₆O₄N₂·H₂O (II). Flache Prismen (aus W.), die oberhalb 300° sintern und bei 340° unter Aufbrausen schm. Löslich in ca. 8 Tln. sd. u. in 30 Tln. k. W. Die wss. Lsg. rötet Lackmus u. wird durch BaCl₂ oder HgCl₂ nicht gefällt. Gibt ein amorphes, in NH₃ l. Ag-Salz. K-Salz, K·C₈H₆O₄N₂, Warzen kleiner Krystalle, sl. in W., unl. in A. Durch Verestern der S. in üblicher Weise wurde Uracil-4-essigsäuremethylester, C₇H₈O₄N₂, erhalten. Lang ausgezogene, sechseckige Prismen (aus W.), F. 216—218° unter geringem Aufbrausen, sl. in h. W., h. A. — Uracil-4-essigsäureäthylester, C₈H₁₀O₄N₂·H₂O, Prismen (aus A.), F. 187—189°. Dies ist der erste Pyrimidinester, der (auch bei der Krystallisation aus A.) Krystallwasser enthält. Sl. in h. A. — 5-Nitro-uracil-4-essigsäure, C₈H₆O₅N₃ (V.), entsteht, wenn man 1 g Uracil-4-essigsäure in 4 cem eines



Gemisches von 2 Tln. konz. HNO₃ und 1 Tl. H₂SO₄ löst und auf dem Wasserbade erwärmt. Kleine Würfel, F. 153° unter Aufbrausen, unl. in A., wl. in h. W. — Dibromoxyhydrouracil-4-essigsäure, C₈H₆O₅N₂Br₂· $\frac{1}{2}$ H₂O, bildet sich beim spontanen Verdunsten einer mit viel überschüssigem Br versetzten wss. Lsg. von Uracil-4-essigsäure. Lang ausgezogene Platten, die sich oberhalb 180° dunkel färben u. bei 240° unter Aufbrausen schm. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 1156—60. Juli. [Mai] New Haven, Conn. Sheffield Lab. of Yale Univ.)

ALEXANDER.

Zd. H. Skraup und F. Hummelberger, Über einige Gelatosen. Die Vff. versuchten die Hydrolyse der Proteine zur Gewinnung von Albumosen und Peptonen mit relativ konz. SS. auszuführen und die Tennung der Prodd. durch Ammoniumsulfat in eine bequemere Form zu bringen. Sie benutzten dazu Glutin und fanden den Gehalt an Glutaminsäure höher als von E. FISCHER mittels der Estermethode ermittelt (0,9%), wenn man nach HORBACZEWSKI, bezw. HLASIWETZ die Glutaminsäure nach erfolgter Hydrolyse als HCl-Verb. abscheidet. Auf die Glutaminsäure-

ausbeute hat die Art der Hydrolyse großen Einfluß; dieselbe *Gelatinesor*te (franz. Goldmarke) ergab auf Trockensubstanz berechnet 13,9% Glutaminsäure nach HOR-BACZEWSKI (Hydrolyse mit verd. HCl unter Zusatz von Zinnchlorür) und 10,1% bei der Hydrolyse nach E. FISCHER. In beiden Fällen erhielten die Vff. weniger *Glykokoll*, als E. FISCHER (16,5%) u. LEVENE (16,38%) u. SKEAUP früher beobachtet hatten, nämlich 9,6–9,7%; käufliches Glutin dürfte demnach je nach den Umständen verschiedenen *Glykokoll*gehalt zeigen.

Die partielle Hydrolyse des Glutins zur Gewinnung von Albumosen haben die Vff. mit 25%ig. H_2SO_4 vorgenommen. Diese wirkt bei Zimmertemp. sehr langsam ein, rascher bei 50° und bei einer Dauer von 7 Stdn. erfolgt der Abbau bis zu den einfachen Aminoverbb. nur untergeordnet. Beim fraktionierten Aussalzen reißen sich die Fällungen von verschiedener Fällbarkeit gegenseitig mit oder halten sich gegenseitig in Lsg., auch bei wiederholtem Lösen und Ausfällen. Das Mitreißen gilt auch für die in gesättigtem Ammoniumsulfat löslichen Anteile. Die Abnahme an diesen ist konstant, so daß die schließlich durch Ammoniumsulfat erhaltenen Fällungen praktisch frei sind von solchen „Peptonfraktionen“. Diese Methode hat zwei bisher nicht berücksichtigte Fehlerquellen: bei Beseitigung des Ammoniumsulfats durch Baryt reißt $BaSO_4$ etwas organische Substanz mit und das auskristallisierende Ammoniumsulfat hält erhebliche Mengen organische Substanz zurück (in 14 kg 115 g organ. Substanz). Die in Ammoniumsulfat löslichen Peptonfraktionen reinigten die Vff. durch Dialyse, wobei die einfachsten Spaltprodd. vollständig weggebracht wurden. Der Gehalt an Histidin u. Arginin in den Albumosen verschiedener Löslichkeit und im Peptongemenge war nahezu gleich und fast gleich wie im Glutin. Dagegen ist Lysin u. Glutaminsäure in um so geringeren, *Glykokoll* in um so größeren Mengen vorhanden, je leichter aussalzbar das Protein ist.

Bei den von den Vff. eingehaltenen Bedingungen werden die Prodd. der Hydrolyse mit sehr geringen Verlusten erhalten. Unter Berücksichtigung eines Verlustes erhielten sie aus 1700 g trockener Gelatine 236 g Albumosen, 1100 g Rohpepton u. 115 g im Ammoniumsulfat eingeschlossene organische Substanz, ungerechnet die von $BaSO_4$ mitgerissenen Mengen rund 85%.

Wegen des in Kürze nicht wiederzugebenden experimentellen Teiles sei auf das Original verwiesen. — *Glykokoll* ist in gesättigter Ammoniumsulfatlösung relativ ll., Tyrosin ungefähr so wl. wie in W. (Monatshefte f. Chemie 29. 451–70. 27/6. [2/4.] II. Chem. Univ. Lab. Wien.) BLOCH.

T. Klobb, *Untersuchungen über die Glucoside des Leinkrautes*. (Kurzes Ref. nach S. r. d. l'Acad. des sciences s. C. 1907. II. 1245; vgl. auch KLOBB u. FANDRE, Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 1210; C. 1907. I. 574.) Nachzutragen ist folgendes. α -Linarin, $C_{50}H_{50}O_{25}$. Zur Darst. des α -Linarins zieht man die Blüten zunächst mit PÄe. aus, um das Fett und die KW-stoffe zu entfernen, erschöpft sie sodann 10–12 Stdn. lang mit der 4–5fachen Menge sd. A., läßt die Fl. erkalten, erhitzt sie am anderen Tag am Rückflußkühler, bis sich das voluminöse Magma im Kolben nahezu wieder gelöst hat, filtriert die sd. Fl. rasch an der Pumpe ab, kocht das ungel. gebliebene rohe Linarin $\frac{1}{2}$ Sde. lang mit 1 l 60%ig. A. (pro 500 g Blüten) am Rückflußkühler, wodurch ein Teil des anhaftenden Pectolinarins in Linarin umgewandelt, der Rest gel. wird, u. kristallisiert das so gereinigte Linarin aus 50%ig. Essigsäure um. Ausbeute 1,5–2,8% der trockenen Blüten. Löslich in k. 95%ig. A. zu 0,24%, in sd. A. zu 0,30%, in k. 50%ig. Essigsäure zu 0,36%, in sd. 50%ig. Essigsäure zu 0,57%, wird in alkoh. und essigsaurer Lsg. von Tierkohle energisch absorbiert, l. in konz. H_2SO_4 u. HCl mit goldgelber, bzw. grünlichgelber Farbe. Durch konz. h. HCl wird das Linarin rasch in Linarphenol gespalten.

α -Pectolinarin, $C_{50}H_{54}O_{27}$. Zur Darstellung des α -Pectolinarins wäscht man das

aus der beim Auskochen des Roblinarius (l. c.) mit 60%ig. A. resultierenden Lsg. ausfallende gelatinöse Prod. mit k. W. und löst es dann aus viel sd. W. um. Amorphes, blaßgelbes Pulver von wechselndem Aussehen, l. in 95%ig. A. bei 80° zu 0,582%, bei 16° zu 0,097%, in sd. W. zu ca. 0,24%, l. in wss. Alkalien und in konz. HCl u. H₂SO₄, wird durch konz. h. u. k. HCl ausschließlich in Linarphenol verwandelt.

β-Linarin, durch Auflösen von *α-Linarin* in n.-Kalilauge und Ansäuern der Lsg. nach 24stdg. Stehen, Büschel ziemlich großer Nadeln aus 50%ig. Essigsäure, F. 257—260°, leichter l. in verd. Essigsäure, als das *α-Linarin*, wird durch 10%ig. HCl bei 100° ausschließlich in Anhydrolinarphenol gespalten. — *β-Pectolinarin*, erhalten wie das *β-Linarin* durch Auflösen von *α-Pectolinarin* in n.-Kalilauge und Ansäuern der Lsg. nach 24stdg. Stehen oder kurzem Erwärmen auf 40—50°, gelbe, sphärische, ziemlich lichtbrechende Körner, wird durch 10%ig. HCl bei 100° ausschließlich in Linarphenol gespalten.

Linarphenol, C₁₉H₁₄O₇, durch 5—8tägige Einw. von 50 ccm konz. HCl auf 2 g *α-Glucosid* in der Kälte oder 4—5 Minuten langes Erhitzen der M. zum Sieden, orangefarbene Nadeln oder Prismen aus Eg., Zus.: C₁₉H₁₄O₇ + C₂H₄O₂ + H₂O, F. 277 bis 279° (nicht 245°, wie l. c. angegeben ist), verlieren bei 120—130° oder beim Befeuchten mit A. ihren Eg. und geben in ein citronengelbes Pulver über, unl. in W., Bzl. und Chlf., krystallisiert aus Ä., Aceton oder A. in citronengelben, rhombischen oder auch anders geformten Krystallen, l. in konz. HCl; beim Abdampfen der alkoh. Lsg. auf dem Wasserbade tritt Zers. des Linarphenols u. B. eines unl. grünlichen Pulvers ein. FeCl₃ färbt die alkoh. Lsg. intensiv grünlichschwarz, festes KOH u. Chlf. bilden einen grünlichgrauen Nd., der sich an der Luft braunrot färbt. Die LIEBERMANNsche Rk. erzeugt in der Hitze eine braune, mit der Zeit in Rotbraun übergehende Färbung. Wss. Natronlauge nimmt das Linarphenol anfangs mit goldgelber Farbe auf; die Lsg. färbt sich indessen rasch grün und scheidet allmählich einen flockigen, dunkelgrünen Nd. ab, der nach einigen Tagen wieder verschwindet. Kalilauge von gleicher Konzentration gibt nur eine schwache grüne Rk. *Triacetylderivat*, C₁₉H₁₁O₇(C₂H₃O)₃, farblose Nadeln aus A., F. 248—250°, wird durch sd. 50%ig. Essigsäure verseift.

Anhydrolinarphenol, C₁₉H₁₂O₆, läßt sich auch dadurch in reiner Form erhalten, daß man das Gemisch der beiden Phenole mit Natronlauge behandelt, wodurch nur das Linarphenol zers. wird. Blaßgelbe Nadeln, F. 267—268°, sublimieren oberhalb dieser Temp., unl. in W., Bzl. und Chlf., wl. in A. u. Eg., leichter in Aceton, l. in Alkalilaugen u. konz. SS., beständig gegen h. A. u. Alkalilaugen. FeCl₃ färbt die alkoh. Lsg. braunviolett, festes KOH und Chlf. rufen eine lebhaft rote Färbung hervor. Die LIEBERMANNsche Rk. führt zu einer braunen Färbung. *Triacetylderivat*, C₁₉H₉O₆(C₂H₃O)₃, farblose Nadeln aus A., F. 198—200°. *Dibenzoylderivat*, C₁₉H₁₀O₆(C₇H₅O)₂, weiße Nadeln aus Chlf. + A., F. 199—201°, zl. in Bzl. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 858—72. 5/8. Nancy. Lab. f. pharm. Chemie d. Univ.)

DÜSTERBEHN.

Physiologische Chemie.

Volcy-Boucher, *Natur der in den Gummiarten enthaltenen, löslichen, hydratisierenden Enzyme*. Vf. hat etwa 30 Gummiarten, Gummiharze, Gummigerbstoffe u. Harze auf die Ggw. von *Emulsin* untersucht und in allen Gummi enthaltenden Prodd. ein l., Amygdalin spaltendes Enzym gefunden. Die l. Gummiarten reagierten rascher als die unl. Die Schnelligkeit der Wrkg. der Gummiharze hing von ihrem Gehalt an l. Gummi ab; als besonders wirksam erwiesen sich die Gummiharze der Araucaria-Arten. Die Gummigerbstoffe wirkten nur langsam auf das Amygdalin

ein; das Tannin wirkt hier gewissermaßen als Verzögerer. Die wirklichen gummifreien Harze waren Amygdalin gegenüber indifferent. Das Kino des *Pterocarpus marsupium* bildete unter den gummiführenden Prodd. die einzige Ausnahme. Der Grund hierfür kann entweder in dem hohen Gerbstoffgehalt des Kino oder in einer vorausgegangenen Erhitzung des Handelsprod. und der dadurch hervorgerufenen Zerstörung des Enzyms liegen. — Das Emulsin scheint in den Gummiarten zusammen mit anderen hydratisierenden Enzymen vorzukommen; im Moringagummi findet sich Emulsin neben Myrosin. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 15. 394—98. Juli.)

DÜSTERBEHN.

F. W. J. Boekhout und J. J. Ott de Vries, *Über die Selbsterhitzung des Heues*. In Fortsetzung ihrer früheren Arbeiten (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 12. 675; 15. 568; 18. 27; C. 1904. II. 1330; 1906. I. 948; 1907. I. 1340) stellten Vf. fest, daß O auf Heu oxydierend wirkt, wobei CO₂ frei wird. Bei längerer Einw. des O werden die N-freien Extraktivstoffe, namentlich die Pentosane, angegriffen; Asche, Rohfett, Rohfaser und Eiweiß nehmen zu. Die Selbsterhitzung des Heues ist also ein chemischer Prozeß, der seine Ursache in der Einw. des O der Luft findet. Das Eisen, welches sich in der Pflanze befindet, kann dabei als Katalysator auftreten. Die Rolle, welche das W. in diesem Prozesse spielt, kann die sein, daß es erstens die Pentosane und N-freien Extraktivstoffe derartig beeinflusst, daß sie leicht der Oxydation anheimfallen, und zweitens, daß die Dissoziation des Fe-Salzes oder der Fe-Salze durchgeführt wird, wodurch mehr freie Eisenionen auftreten, welche die Katalyse verstärken. Jede Ursache, die eine Steigerung des Eisengehaltes in der Pflanze zur Folge hat, kann eine Art Prädisposition schaffen für die Selbsterhitzung des daraus gewonnenen Heues. Bei der Tabaksfermentation liegen möglicherweise ähnliche Rkk. vor. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 21. 398—407. 25/7. Hoorn [Holland]. Bakteriolog. Abt. der landw. Vers.-Stat.)

PROSKAUER.

Rudolf Friedrich, *Über die Stoffwechselforgänge infolge Verletzung von Pflanzen*. Die mit verschiedenen Objekten, Zwiebeln, Kartoffeln, Blättern und Früchten (*Cydonia japonica*, *Pirus malus*), vorgenommenen Verss. ergaben Abnahme der Kohlehydrate, Zunahme der Acidität, erhebliche Eiweißzunahme bei relativ kohlehydratreichen Pflanzenorganen (*Allium*, *Solanum*, *Clivia*), geringe oder kaum merkliche Zunahme des Eiweißes bei relativ kohlehydratarmen Organen (*Cydonia*, *Quercus*, *Clivia*), entsprechende Abnahme der Amide, bezw. Aminosäuren, Verbrauch der kleinsten Stärkekörner und Zuckerbildung bei der Kartoffel. Die geschilderten chemischen Prozesse erscheinen als eine Funktion der spezifischen Reaktionsfähigkeit der einzelnen Pflanzen auf traumatische Reize. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 21. 330—48. 7/6. Halle.)

PROSKAUER.

Domenico Carbone und Renato Marincola-Cattaneo, *Über den Einfluß des Sauerstoffs bei der Zersetzung der Pflanzen*. (Beitrag zu dem Studium der Humusbildung.) Vf. zeigen an Verss., daß bei der Zers. der Pflanzen hauptsächlich Eumyceten beteiligt sind, welche besonders bei Ggw. von O, aber auch bei Abwesenheit desselben die abgestorbenen Pflanzenteile zersetzen, und zwar greifen sie nicht nur die intracellularen, pektischen Substanzen an, sondern auch die Cellulose der Zellwände, in manchen Fällen verändern sie selbst die Stärke. (Arch. d. Farmacol. sperim. 7. 265—88. Juni. 289—301. Juli. Portici. Bakter. Inst. d. K. Landwirtschaftl. Hochschule.)

HEIDUSCHKA.

R. Magnanini, *Histologische und physikalisch-chemische Veränderungen des Blutes, hervorgerufen durch Injektionen von heterogenem Blute*. Durch Injektionen von heterogenem Blute nehmen bei Hunden die Leukocyten zuerst ab, dann zu

und übersteigen die ursprüngliche Zahl, die D. des Blutes nimmt ab. (Arch. d. Pharmacol. experim. 7. 302—12. Juli. Sassari. Ist. d. Mediz. Legale d. B. Univ.)

HEIDUSCHKA.

B. Lépine und Boulud, Über den Gesamtzucker des Blutes. Die Best. des von den Vf. in früheren Mitteilungen *virtueller Blutzucker* genannten Bestandteiles des gesamten Blutzuckers geschieht nach Auswaschen des gewöhnlichen, primär vorhandenen Blutzuckers aus dem über entwässertem Na_2SO_4 aufgefangenen Blut am besten durch Hydrolyse mit der 25-fachen Menge 0,5%iger Fluorwasserstoffsäure. Die Best. des Zuckers im Hydrolysat erfolgt nach üblicher Methode. Die so erhaltenen Werte sind größer als die mit den früher angewandten Methoden erhaltenen und erreichen im allgemeinen die Werte des gewöhnlichen Blutzuckers. Nach Einführung einer größeren Menge von Zucker wird der virtuelle Blutzucker vermehrt. Einige Zeit nach einer Glucoseinfusion nimmt der gewöhnliche Zucker ab. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 226—28. [27/7.*])

GUGGENHEIM.

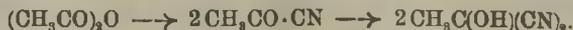
J. Larguier des Bancels, Über den Einfluß der Alkalisalze der Ferrocyanide und der Ferricyanide auf die Koagulation des Blutes. Vf. glaubt, daß der koagulationshemmende Einfluß der Citrate auf Blut und Fibrinogensgg. auf der Wrkg. der mehrwertigen negativen Ionen beruht. Er prüft, ob auch andere mehrwertige Ionen eine analoge Hemmung ausüben, und findet, daß Kaliumferrocyanid in ca. $\frac{1}{80}$ molarer Lsg. und Kaliumferricyanid in ca. $\frac{1}{70}$ molarer Lsg. Blut- oder Fibrinlsgg. völlig unkoagulierbar machen. Die hemmende Wrkg. der Ferrocyanate ist im allgemeinen stärker als die der Citrate. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 266—68. [27/7.*])

GUGGENHEIM.

G. Variot und P. Lassablière, Über die Ungleichheit der Milchdrüsen bei der Frau. Physiologische Folgen. Vf. konstatieren, daß die Ungleichheit der Milchdrüsen sehr häufig (in 550 untersuchten Fällen 419 mal) stattfindet. Mit dieser Ungleichheit der Drüsenbildung vereinigt sich eine Ungleichheit der Absonderung der Milchmenge in den beiden verschiedenen großen Brüsten, derart, daß in der größeren bis 8 mal mehr abgesondert werden kann als in der kleineren. Auch die Zus. der abgesonderten Milch variiert. Sie ist in der größeren Brust normal, in der kleineren ist der Fettgehalt mehr oder weniger vermehrt, ebenso der Gehalt an Casein, während der Lactosegehalt vermindert ist. Diese Befunde sind bei Milchanalysen zu berücksichtigen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 270—72. [27/7.*])

GUGGENHEIM.

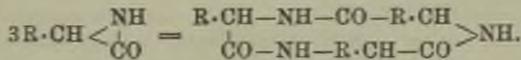
P. W. Latham, Über die Bildung von Milchsäure und Kohlensäure bei der Muskelkontraktion und bei der Totenstarre. Bei der Einw. von HCN auf Brenztraubensäure u. darauffolgender Hydrolyse entsteht *Methyltartronsäure*, $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})(\text{COOH})_2$. Letztere spaltet sich in Milchsäure und CO_2 . Vf. vermutet, daß das *Methyltartronsäurenitril*, $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})(\text{CN})_2$, das bei der Hydrolyse in Milchsäure, CO_2 und 2NH_3 zerfällt, einen Bestandteil des Eiweißmoleküls darstellt, und daß während der Muskelkontraktion das NH_3 sich mit anderen Verbb. kombiniert, während die Milchsäure und CO_2 in Freiheit gesetzt werden. Vf. stützt seine Hypothese unter Hinweis auf die B. der organischen Substanz in den ersten Stadien bei der Pflanze. Aus Essigsäureanhydrid und HCN bildet sich das *Methyltartronsäurenitril* im Sinne des nachstehenden Schemas:



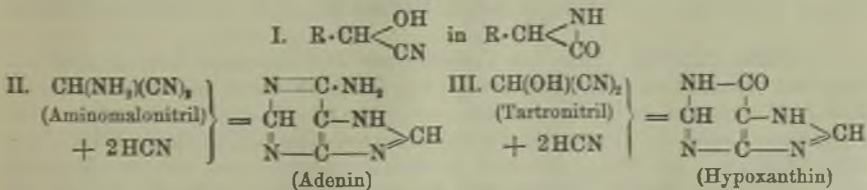
Beim Zusammenbringen mit NH_3 bildet letzterer Körper *Amino-iso-bernsteinsäurenitril*, $\text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{NH}_2)(\text{CN})_2$, welches bei der Hydrolyse entweder in $\text{CH}_3(\text{NH}_2\cdot\text{COOH})_2$ (*Isoasparaginsäure*) + 2NH_3 oder in $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ (α -Alanin) und

Harnstoff zerfällt, welcher dann weiter in $\text{CO}_2 + 2\text{NH}_3$ gespalten wird. Bezugnehmend auf die Vers. von SCHÜTZENBERGER (C. r. d. l'Acad. des sciences 80. 232) der bei seinen ersten Unters. über die Zers. von Eiweiß neben anderen Prodd. auch eine isomere Asparaginsäure gefunden hatte, die sich durch größere Wasserlöslichkeit auszeichnete, führt Vf. aus, daß diese *Isoasparaginsäure*, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NH}_2) \cdot (\text{COOH})_2$, sich vom Methyltartronsäurenitril ableitet. Eine andere, ebenfalls von SCHÜTZENBERGER aufgefundene Diaminocitronensäure hält Vf. unter Zugrundelegung der Formel $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_6$ als eine Verb. von Glykokoll mit Isoasparaginsäure. Beide Substanzen hält Vf. für Bestandteile des lebenden Eiweißmoleküls. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 14. 536. 9/3.] GONVILLE and CAIUS College.) BRAHM.

P. W. Latham, *Über die vollständige hydrolytische Zersetzung des Eialbumins bei 180° und die Konstitution und Synthese von totem und lebendem Albumin*. Unter Berücksichtigung der B. von Milchsäure und CO_2 aus Methyltartronsäure (s. vorst. Ref.) läßt sich vermuten, daß andere Eiweißderivate aus Brenztraubensäure und deren Homologen oder deren Nitrilen entstehen. Tatsächlich spielen die Ketonensäuren eine wichtige Rolle bei der Synthese verschiedener Eiweißderivate. Die *Iminoketonensäuren* sind die von SCHÜTZENBERGER mit *Leucëin* bezeichneten Verb. und unterscheiden sich von den Aminosäuren durch einen Mindergehalt von 2 H-Atomen. Die Verb. dieser Iminoketonensäuren mit den zugehörigen Aminofettsäuren stellen SCHÜTZENBERGERS Glucoproteine, $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{N}_2\text{O}_4$, dar. In einer ausführlichen Tabelle legt Vf. diese Beziehungen, ferner die Umlagerungen in die von SCHÜTZENBERGER als „*residue fixe*“ $\text{C}_{321}\text{H}_{435}\text{N}_{60}\text{O}_{106}$ Verb. dar. Vf. vermutet, daß im toten Eiweiß die Ausgangsmaterialien der Aminosäuren deren Anhydride sind, indem immer drei Anhydride sich im Sinne des nachstehenden Schemas zusammenlagern:



Verbindungen, die bei aufgespaltenem Ring als Polypeptide bekannt sind. In der Anlehnung an die PFLÜGERSche Ansicht, daß Ammoniumcyanat das Merkmal des lebenden Eiweißes, Harnstoff dagegen das Merkmal des toten Eiweißes ist, folgert Vf., daß, wenn das System $\text{R} \cdot \text{CH} \begin{array}{l} \text{NH} \\ \diagdown \\ \text{CO} \end{array}$ in Verbindung mit dem oben angeführten dreifachen Molekül im lebenden Gewebe zusammentritt, es in Cyanalkohol, $\text{R} \cdot \text{CH} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{CN} \end{array}$, umgelagert wird. In zwei ausführlichen Tabellen führt Vf. dann aus, wie die Synthese des toten Albumins hauptsächlich aus der Verb. von Polypeptiden mit Iminoketonensäuren resultiert, während die Synthese des lebenden Albumins hauptsächlich aus dem Zusammentritt von Cyanalkoholen mit Iminoketonensäuren sich erklärt. Weiterhin vertritt Vf. die Ansicht, daß die Erscheinung der Blutkoagulation von den nachstehenden Umwandlungen begleitet ist:



IV. Umlagerung der Orthoform. $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHO}$ in die Paraform.

V. Umlagerung von 3HCNS in $\text{HCN} + (\text{HCN})_3\text{S}_2$.

Die Tabellen sind im Original einzusehen. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 14. 537—39. [9/3.] GONVILLE and CAIUS College.) BRAHM.

Eduardo Filippi und Leonardo Rodolico, *Die Veränderungen im Kreislaufe des Stickstoffs, welche durch elektrisch erzeugtes kolloidales Silber hervorgerufen werden.* Die Vf. stellten Verss. mit rotbraunem, kolloidalem Ag an, das auf elektrischem Wege hergestellt worden war und sehr hohe katalytische Wrkg. besaß. 5 ccm einer 0,25—0,35%ig. Lsg. wurden 8 Tage lang Kaninchen teils subcutan, teils intravenös eingespritzt. Dabei stellte sich heraus, daß während dieser Behandlung die N-Aufnahme zurückging. In den Ausscheidungen nahm der N-Gehalt dagegen zu, diese Zunahme rührte zum größten Teile von Harnstoff her. (Arch. d. Farmacol. sperim. 7. 313—28. Juli. Florenz. Pharmakol. Inst. d. K. Hochschule.) HEIDUSCHKA.

H. Klonka, *Die pharmakologischen Wirkungen der Methylmorphimethine.* Vf. hat mit Kögel die Wrkkg. von α -, β -, γ -, δ - u. ϵ -Methylmorphimethin untersucht; das bisher nur als ölige Substanz erhaltene ζ -Isomere mußte aus äußeren Gründen von der Unters. ausgeschlossen bleiben. Die Verss. wurden mit den Chlorhydraten ausgeführt und an Kaltblütern (Fröschen) und Warmblütern (Kaninchen, Hunden) angestellt. Dabei ergab sich folgendes: 1. Sowohl die Stärke wie die Art der Wrkg. sind bei diesen Methinbasen im allgemeinen unabhängig von der Isomerie. — 2. Sie haben sämtlich beim Warmblüter eine Wrkg. auf Atmung und Herz-tätigkeit, ohne bei diesen Tieren irgendwelche narkotische Wrkkg. oder eine andere zentrale Nervenwrkg. zu zeigen. Beim Frosch dagegen bewirkten sie außerdem Narkose, einige Reflexüberregbarkeit, manche sogar Krämpfe. — 3. Die Atmung wird stets zuerst angegriffen, die Herztätigkeit erst später. — Besonders bemerkenswert ist die Wrkg. auf die Atmung, ohne daß noch andere Nervenwrkkg. auftreten, wie bei anderen Morphinabkömmlingen. Auch die Atmungswrkg. selbst unterscheidet sich von der bisher nach Morphinderivaten beobachteten Art der Atmungsschädigung. Während diese nämlich den einzelnen Atemzug vertiefen, indem die Frequenz der Atmung sehr stark vermindert wird, u. die Atemgröße weniger stark abnimmt, ist die Ursache der Vertiefung des einzelnen Atemzuges nach den Methylmorphimethinen eine Zunahme der Atemgröße; dagegen wird die Frequenz der Atmung von diesen Methinbasen nur wenig beeinflußt. (Ztschr. f. angew. Ch. 21. 1744—45. 14/8. [6/7.] Vorgetragen zu Jena in der Fachgruppe für mediz.-pharmaz. Chemie am 12/6.) BUSCH.

Carlo Gioffredi, *Einfluß der Müdigkeit auf die Giftigkeit des Curare.* Auf Grund der Ergebnisse von Tierverss. gelangte der Vf. zu der Ansicht, daß sich bei der Muskelermüdung toxische Stoffe bilden, welche in derselben Weise wirken wie Curare, indem sie die peripherischen Endigungen der motorischen Nerven lähmen. Auf diese Weise läßt sich die schnellere Wrkg. des Curare auf ermüdete Lebewesen als auf normale erklären. (Arch. d. Farmacol. sperim. 7. 241—52. Juni. Neapel. Pharmakol. Inst. d. K. Tierärztl. Hochschule.) HEIDUSCHKA.

Luciano Pigorini, *Über das Verhalten von Phenylglucosazon im Organismus.* Während bekanntlich Phenylhydrazin — wie Vf. auch durch eigene Versuche an Fröschen bestätigte — verhältnismäßig giftig ist (vgl. KOBERT, Lehrbuch der Intoxikationen 1906. 2. 783), ist das Phenylglucosazon, $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_5\text{C}(\text{NNHC}_6\text{H}_5)\cdot\text{CH}(\text{NNHC}_6\text{H}_5)$, für den Organismus indifferent. Denn Verss. mit verschiedenen Tieren (Fröschen, Kücken, Hunden und Meerschweinchen), denen das Osazon auf den verschiedensten Wegen zugeführt war, ergaben, daß das Phenylglucosazon vom tierischen Organismus nicht gespalten wird, bezw. daß bei seiner etwaigen teilweisen

Spaltung kein freies Hydrazin entsteht. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. II. 132—36. 2/8. Rom. Chem. physiol. Univ.-Lab.) ROTH-Cöthen.

G. Giemsa, *Aufspeicherung und Retention des Chinins im menschlichen Organismus*. SCHAUMANN konnte nachweisen, daß in verschiedenen Organen von Hunden, denen Chinin eingegeben worden war, deutliche Spuren des Alkaloids noch dann nachweisbar waren, wenn der Harn bereits völlig chininfrei war. Nach den Unterss. des Vf. trifft dieser Befund auch für den Menschen zu. Die in der Mehrzahl der Organe (Leber, Nieren, Milz, Nebennieren, Pankreas, Gehirn) aufgefundenen Chininmengen (Fluoreszenzprobe, Prüfung mit Kaliumquecksilberjodid, Thalleiochinrk.) waren so gering, daß sie sich quantitativ nicht bestimmen ließen. Nach der Empfindlichkeitsgrenze der Thalleiochinrk. ließ sich der Chiningehalt in der Niere (450 g) auf ca. 6 mg Alkaloidsalz schätzen. Das untersuchte Blut war chininfrei. Dadurch wird die bisherige Annahme, daß eingenommenes Chinin in größeren Mengen im Blute zirkuliert, nicht bestätigt. — Es ist wahrscheinlich, daß die das Schwarzwasserfieber kennzeichnende Hämolyse in der Niere zustande kommt.

Über einen während der Schwarzwasserfieberperiode im Blut(-serum) befindlichen, grünlichgelben Farbstoff, der an Bilirubin erinnert, von diesem aber ebenso wie von anderen bisher bekannten Gallenfarbstoffen chemisch verschieden ist, wird Vf. noch berichten. (Arch. f. Schiff- u. Tropenbyg. 12. Beiheft 5. 78—81. August. [15/4.*] Hamburg. D. tropenmed. Gesellsch.) PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

B. Plehn, *Trockene Milch*. Vf. verweist auf den Nährwert und die vielfache Verwendungsfähigkeit von Trockenmilch (vgl. KULL, Milchwirtschaftl. Zentralblatt 2. 165; C. 1906. I. 1708). (Milch-Ztg. 37. 397. 22/8.) RÜHLE.

Lucius L. Van Slyke, *Über die Bedingungen, welche die Eigenschaften des Fetts und der Proteine der Kuhmilch beeinflussen*. Als Material dienten 300 Analysen der Mischmilch, wie sie in den Käseereien des Staates New-York benutzt wird, 650 Analysen der Milch von 50 bestimmten Herden, die während eines Zeitraumes von 6 Monaten ausgeführt wurden, und mehrere Tausend Analysen der Milch einzelner Kühe. Diese Kühe gehörten sieben verschiedenen Rassen an, und bei jedem Individuum erstrecken sich die Unterss. auf mehrere Lactationsperioden, zusammen auf ca. 100 Lactationsperioden. An Hand der Ergebnisse dieser Analysen bespricht Vf. den Umfang der Schwankungen im Gehalt an Fett u. Proteinen (der Gehalt der Milch an Casein ist vor 1892 in Amerika nicht bestimmt worden, der Ausdruck „Casein“ wurde vielmehr als Synonym für Milchproteine angewendet), die Bedingungen, welche die Schwankungen dieser Bestandteile veranlassen, und die Schwankungen des Verhältnisses des Fettes zu den Proteinen, und erörtert die praktischen Nutzenanwendungen, die aus den ermittelten Tatsachen zu ziehen sind.

Schwankungen im Prozentgehalt an Fett und Proteinen. Bei den Einzelmelkungen bestimmter Kühe schwankte der Fettgehalt von 2,25—9,00%, der Gesamtproteingehalt von 2,19—8,56%; der Caseingehalt von 1,59—4,49% und der Albumingehalt von 0,31—5,32%. Die höchsten Zahlen wurden bei lange Zeit milchenden Kühen gefunden. Bei der Mischmilch bestimmter Herden, wie sie in den Käseereien des Staates New-York benutzt wird, schwankte der Fettgehalt von 2,90—5,50%, der Gesamtproteingehalt von 2,31—3,71%, der Caseingehalt von 1,79 bis 3,02%, und der Albumingehalt von 0,41—0,97%. Bei der Mischmilch von

einer großen Anzahl verschiedener Herden schwankte Fett von 2,53—3,76%, Casein von 1,93—3,00% und Albumin von 0,47—0,88%.

Betreffs des Einflusses, den Individualität, Rasse, Lactationsstadium, Ernährung, Jahreszeit, und Zeit und Art des Melkens auf die Schwankungen im Gehalt an Fett u. Proteinen ausüben, müssen Einzelheiten aus dem Original ersehen werden.

Schwankungen im Verhältnis Fett: Gesamtproteinen und Fett: Casein. Bei 2 Rassen (Guernsey und Jersey) in das Verhältnis Fett: Proteinen relativ hoch, bei den anderen (American Holderness, Ayrshire, Devon, Holsteiner, Shorthorn) niedriger. Auch bei verschiedenen Individuen derselben Herde kann dieses Verhältnis beträchtlich schwanken. Das Verhältnis Fett: Proteinen ist während der Lactationsperiode bis ungefähr zum neunten Monat ziemlich konstant, dann steigt der Gesamtproteingehalt im Verhältnis zum Fett sehr stark an. Das Verhältnis Fett: Casein ist während der ganzen Lactationsperiode sehr konstant, das Ansteigen des Caseingehalts im Verhältnis zum Fett im neunten Monat ist nur gering. Schwankungen der Zus. der Milch, die durch die Art des Melkens veranlaßt werden, kommen mehr oder weniger stark im Fettgehalt, dagegen nur sehr wenig im Proteingehalt zum Ausdruck.

Schwankungen des Verhältnisses Casein: Albumin. Albumin schwankt im Verhältnis zum Casein sehr stark. Das Verhältnis schwankt bei verschiedenen Herden, bei verschiedenen Individuen derselben Herde, und mit der Zeit u. Art des Melkens. Während der ersten 8—9 Monate der Lactationsperiode ist das Verhältnis ziemlich konstant, dann steigt der Albumingehalt relativ stärker, als der Caseingehalt.

Methoden zur Berechnung von Casein und Gesamtproteinen in normaler Milch. Bei Mischmilch, die 3,00—4,50% Fett enthält, erhält man meist sehr befriedigende Resultate, wenn man den Caseingehalt nach der Formel: $(F - 3) \times 0,4 + 2,1$ ($F =$ Fettgehalt in %) berechnet. Der Gesamtproteingehalt kann roh durch folgende Modifikation dieser Formel bestimmt werden: $(F - 3) \times 0,4 + 2,8 =$ Gesamtproteingehalt.

Bei Milch von durchschnittlicher Zus. (3,6—3,8% Fett) kann die Ausbeute an frischem Käse aus 100 Pfund Milch durch Multiplikation von F mit 2,7 berechnet werden. Bei Milch mit weniger als 3,6% oder mehr als 3,8% Fett findet man, wenn sowohl Fett-, wie Caseingehalt bekannt sind, die Ausbeute genauer in folgender Weise: $(\text{Casein} \times 2,5) + (\text{Fett} \times 1,1) =$ Pfund frischer Käse aus 100 Pfund Milch.

Käse aus Milch, die im Vergleich zum Casein relativ viel Fett enthält, ist von besserer Qualität, als Käse aus Milch von relativ geringem Fettgehalt. Käsesorten aus abgerahmter Milch, aus Vollmilch und aus Sahne verdanken ihre verschiedene Qualität den Verschiedenheiten des Verhältnisses Casein: Fett in der Milch.

Bei Mischmilch, wie sie im Staate New-York gebräuchlich ist, liegt der Verdacht vor, daß sie abgerahmt ist, wenn der Fettgehalt geringer ist, als der Proteingehalt. Cheddarkäse, der auf 1,2 Teile Fett mehr als 1 Teil Proteine enthält, ist aus abgerahmter Milch hergestellt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 1166—86. Geneva. New-York. Agr. Exp. Stat.)

ALEXANDER.

W. D. Richardson und F. O. Farey, *Schmalz von „öligem“ Schweinen.* RICHARDSON hat schon früher (Journ. Americ. Chem. Soc. 26. 372; C. 1904. I. 1535) auf physikalische u. chemische Verschiedenheiten hingewiesen, die das Schmalz von Tieren aufweist, die von den Exporteuren als „öliges“ Schweine bezeichnet werden. Die charakteristischen Eigenschaften dieses Schmalzes sind so verschieden von denen des gewöhnlichen Schweineschmalzes, daß man es ohne Kenntnis des Ursprunges nicht identifizieren kann. Es gleicht mehr dem Schmalzöl als dem

Schweineschmalz und ist in vieler Beziehung dem Fett der Wildschweine ähnlich. Vf. haben verschiedene Stücke des Fettes solcher Schweine untersucht, die einem vor einiger Zeit aus Arkansas in Chicago eingetroffenen Transport entstammten. Dabei wurden folgende Resultate erhalten:

Art des Fettes	Titer	F., offene Kapillare untere Grenze	F., geschlossene Kapillare obere Grenze (vollkommene Klärung)	Brechungsindex:		
				Fettsäuren 60°	Fett 60°	Fett 40°
Rückenfett . . .	21,2	- 1,5°	12,0°	1,4452	1,4541	1,4620
Flohenschmalz . .	21,6	- 1,6°	17,0°	1,4452	1,4540	1,4620
Flohenschmalz . .	23,8	- 0,8°	22,0°	1,4453	1,4542	1,4621
Flohenschmalz . .	23,4	+ 0,9°	21,0°	1,4448	1,4542	1,4621
Schinkenfett . . .	21,8	0,0°	18,0°	1,4450	1,4540	1,4620
Schinkenfett . . .	19,3	- 2,4°	13,0°	1,4455	1,4560	1,4620

Art des Fettes	Freie Säure (als Ölsäure) %	Köttstorferzahl	Jodzähl (HANUS)	Jodzähl der Fettsäuren (HANUS)	Fl. Fettsäuren % des Fettes	Fl. Fettsäuren % der Säuren	In P.Ae. bei 8° unl. Bromide %
Rückenfett	0,16	189,0	93,9	104,5	84,4	89,4	—
Flohenschmalz . . .	0,16	191,0	95,2	106,8	84,2	89,2	—
Flohenschmalz . . .	0,26	192,5	92,6	110,0	81,5	86,3	—
Flohenschmalz . . .	0,14	190,5	93,8	106,9	82,9	87,8	—
Schinkenfett	0,20	189,0	92,8	108,3	82,2	87,1	1,51
Schinkenfett	0,16	190,5	95,1	109,7	81,1	85,9	—

Die Zahlen zeigen, welche bedeutende Abweichungen die Zus. eines tierischen Fettes bei verschiedenen, nicht unbedingt anormalen Lebensbedingungen des Tieres aufweisen kann. Die Art der Nahrung und die Lebensgewohnheiten scheinen die hauptsächlichsten, die Zus. des Fettes bestimmenden Faktoren zu sein. Soweit sich feststellen ließ, stammten die betreffenden Tiere von keiner besonderen Rasse.

Aus den Fettsäuren wurden bei Zusatz von Br in Lg.-Lsg. immer Ndd. erhalten, doch gelang es meist nicht, aus diesen reine Bromide zu isolieren. Die untersuchten Proben gaben die HALPHENSche Rk. nicht. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 1191—92. Juli. Chicago. Lab. of Swift Company.) ALEXANDEB.

Antonin Bolet, *Der Roquefortkäse*. Angaben über die Herstellungsart echten Roquefortkäses. (La Laiterie 17. 161; Milch-Ztg. 37. 400. 22.8. Übersetzt von J. KAUFMANN.) RÜHLE.

Richard Kibling, *Chemie des Tabaks*. Bericht über Fortschritte auf diesem Gebiete. (Chem.-Ztg. 32. 717—18. 29.6.) BLOCH.

Medizinische Chemie.

Charles G. L. Wolf und **Philip A. Shaffer**, *Eiweißstoffwechsel bei Cystinurie*. Vf. geben eine sehr eingehende Beschreibung zweier Cystinuriefälle unter Beobachtung der die Cystinurie beeinflussenden Bedingungen. Im Harn wurden be-

stimmt: Gesamt-N nach KJELDAHL, Harnstoff nach FOLIN, NH_3 nach FOLIN, BOUSSINGAULT, SHAFFER, restlicher N durch Differenz, ferner Gesamtschwefel, anorganischer Schwefel, Ätherschwefelsäure u. Neutralschwefel. Als Anomalie konnten Vff. feststellen niedrigen NH_3 -Gehalt, hohen Gehalt an Rest-N und hohen Neutralschwefelgehalt. Letzterer wird bedingt durch das Cystin. Die durch die Nahrung beeinflussten Schwankungen im Neutralschwefelgehalt scheinen nur durch das Cystin bedingt zu sein. Über den Ursprung des letzteren im Harn folgern Vff. aus ihren Verss., daß bei starker Eiweißernährung derselbe größtenteils exogenen Ursprungs ist. Nur ein Teil leitet sich nicht direkt vom Nahrungseiweiß ab. Die Form, in der der Cystinschwefel absorbiert wird während des Eiweißabbaues, ist noch unaufgeklärt u. muß durch exakte Bestat. im Harn aufgeklärt werden. Daß der Cystinschwefel des Eiweißmoleküls nicht in Gestalt von Cystin absorbiert werden kann, konnten Vff. durch ihre Verss. bestätigen. Die Cystingruppe wird nicht als solche absorbiert, sondern passiert die Darmwandungen zusammen mit anderen Aminosäuren als Polypeptide oder Thioalbumosen. Eine Aufspaltung dieser Körper findet wahrscheinlich in der Leber statt. Nach subcutaner Injektion von Cystin und Cystein konnten Vff. an ihren Patienten feststellen, daß ein Teil des Cystins im Organismus in der Leber oxydiert wird. Ob ein Teil der Oxydation in den Muskeln oder in anderen Organen stattfindet, ist noch nicht aufgeklärt. Die Unterss. über das Schicksal der schwefelfreien Aminosäuren ergaben dieselben Resultate, wie sie von ALSBERG und FOLIN erhalten wurden. Der Stickstoff von Glykokoll, Asparagin und Tyrosin wird fast vollständig zu Harnstoff abgebaut. Auch der Einfluß von Kreatinin und Kreatin und Natriumcholot auf die Cystinurie wird behandelt, und die Resultate decken sich mit den bisherigen Beobachtungen. Einen Einfluß der Cystinurie auf die Zus. der Galle konnten Vff. nicht feststellen. Das Verhältnis N : S in der Galle variierte im Vergleich mit normalen Verhältnissen innerhalb der Fehlergrenzen. Nur nach Cystingaben per os schien der Gehalt des aus der Galle ausgeschiedenen S zu steigen. Einzelheiten sind im Original einzusehen. (Journ. of Biol. Chem. 4. 439—72. Juni. [18/3.] New-York City. CORNELL Univ. Medic. College. Departm. of Chem. and of Exp. Pathology.) BRAHM.

H. Schaumann, *Beriberi und Nucleinphosphorsäure in der Nahrung*. Vf. hatte seine Unterss. gelegentlich einer zum Ausbruch gekommenen Segelschiffsberiberi an den für die Mannschaft bestimmten Nahrungsmitteln angestellt. Die Ggw. eines Giftes oder anderer schädlicher, durch Mikroben hervorgerufener Stoffwechselprodd., wie Aceton, Acetylessigsäure, Oxalsäure und β -Oxybuttersäure in den Zerealien, oder die Vernichtung der in denselben vorhandenen Enzyme sind an der Erkrankung nicht schuld. Auch gelang es nicht, aus dem Harne der Kranken etwaige Toxine auszuscheiden; der Harn wirkte ebenfalls nicht toxisch, Oxalsäure fand sich nur in Spuren darin. Dagegen war die in den 24-stündigen Harnen enthaltene P_2O_5 im Vergleich zu normalen Harnen stark vermindert, in 2 Fällen um 77 und 78%, sonst um $\frac{1}{3}$ der Norm. Bei einem an der hydropischen Form der Beriberi leidenden Patienten fand sich im Gegensatz hierzu eine sehr starke Steigerung der P_2O_5 -Ausscheidung von 1,12 g auf 4,31 g pro Tag, was wohl auf die Ernährung mit den in Ostasien kultivierten Katjang-idjoe-Bohnen (*Phaseolus radiatus*) zurückzuführen ist. Ein Tierversuch mit dieser Bohne veranlaßte die Frage, ob die mit der Nahrung aufgenommene Menge P_2O_5 oder die Art ihrer Bindung nicht etwa bei der Ätiologie dieser Krankheit eine Rolle spiele. Diese Annahme wurde durch die Unterss. bestätigt. Danach erscheint es als ziemlich sicher festgestellt, daß Beriberi und vielleicht auch Skorbut, Stoffwechselkrankheiten sind, welche durch mangelhafte Zufuhr von organisch gebundenen Phosphorsäuren, wahrscheinlich Nucleinsäuren, hervorgerufen werden. Wärme, Feuchtigkeit, Zubereitung bei der

Konservierung und andere Umstände mehr spalten die in den Nahrungsmitteln enthaltenen organischen P_2O_5 -Verbb. u. bedingen Veränderungen der Bindung u. Verluste an P_2O_5 . (Arch. f. Schiffs- u. Tropenhyg. 12. Beiheft 5. 37—57. August. [15/4.*] Hamburg. D. tropenmed. Gesellsch.) PROSKAUER.

Pharmazeutische Chemie.

W. Göbling, *Die pharmazeutische Chemie im Jahre 1907*. Zusammenfassender Bericht. (Apoth.-Ztg. 23. 597—99. 19/8. 605—7. 22/8. 623—24. 26/8.) BUSCH.

Deér, *Kleine Apparate für das pharmazeutische Laboratorium*. Ein kleiner Perkolator. Zur Bereitung von Fluidextrakten und Tinkturen in kleinen Mengen empfiehlt Vf. einen kleinen Perkolator, der leicht zusammengestellt werden kann. Er besteht aus einem ca. 100—150 ccm Glasrohr *A*, dessen nach unten sich verjüngendes Ende mit einem Baumwollpfropfen verschlossen wird. Man beschickt das Rohr mit dem passend pulverisierten Rohstoff und verschließt es oben mit einem durchbohrten Kork, der einen mit Fl. gefüllten Kolben *B* trägt. Die Fl. fließt aus dem Kolben *B* automatisch in das Rohr *A* u. dringt in einigen Sekunden durch das Pulver bis zum Baumwollpfropfen vor. In diesem Augenblick verschließt man das von *A* zu einer Sammelflasche *C* führende Kautschukrohr mit einem Quetschhahn. Wenn die vorgeschriebene Zeit verstrichen ist, öffnet man den Hahn und stellt die Sammelflasche *C* so hoch, bis die ausfließende Fl. die gewünschte Tropfenzahl, etwa 3—4 in der Minute, erreicht hat. Weiter hat man mit dem eingestellten Perkolator, der im Original abgebildet ist, nichts zu tun, außer daß man die nötigen Wägungen vornimmt.

Filtriervorrichtung für ätherische Alkaloidlösungen. Um bei der Best. von Alkaloiden den durch Verdunsten verursachten Verlust beim Filtrieren der äth. Lsg. zu vermeiden, empfiehlt Vf. folgende Vorrichtung: In einem Erlenmeyerkolben *A* wird ausgeschüttelt, u. nachdem sich die äth. Lsg. von der wss. Schicht getrennt hat, der Korkstopfen mit einem zweimal durchbohrten Kautschukstopfen ausgetauscht, in dessen Öffnungen ein zweimal rechtwinklig gebogenes Glasrohr und ein mit Kautschukschlauch versehenes gebogenes Glasrohr steckt. Der längere Schenkel des ersteren wird so weit in den Kolben *A* eingeschoben, daß sein Ende nur einige mm hoch über die Oberfläche der wss. Fl. kommt, der kürzere Schenkel durch die Öffnung einer runden, einen Trichter bedeckenden Glasplatte *C* bis zur Mitte in den Trichter gesteckt, in welchem sich ein kleines Faltenfilter und etwas Baumwolle befindet; die Ränder der Glasplatte *C* u. des Trichters sind aneinander geschliffen. Der Trichter schließt einen Kolben *B* aus Jenaer Glas mit eingeschliffenem Stopfen, der zur Aufnahme der filtrierten Lsg. dient. Bringt man in den Kolben *A* durch gelindes Einblasen einen Überschuß hervor, so fließt die äth. Lsg. in den Trichter u. filtriert in den Kolben *B* über. Hat man das gewünschte Quantum in den Kolben überbracht, so schließt man den Kolben *B*, bestimmt das Gewicht der Fl., verdampft, löst den Rückstand in wenig Äther, verdampft wieder, löst dann in $\frac{1}{10}$ -n. S. und titriert mit $\frac{1}{10}$ -n. Lauge und Jodeosin als Indicator zurück, die Chinaalkaloide, in starkem Weingeist gel., direkt mit $\frac{1}{10}$ -n. S. u. Hämoid nach MESSNER als Indicator. (Apoth.-Ztg. 23. 479—80. 1/7. Budapest.) BUSCH.

Th. Lohnstein, *Über Tropfendosierung und ihre physikalischen Grundlagen*. Läßt man Tropfen verschiedener Fl. aus vertikal gestellten, kreisförmigen Glasröhren verschiedenen Durchmessers mit senkrecht zur Achse scharf abgeschliffenen Rändern abfallen, so hängt die Größe der Tropfen von der Kohäsion und der D.

der Fl., von dem äußeren Durchmesser der Ausflußmündung, der Schnelligkeit der Tropfenfolge und der Temp. ab. Bisher hat die Mehrzahl der Autoren geglaubt, die Abhängigkeit der Tropfengröße von dem Durchmesser der Tropfmündung durch einfache Formeln wiedergeben zu können. Vf. tritt diesen Irrtümern entgegen und wirft folgende Fragen auf, deren Beantwortung er für eine wirklich befriedigende Lösung des Problems für unbedingt erforderlich erachtet: 1. Wodurch ist das Abfallen eines Tropfens überhaupt bedingt? 2. Nach welchem Prinzip regelt sich beim Eintritt dieser Bedingungen die Teilung des hängenden („vollständigen“) Tropfens in abfallenden Tropfen und Tropfenrest? Folgende Antwort gibt Vf. darauf: Eine an einer kreisförmigen Öffnung hängende Flüssigkeitsmasse kann eine Gleichgewichtsform nur bis zu einem vom Röhrenradius abhängigen Maximalvolumen annehmen; ist dieses erreicht, so muß ein Tropfen abfallen. Dieses Maximalvolumen ist mit dem Volumen des hängenden Tropfens im Moment vor dessen Zerreißen identisch. Für die Teilung des Tropfens kann man folgenden Grundsatz aufstellen: Von dem hängenden Tropfen trennt sich nach Erreichung des Maximalstadiums ein solcher Teil ab, daß der Tropfenrest nach wieder erfolgtem Eintritt des Gleichgewichtes unter demselben Winkel an den Rand der Tropföffnung herantritt, wie vorher der hängende Tropfen unmittelbar vor dem Zerreißen. Auf Grund umfangreicher Rechnungen kommt der Vf. zu einer für die Praxis brauchbaren Formel, des weiteren führt er eine Tropfentabelle der wichtigsten pharmaceutischen Fl. an, die für eine Abtropffläche von 3 mm Durchmesser berechnet ist. Die Tropfengewichte von Mischungen zweier Fl. liegen zwischen den Tropfengewichten der beiden Komponenten; doch ist das resultierende Tropfengewicht in weit stärkerem Grade durch die Fl. mit kleinerem Tropfengewicht beeinflusst, als es dem Gewichtsanteil dieser entspricht. Diesen Umstand hat man besonders bei alkoh. und äth. Fl. zu berücksichtigen. (Therap. Monatsh. 1908. Nr. 8; Pharmaz. Ztg. 53. 645—46. 15/8.)

HEIDUSCHKA.

P. Runge, *Eucerinum und seine therapeutische Verwendung*. Vf. teilt einige praktische Winke für die Herst. der Eucerinsalben und einige Eucerinrezeptformeln mit. Eucerinum anhydricum, ein Gemisch der LIFSCHÜTZSchen Oxycholesterine mit Paraffinsalbe (vgl. C. 1908. I. 977), kann bis zum fünffachen Gewicht W., Eucerinum, welches aus dem Eucerinum anhydricum durch Zusatz von W. hergestellt wird, noch die gleiche Menge W. und mehr aufnehmen. Beide Prodd. sind unzersetzlich. Eucerinum ist eine dem Goldcream ähnliche, geruchlose Salbe von geschmeidiger Konsistenz, Eucerinum anhydricum eine gelbliche, noch etwas weichere Salbe. (Apoth.-Ztg. 23. 551—52. 29/7. Hamburg.)

DÜSTERBEHN.

F. Zernik, *Phagocytin*. Unter dem Namen *Phagocytin* bringt das Physiologisch-chemische Laboratorium von HUGO ROSENBERG, Berlin, sterile Subcutaninjektionen in den Handel, welche pro Phiole von 1 ccm 0,05 g reines, nucleinsaures Na enthalten sollen. Die Unters. dieses Phagocytins ergab, daß es rund 5% As in organischer Bindung enthält. (Apoth.-Ztg. 23. 579—80. 12/8. Berlin. Pharm. Inst. d. Univ.)

DÜSTERBEHN.

Max Winckel, *Ein altes Krebsmittel*. Das dem Vf. zur Unters. vorgelegte „Krebspulver“ bestand aus grob gepulverten Blättern von *Chelidonium majus*, *Sedum Telephium* und *Aquileia vulgaris*. Dieses Pulver scheint nicht ohne Wirkg. und Bedeutung zu sein. (Apoth.-Ztg. 23. 549. 29/7.)

DÜSTERBEHN.

Hjalmar Modeen, *Über Samen Strophanti*. (Vgl. GILG S. 627.) Vf. hat verschiedene Strophantussamen des Handels auf ihr Verhalten gegen konz. H_2SO_4

untersucht und kommt zu folgendem Ergebnis: die Strophantusdroge des Handels ist sehr unrein und besteht offenbar oft aus einem Gemisch von Samen mehrerer Strophantasarten. Gegenwärtig können, abgesehen von *Str. gratus*, der zurzeit nur in kleinen Quantitäten zu beschaffen ist, wenigstens 2 absolut reine Drogen Verwendung finden: Samen *Strophanti Ph. G. IV. Kombe dep. ver.* der Firma CAESAR und LOBETZ, ferner Samen *Strophanti hispidi* aus den Halbkulturen des Hinterlandes von Togo. (Apoth. Ztg. 23. 596—97. 19/8. [Juli]. Berlin. Pharmaz. Inst. d. Univ.) HEIDUSCHKA.

Hugo Korte, *Über die Haltbarkeit von Phosphoröl.* Von den Ölen zeigte die größte Haltbarkeit das P-Mandelöl, dann folgen ungefähr gleichzeitig das P-Olivenöl, gelber und weißer P-Lebertran und zuletzt das P-Sesamöl. Der Einfluß der Luft auf die Haltbarkeit des P-Öles scheint gering zu sein, auffallend waren dagegen die Unterschiede, die bei hellen und dunklen Flaschen gefunden wurden. Die Abnahme des P-Gehaltes in gewissen Ölen ist wahrscheinlich in der Hauptsache dadurch bedingt, daß der P sich in eine unl. Modifikation oder Verb. umwandelt. Ein Zusatz von 5% A. förderte die Haltbarkeit nur wenig, dagegen bewährte sich ein 1%ig. Citronenölzusatz, zweckmäßiger noch ist reines Limonen (vgl. SCHWEISSINGER, Pharm. Zentralhalle 43. 259). (Pharmaz. Ztg. 53. 655—56. 19/8.) HEIDUSCHKA.

G. Giemsa, *Über Chinininjektionen.* Proben von in Glasröhrchen eingeschmolzenen, für die subcutane Injektion bestimmten Chininlsgg. erschienen verdorben; in einigen hatten sich Krystalle ausgeschieden, und es herrschte ein sehr starker Gasdruck. In der ursprünglichen Lsg. befand sich außer *Chinin. bimuriat. noch Harnstoff*, der offenbar zur Beförderung der Löslichkeit zugesetzt worden war (*Chinin. bimuriat. carbamidatum*). Das entwickelte Gas war CO_2 , entstanden durch Zers. des Harnstoffs; das außerdem gebildete NH_3 hatte einfach salzsaures Chinin zur Abscheidung gebracht. Die Zers. des Harnstoffs kann durch Hydrolyse zustande kommen; sie wird beschleunigt durch freie oder in locker gebundenem Zustande vorhandene SS., in diesem Falle durch das zweite HCl -Molekül des Chininbichlorhydrats. Bei der Sterilisation des doppeltsalzsauren Chininharnstoffs bei 100, bzw. 125° findet eine Hydrolyse statt, wogegen die nicht sterilisierten Lsgg. selbst nach 3 Monaten bei 28° (Tropentemperatur) keine beachtenswerte Zers. aufweisen. Bei verdünnteren Lsgg. (1 : 10) geht die Zers. schneller vor sich, wie bei den im Handel vorkommenden konz. Lsgg. (1 Tl. Chinin. bimur. carbamid. und 1 Tl. destilliertes W.). Vf. empfiehlt, statt des Harnstoffs Äthylurethan zu verwenden nach der Vorschrift: Chinin. mur. 10 g, Aq. dest. 18 g, Äthylurethan 5 g; diese Lsgg. vertragen eine Sterilisation von $\frac{1}{2}$ —1 Stunde im Dampf. (Arch. f. Schiffs- u. Tropenhyg. 12. Beiheft 5. 82—87. August. [15/4.*] Hamburg. D. tropenmed. Gesellschaft.) PROSKAUER.

A. F. Stahl, *Über die Opiumgewinnung in Persien.* Die Arbeit enthält Angaben über die Kultur des Mohns u. die Verarbeitung des gewonnenen Opiums in Persien. (Chem.-Ztg. 32. 804—5. 22/8.) BUSCH.

Agrikulturchemie.

J. H. Norton, *Menge und Zusammensetzung des Drainagewassers und ein Vergleich von Temperatur, Verdampfung und Regenfall.* Vf. berichtet über im Jahre 1906 ausgeführte periodische Unterss. des Wassers des Flächens Richland, durch welches ein Territorium von 84954 Acres entwässert wird. Das Tal liegt im Staate Arkansas, ca. $\frac{9}{11}$ im südwestlichen Teil der Provinz Madison, der Rest im östlichen

Teil der Provinz Washington. Aus diesen Unterss. zieht Vf. die folgenden Schlüsse: 1. Die durch Drainagewasser bewirkte Erosion ist im ganzen nicht bedeutend, da 300 Jahre erforderlich sind, um 1 Zoll des Bodens zu entfernen. 2. Der durch Drainagewasser veranlaßte jährliche Verlust beträgt pro Acre an N 60 Cents, an K 25 Cents und an P ca. 4 Cents, so daß der Gesamtverlust pro Acre 89 Cents ausmacht. 3. Während der Vegetationsperiode steigt die Verdunstung auf mehr als 90%, des Regenfalles, während sie während des ganzen Jahres 70% des Regenfalles ausmacht. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 1186–90. Juli. Fayetteville. Arkansas. Agr. Exp. Stat.)

ALEXANDER.

Sante de Grazia, *Über die Nitrifikation des Calciumcyanamids in verschiedenen Bodenarten.* (Vgl. Vf., Staz. sperim. agrar. ital. 41. 115; C. 1908. I. 2198.) Die Nitrifizierung des *Calciumcyanamids* unterscheidet sich von der des Ammoniumsulfats hauptsächlich dadurch, daß das erstere, solange es unzers. bleibt, auf die Mikroorganismen des Bodens zerstörend einwirkt. Cyanamid nitrifiziert nicht so sehr langsam, wie vielmehr erst mit einer gewissen Verzögerung im Vergleich zum Ammoniumsulfat. Besonders schädlich zeigt sich das Calciumcyanamid bei Düngungen in den oberen Erdschichten, während es sich bei Düngungen vor der Saat dem Ammoniumsulfat gleichwertig erweisen kann. Die Nitrifikation des Calciumcyanamids beginnt und vollzieht sich weit rascher in den an organischer Substanz reichen, nicht sauren, und in den tonhaltigen, als in den sand- und kalkhaltigen Böden. Von Einfluß ist das Fermentationsvermögen, vor allem ferner die Wasserkapazität und das Absorptionsvermögen dieser verschiedenen Bodenarten. (Staz. sperim. agrar. ital. 41. 241–57. [Nov. 1907.] 1908. Rom. Agrikulturchem. Vers.-Stat.)

ROTH-Cöthen.

V. Lommel, *Die Düngungsversuche des B. L. Instituts Amani.* Vf. berichtet über systematische Düngungsverss. mit *Kaffeepflanzen* und über die Ergebnisse des ersten Jahres. Die unternommenen Topfverss. mißlingen, da die Pflanzen früher oder später zu kränkeln anfangen und eingingen. Die bei 2 Feldverss., zu denen vier-, bezw. dreijährige Bäumchen benutzt wurden, gewonnenen Ergebnisse werden tabellarisch mitgeteilt. Näheres s. Original. (Der Pflanze 4. 140–44. 27/6. u. 145–60. 11/7. Amani. Biol.-Landw. Inst.)

MACH.

Vittorio Nazari, *Einfluß einiger Düngungen auf die unmittelbare Zusammensetzung der Maissamen.* Die Unterss. ergaben, daß die direkte Zus. der Maissamen schwankte, je nach der der Pflanze gereichten Düngung (Mineralsuperphosphat, Kaliumsulfat, Natriumnitrat, Ammoniumsulfat, Calciumcyanamid). Wenn auch diese Schwankungen von geringer Bedeutung hinsichtlich der Ernährung der Maissamen sind, so gewinnen sie doch einen größeren Wert angesichts der Verwendung der Samen zur Alkoholherst. Phosphat- und Kalidüngungen scheinen am wirksamsten zu sein, um eine empfindliche Vermehrung des Stärkegehaltes der Samen hervorzurufen. Die Fett-, Stickstoffsubstanzen, sowie die Cellulose werden weit weniger als die Stärke von der Düngung beeinflußt. Auch zeigte der einzelne Dünger, z. B. hinsichtlich der Fettstoffe, keine konstante Wrkg. Immerhin verdienen auch die geringen Veränderungen, da sie auf den Gang der Gärung von Einfluß sein können, ein genaueres Studium. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. II. 82–88. 15/7. Chem. Lab. d. K. Önolog. Versuchsstation zu Asti.)

ROTH-Cöthen.

W. Van Deventer, *Ergebnisse einiger Versuchsfelder.* Im Jahre 1906 wurden in 9 der Versuchstation zu Djokja in Java angeschlossenen Fabriken insgesamt 25 Versuchsfelder angelegt, auf denen hauptsächlich Düngeverss. angestellt wurden, und zwar bezweckten diese Verss. in erster Linie, ausfindig zu machen, welches

die vorteilhaftesten Mengen Ammoniumsulfat sind, welches der Düngewert des Bungkils ist gegenüber Ammoniumsulfat, und welchen Einfluß phosphorsäurehaltige Düngemittel ausüben. Was die Vers. mit verschiedenen Mengen Ammoniumsulfat betrifft, so können hierüber allgemein gültige Regeln vorerst nicht aufgestellt werden, da in dieser Hinsicht zu viel von dem N-Bedarf des Bodens abhängt. Bungkil erwies sich dem Ammoniumsulfat gegenüber als derartig minderwertig, daß seine gänzliche Abactaffung angestrebt werden muß. Düngung mit Phosphorsäure kann nachteilig wirken, ergibt aber bei phosphorarmen Böden gute Resultate. (Archief voor de Java-Suikerindustrie 1908. 353—87.) HENLE.

H. Uzel, *Mitteilung über Schädiger und Krankheiten der im Jahre 1906 in Böhmen mit der Zuckerrübe abwechselnd kultivierten Pflanzen.* (Vgl. S. 437.) Vf. gibt eine Zusammenstellung der Schädlinge, welche die mit der Zuckerrübe abwechselnd kultivierten Pflanzen befallen, deren Einzelheiten im Original einzusehen sind. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 32. 621—26. August. Prag. Versuchsstat. f. Zuckerindustrie.) BRAHM.

Mineralogische und geologische Chemie.

A. Pelloux, *Beiträge zur Mineralogie Sardiniens. II. Über einige Krystalle von Idokras von Sarrabus und Iglesias.* (Forts. von Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 13. II. 34; C. 1904. II. 842.) Vf. beschreibt zunächst eingehend krystallographisch Idokras von dem Bergwerk Baccu Arroddas bei Sarrabus u. in dem Bergwerk Rio Planu Castangias bei Iglesias. Das letztere V. wird bereits von RIMATORI (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 14. I. 688; C. 1905. II. 644) erwähnt, der für diesen Idokras, D.²² 3,358, die folgende Analyse angibt: SiO₂ 39,17, Al₂O₃ 11,35, Fe₂O₃ 13,39, CaO 33,31, MgO u. Na₂O Spuren, K₂O 3,74%. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. II. 70—74. 19/7.) ROTH-Cöthen.

T. W. E. David, *Diamant im Muttergestein bei Oaky Creek, nahe Inverell, New-südwales.* Auf einem Gange von festem Hornblendediabas (mit 50,4% SiO₂) wurden vier Diamanten gefunden. Vf. vermutet, daß dieses Gestein vielleicht das Muttergestein des Diamants ist. (Brit. Assoc. Rep. 1906. 562; Ztschr. f. Krystallogr. 45. 299. 18/8. Ref. BOWMAN.) ETZOLD.

J. Lomas, *Die Modifikationen des Calciumcarbonats in den Perlen und den Schalen der Perlenauster.* Nach D.-Bestst. und der MEIGENSCHEN Probe bestehen die Perlen aus Aragonit mit organischem Material, die Schale der Perlenauster dagegen in der säulenförmigen Schicht aus Calcit und in der Perlmutter-schicht aus Aragonit. (Brit. Assoc. Rep. 1906. 581; Ztschr. f. Krystallogr. 45. 299. 18/8. Ref. BOWMAN.) ETZOLD.

J. B. Sutton, *Beziehungen zwischen Diamant und Granat.* In einem 1 Karat schweren Diamantbruchstück der Wesseltongrube, Kimberley, war ein kleiner unregelmäßiger Granat (0,1 Karat) eingeschlossen. (Nature 75. 488; Ztschr. f. Krystallogr. 45. 302. 18/8. Ref. BOWMAN.) ETZOLD.

M. F. Heddle, *Mineralogie der Färöer. Färöolith von Naalsöe.* Bläulich-weiße Kügelchen von 1,3 cm Durchmesser. Analyse 1 u. 2 (letztere von BERZELIUS). — *Mesolith* von Naalsöe auf Sphärostitbit. Analyse 3. — *Stübit* von Bordöe. Analyse 4:

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O	Summe
1.	42,50	28,06	—	11,35	5,60	—	13,02	100,53
2.	42,60	28,00 ¹⁾	—	11,43	5,63	—	12,70	100,36
3.	46,80	26,46	—	9,08	5,14	—	12,28	99,76
4.	58,79	14,613	0,47	9,534	0,324	0,232	17,298	101,261.

¹⁾ Im Original 20,00 angegeben.

(Trans. Geol. Soc. Glasgow 12. 1—15; Ztschr. f. Krystallogr. 45. 303—4. 18/8. Ref. BOWMAN.) ETZOLD.

B. S. Houston, *Einige in Renfrewshire seltene Mineralien*. 1. Labradorit von den Gleniffer Hills, südlich von Paisley. — 2. Pectolith, derb u. faserig, von South Quarry, Craigenfeoch unweit Johnstone. — 3. Stilbit, rot, in der Nähe von Kilbarchan.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	K ₂ O	Na ₂ O	H ₂ O	Summe
1.	53,82	28,09	2,88	3,62	4,24	Sp.	2,25	3,70	2,00	100,60
2.	55,38	Sp.	—	33,68	Sp.	—	—	7,20	3,30	99,56
3.	55,02	16,48	Sp.	7,24	0,58	—	—	4,46	17,00	100,78.

(Trans. Geol. Soc. Glasgow 12. 354—61; Ztschr. f. Krystallogr. 45. 304—5. 18/8. Ref. BOWMAN.) ETZOLD.

L. L. Fermor, *Über die Assoziation von Gibbsit mit Manganerz bei Talevadi, Belgaumdistrikt, und über Gibbsit von Bhekowli, Sataradistrikt*. Graulichweißer, radialfaseriger Gibbsit (*Hydrargillit*) bildet eine 2—6 mm dicke Schicht auf Psilomelanieren in einem eisenreichen Laterit bei Talevadi (Bombay). D. 2,40, Härte bis 3 (?). Analyse 1 von S. S. RAMA RAU. Das Mineral bildet zum Teil kleine, schuppige Krystalle, ist eine jüngere B. auf dem Manganerz, vielleicht auf metasomatische Einww. zurückzuführen. — 2 ist die Analyse eines amorphen, halloysit-ähnlichen Gibbsits mit D. 2,35, vom oben an zweiter Stelle genannten Fundort. (J. C. BROWN Analytiker.)

	Al ₂ O ₃	SiO ₂	H ₂ O hydr.	H ₂ O gebunden	Summa
1.	63,59	2,01	—	34,75	100,35
2.	64,20	0,39	0,62	34,51	99,72.

(Rec. Geol. Survey of India 34. 167—71; Ztschr. f. Krystallogr. 45. 308—9. 18/8. Ref. BOWMAN.) ETZOLD.

A. G. Maitland, *Das Vorkommen von Tantalit zu Wodgina und Gadolinit von Cooglegong, Westaustralien*. Auf dem Wodginazinnfeld kommt Mangantantalit in Massen bis 5 Zentnern auf einen Grünstein durchschneidenden Pegmatitgängen u. in Seifen vor. Zus. nach SIMPSON 1. — In dem Gadolinit aus Granit vom Cooglegongzinnfeld fand DAVIS die Zus. 2.

	Ta ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅	SiO ₂	TiO ₂	Ce ₂ O ₃	(La, Di) ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	SnO ₂	WO ₃	BeO
1.	68,65	15,11	—	0,40	—	—	—	0,48	Sp.	—
2.	—	—	23,33	—	2,50	18,30	33,40	—	—	12,28

	FeO	MnO	NiO	CaO	MgO	H ₂ O geb.	Glühverl. (He, H ₂ , N ₂ , CO ₂)	Summe	D.
1.	1,63	14,15	Sp.	Sp.	0,15	0,07	—	100,64	7,03
2.	10,38	—	—	—	0,69	—	0,32	101,20	4,14

(Bull. Geol. Survey of Western-Australia 23. 65—74; Ztschr. f. Krystallogr. 45. 314. 18/8. Ref. BOWMAN.) ETZOLD.

H. W. Gartrell, *Granit von Port Victor (Südaustralien)*. Große, fleischrote, halbdurchscheinende bis opake, porphyritische Krystalle von *Anorthoklas* haben bei D. 2,58 entsprechend $\text{Or}_3\text{Ab}_3\text{An}_4$ folgende Zus.:

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	Glühverl.	Summe
64,54	19,34	Sp.	Sp.	Sp.	1,24	2,89	11,84	0,58	100,43.

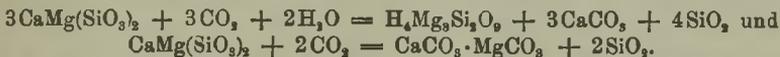
(Trans. Roy. Soc. South-Australia 27. 256–60; Ztschr. f. Krystallogr. 45. 315. 18/8. Ref. BOWMAN.) ETZOLD.

T. Wada, *Über den Naegit*. Das Mineral hat sich im Gegensatz zur früheren Analyse (Ztschr. f. Krystallogr. 43. 281; C. 1905. I. 763) als stark zirkonerdehaltig erwiesen. HAGA fand in den kugeligen, dunkelgrün oder -braunen, stark glas- bis harzglänzenden Aggregaten mit D. 4,091, Härte 7,5 und schwacher Doppelbrechung die untenstehende Zus. Nach TAKIMOTO ist das Mineral tetragonal.

ZrO ₂	ThO ₂	SiO ₂	(Nb ₂ O ₅ + Ta ₂ O ₅)	UO ₂	Y ₂ O ₃	Summe
55,30	5,01	20,58	7,69	3,03	9,12	100,73.

(Beiträge zur Mineralogie von Japan 1906. 23–25; Ztschr. f. Krystallogr. 45. 316. 18/8. Ref. BOWMAN.) ETZOLD.

L. L. Fermor, *Die Gesteine und Manganerzlagerstätten des Sausar Tahsil, Chhindwara-Distrikt, Zentralprovinzen von Indien*. Aus dem Studium der kristallinen und metamorphen Gesteine dieses Gebietes zieht Vf. folgende Schlüsse: 1. Die kristallinen Kalke sind aus gneisartigen Gesteinen durch Einw. von CO_2 u. alkalicarbonathaltigem W., besonders auf Plagioklas ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3 + 2\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$) entstanden, wobei Tonerde in Form von Alkalialuminat in Lsg. ging; 2. serpentinhaltige Kalke und Cipolline verdanken ihre Entstehung der Einw. von CO_2 -haltigem W. auf Pyroxengesteine:



(Rec. Geol. Survey of India 33. 159–220; Ztschr. f. Krystallogr. 45. 308. 18/8. Ref. BOWMAN.) ETZOLD.

A. L. Du Toit, *Diamantführende und verwandte Trichter und Spalten des östlichen Teiles von Griqualand West*. Die Trichter und Spalten sind unregelmäßig verteilt u. sowohl im Quer- wie Längsschnitt von verschiedener, oft rasch wechselnder Gestalt. Die Füllung hat meist von unten stattgefunden, die eingeschlossenen Bruchstücke haben durch die kreisende Bewegung im Schlot vielfach runde Form (Boulders) angenommen und bestehen aus älteren vulkanischen und sedimentären Gesteinen (Granit, Gneis, Pegmatit, Tremolit- u. Aktinolithschiefern u. Amphibolit, seltener auch von Gabbro, Granatcyanitfels und Glaukophangestein, dazu kommen die wichtigen überbasischen, holokrystallinen aus Olivin, Enstatit, Chromdiopsid, Granat, Glimmer und zuweilen Ilmenit aufgebauten Gesteine), daneben ist auch von oben und von den Trichterwänden aus gleicher Höhe herrührendes Material (floating reef) vorhanden. Die Temp. in den Trichtern war wohl verschieden, Zeichen von Metamorphose sind nämlich bald vorhanden, bald fehlen sie. LUZIS Verss. über die Korrosion des Diamants durch geschmolzenen Blueground beweisen keine niedere Temp., weil der Blueground nicht mehr das ursprüngliche Magma darstellt, der untersuchte Blueground wohl O enthalten könnte und endlich auch die Umkehrung des Ätzungsprozesses möglich ist. Augenscheinlich entstand der Kimberlit durch Zerschmetterung verschiedener holokrystallinischer, basischer und

überbasischer Gesteine u. Aufnahme der Bruchstücke in ein ultrabasisches Magma. Während des Anstieges wurde das Eruptivmaterial zu einer Breccie zerschmettert und nahm Nebengesteinsbruchstücke auf. Der Kimberlit unterlag später einer Umwandlung, wobei Olivin, Enstatit und Diopsid Serpentin bildeten. Hierbei entstanden Zeolithe, Pyrit, Baryt und Markasit, auch fand eine beträchtliche Ausdehnung statt (13,5%), welche die benachbarten Schiefer aufwärts bog und die Trichterwände mit Streifung versah. Bis jetzt ist Diamant bloß im Eklogit als ursprünglicher Bestandteil gefunden worden, welcher ein dem Granulit ähnliches, vollkommen metamorphosiertes Gestein sein kann. Die Trichter sind jünger als die Karroodolerite, welche dem Jura oder der Kreide angehören und die jüngste vulkanische Tätigkeit Südafrikas darstellen. (XI. Ann. Rep. Geol. Commission Cape of Good Hope 1906. 135—76; Ztschr. f. Krystallogr. 45. 309—10. 18.8. Ref. BOWMAN.) ETZOLD.

L. Maddalena, *Eine neue Nephelinbasaltader im Vicentinischen*. Die Arbeit ist mehr geologisch-mineralogischen Inhalts. Im untersuchten Gestein fanden sich *Nephelin*, *Pyroxen*, *Biotit*, *Apatit* und *Magnetit*, außerdem ein Mineral aus der Gruppe der *Sodalithmoseane*, das folgende Zus. in Prozenten zeigte: SiO_2 31,39, Al_2O_3 12,15, Fe_2O_3 5,89, FeO 6,41, MnO 0,41, CaO 16,61, MgO 9,82, Na_2O 3,48, K_2O 1,21, P_2O_5 1,40, TiO_2 1,23, CO_2 5,31, H_2O bei 110° 1,66, H_2O bei Rotglut 3,17. Das Gestein selbst ist als prätertiär zu bezeichnen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. I. 802—9. 31/6. Pavia. Mineralog. Univ. Cabinet.) ROTH-Cöthen.

Luciano Pelacani, *Chemisches Studium der Zeolithe von Montresta (Sardinien)*. Vf. hat die von MILLOSEVICH (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. I. 266; C. 1908. I. 1644) mineralogisch beschriebenen Minerale chemisch näher untersucht.

a) *Mesolith*. Die Analyse ergab in Prozenten: 42,94 SiO_2 , 25,05 Al_2O_3 , 10,87 CaO , 8,12 Na_2O , Spuren K_2O u. 13,32 H_2O , zeigte also für einen Mesolith hohen Gehalt an CaO und Na_2O , bezw. niedrigen an SiO_2 u. Al_2O_3 . Im Exsiccator über H_2SO_4 verlor der Mesolith nach 24 Stdn. 0,43, nach 48 Stdn. 0,57% H_2O , die er nach 4 Stdn. in einer mit Feuchtigkeit gesättigten Luft wieder aufnahm; bei einem Druck von 6 cm verlor der Mesolith unter denselben Bedingungen nach 24 Stdn. 0,99, nach 48 Stdn. 1,05%, während beim Erhitzen auf $100-105^\circ$ der Zeolith 0,92%, auf $125-130^\circ$ 1,4, $150-160^\circ$ 1,85, $175-180^\circ$ 2,09, $200-210^\circ$ 3,26, $250-260^\circ$ 4,84 und $350-360^\circ$ 9,03% verlor. Das bei 100° verlorene W. wurde in 20 Stdn., das bei 150° in 60, das bei 250° in 120 u. das bei 300° in 230 Stdn. wiederabsorbiert, während das bei 350° abgegebene W. nur zum Teil wieder aufgenommen wird.

b) *Chabasit*. Die Analyse ergab besonders hinsichtlich des W. etwas abweichende Zahlen gegenüber denen von RIMATORI (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 9. II. 146; C. 1900. II. 814); gefunden wurden in Prozenten: SiO_2 46,3, Al_2O_3 31,96, CaO 7,78, K_2O 2,27 u. H_2O 21,37. Im Gegensatz zum Mesolith verliert der Chabasit mit steigender Temp. immer weniger W., bei $100-110^\circ$ 6,02, $150-160^\circ$ 10,88, $200-210^\circ$ 14,96, $250-260^\circ$ 16,73, $300-310^\circ$ 17,79 und $350-360^\circ$ 18,30%. Die Wiederaufnahme des W. geschieht beim Chabasit, der bis auf 350° erhitzt, rasch und vollständig, bei Temp. bis zu 260° z. B. in 3 Stdn., auf $300-350^\circ$ erhitzt, in 48 Stdn.; ja selbst der zum Glühen erhitzte Chabasit nimmt noch etwa 5,51% W. wieder auf im Gegensatz zum Mesolith.

c) *Heulandit* enthielt in Prozenten: 57,59 SiO_2 , 15,69 Al_2O_3 , 7,62 CaO , 2,87 Na_2O , SrO und BaO Spuren u. 15,77 H_2O . Er findet sich mehr als mit a) und b) mit dem in sehr geringen Mengen vorkommenden d) *Stilbit* vergesellschaftet. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. II. 66—70. 19/7. Sassari. Allgem. chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

C Johns, *Allotrope Modifikationen der Kieselsäure und ihre Bedeutung als Bestandteile der Eruptivgesteine*. Wird reiner Quarzsand im Ofen rasch auf 1500° gebracht und 48 Stdn. lang erhitzt, so schm. er nicht, sondern wird milchweiß unter Abnahme der D. auf 2,309. Wird er $\frac{1}{2}$ Stde. auf 1800° erhitzt, so schmilzt er an der Oberfläche bis zu 7—8 mm Tiefe. 2,309 ist die durchschnittliche D. des Tridymits. Andere Verss. haben gezeigt, daß der Quarz nur unterhalb 1300° stabil ist und daß er bei 1200° (oder noch tiefer) schm. (JOLY). Der Tridymit ist stabil bis auf 1800° und schm. nur bei noch höheren Temp. Daraus schließt Vf., daß aus einem Magma unterhalb 1300° die Kieselsäure als Quarz u. oberhalb dieser Grenze als Tridymit sich ausscheidet. (Geol. Magazine 3. 118—20; Ztschr. f. Krystallogr. 45. 302. 18/8. Ref. BOWMAN.) ETZOLD.

J. Y. Buchanan, *Das Eis und seine Naturgeschichte*. Vf. berichtet zusammenfassend über die chemische Beschaffenheit, Struktur u. das physikalische Verhalten des Meeresesises, Gletscher- u. Seeesises. Namentlich der Einfluß der Beimengungen, bezw. Verunreinigungen des Eises auf dessen physikalische Konstanten wird graphisch und tabellarisch eingehend erörtert. Den Schluß bilden mehr für den Geologen bestimmte Ausführungen über die mechanische Tätigkeit des bewegten W. (Royal Institution of Great Britain 1908. 34 SS. [8/5.*] Sep. v. Vf.) ETZOLD.

B. Nasini, *Über den Ursprung der Borsäure in den Soffionen von Toskana*. Vf. hat in seiner Arbeit *I soffioni boraciferi e la industria dell' acido borico in Toscana* (Berichte des VI. Intern. Kongresses für angew. Chemie, Rom 1906) die Hypothese von E. PERRONE über die B. der Borsäure aus den im Granit vorhandenen Turmalinen durch Einw. von W. für vom chemischen Standpunkt aus durchaus glaubhaft angenommen, ohne jedoch über die Richtigkeit dieser Hypothese in geologisch-mineralogischer Hinsicht sich ein Urteil zu erlauben. Darum wendet sich Vf. auch gegen D'ACHIARDI (Atti della Soc. toscana di scienze naturali 1907. 23), der es so hinstellt, als ob Vf. die Hypothese von PERRONE hätte durch Beweise stützen wollen, während in Wirklichkeit, wie Vf. an Belegstellen zeigt, er durchaus nicht die ihm von D'ACHIARDI zugeschriebenen Gründe als Beweise gebraucht hat. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. II. 43—46. 19/7.) ROTR-Cöthen.

Analytische Chemie.

Karl Votruba, *Über die Bestimmung des kohlensauren Kalkes im Boden nach Bernard und Treitz und deren Bedeutung für die Auswahl der Unterlagsreben*. BERNARD zersetzt den lufttrockenen, unter Vermeidung von Druck zerriebenen und durch ein 0,3 mm Sieb getriebenen Boden in einem dem SCHEBLERSchen CO₂-Bestimmungsapp. ähnlichen Calcimeter. TREITZ schlämmt den mit etwas W. angeriebenen Boden wiederholt mit kleinen Mengen W. nach $\frac{1}{2}$ Min. langem Stehen ab und bestimmt in der abgeschlammten M., von der die überstehende Fl. nach $\frac{1}{2}$ Stde. abzuhebern ist, den Gehalt an CaCO₃. Vergleichende Bestst. ergaben, daß nach diesen beiden Verff. in Weinbergböden häufig ziemlich stark auseinanderliegende Werte erhalten werden. Im allgemeinen wird aber der Gehalt der Feinerde an CaCO₃ bei der Auswahl der amerikanischen Unterlage mehr in Betracht zu ziehen sein, als das im Boden in größeren Körnern vorhandene CaCO₃. Nach den bisher gemachten Beobachtungen genügt es für die Auswahl der Unterlagen nicht, den CaCO₃-Gehalt des Bodens zu erfahren, es sind auch die Feuchtigkeitsverhältnisse, die Bindigkeit und die Durchlässigkeit des Bodens, sowie die Beschaffenheit des Untergrundes zu berücksichtigen. (Allgem. Wein-Zeit. 1908. Nr. 30. 14 SS.

23/7. Klosterneuburg. Chem. Vers.-Lab. d. Lehranst. f. Wein- u. Obstbau; Sep. vom Vf.) MACH.

H. W. Cowles jr., *Darstellung von normalen Natriumhydroxydlösungen*. 50 g von gewöhnlichem C. P. NaOH in Stücken löst man in 50 ccm destilliertem W. und läßt in dicht verschlossener Flasche über Nacht stehen. Der größte Teil der Verunreinigungen ist in einer so konz. Lsg. unl. Am nächsten Tage wägt oder besser mißt man von der klaren überstehenden Lsg. die nötige Menge ab und verd. mit frisch gekochtem, destilliertem W. bis zur Marke. Theoretisch sind für einen Liter $\frac{1}{10}$ -n. NaOH 8 g oder 5,25 ccm erforderlich, doch ist es in Anbetracht der Verunreinigungen sicherer, 8,5 g oder 5,75 ccm für den Liter zu verwenden und dann gegen $\frac{1}{10}$ -n. Säure einzustellen. Eine in der angegebenen Weise hergestellte Normallsg. behält in einer automatischen Bürette, in welche die Luft durch eine KOH-Kugel eintritt, unbegrenzte Zeit ihre Stärke. 25 ccm der Lsg. werden, nachdem sie gegen Phenolphthalein neutralisiert worden sind, durch 1 Tropfen $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4 gegen Methylorange sauer, ein Zeichen, daß sie praktisch frei von Carbonaten etc. sind. Auch $Ba(OH)_2$ gibt beim Zusatz zu 25 ccm der Lsg. keinen Nd.

Den Rest der konz. NaOH-Lsg. kann man in gut verschlossener Flasche für die spätere Herst. weiterer Mengen Normallauge aufbewahren. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 1192. Juli. Hinsdale. Ill.) ALEXANDER.

Frank Browne, *Die Bestimmung von Graphit*. Beim Erhitzen von Graphit mit Eisenoxyd auf Hellrotglut verbrennt ersterer, wobei das Fe_2O_3 in den unteren Teilen des Gefäßes in Fe_3O_4 übergeht. Zur Best. von Graphit erhitzt man zunächst Eisenoxyd im geschlossenen Tiegel 2—3 Stdn. auf Hellrotglut, dann ca. 5 g dieses Oxyds ca. 1 Stde. auf Hellrotglut unter öfterem Umrühren, wägt, mischt mit ca. 0,5 g Graphit und erhitzt bei 1—2-maligem Durchrühren 1—2 Stdn. Bei diesem Verf. verbrennt der Kohlenstoff, ohne daß das Fe_2O_3 eine dauernde Veränderung erleidet. — Das Verf. eignet sich auch zur Best. der Mineralsubstanz in Kohlen, gibt aber dabei um ca. 0,5% zu hohe Werte. (Chem. News 98. 51. 31/7. Hongkong.) HÖHN.

L. Brandt, *Chemisch reines Eisenoxyd als Urtitersubstanz für die Eisenbestimmung in salzsaurer Lösung*. Als Urtitersubstanzen für Fe-Bestat. pflegt man in Eisenhüttenlaboratorien sogenannte Normalerze, $FeCl_3$, Blumendraht, $Fe-NH_4$ -Sulfat, Oxalate etc. zu verwenden, Substanzen, die teilweise an dem Übelstande leiden, daß ihr Fe-Gehalt schwer genau zu ermitteln ist, teilweise deshalb nicht befriedigen, weil je nach den angewandten Zusätzen die Resultate der Titration verschieden ausfallen. Als eine zur Titerstellung geeignete Verb. ist dagegen *Eisenoxyd* zu empfehlen, welches man leicht in folgender Weise rein darstellen kann. Man löst möglichst Co-freies Fe in HCl, behandelt heiß mit H_2S , filtriert, oxydiert mit HNO_3 , dampft zweimal mit konz. HCl ab, nimmt mit verd. HCl auf, schüttelt bei Ggw. von viel HCl wiederholt mit Ä. aus, filtriert die äth. Auszüge, verjagt den Ä., dampft das zurückbleibende $FeCl_3$ mehrere Male mit HNO_3 ab, wobei zuletzt etwas Ammoniumnitrat zugesetzt wird, zerreibt die Salzmasse im Mörser, glüht mäßig in einer Pt-Schale, vermischt mit Ammoniumcarbonat u. erhitzt zu schwacher Rotglut bis zu annähernder Gewichtskonstanz. Derart hergestelltes Fe_2O_3 ist nicht hygroscopisch und kann unter denselben Bedingungen wie die zu untersuchenden Erze titriert werden. (Chem.-Ztg. 32. 812—14. 26/8. 830—32. 29/8. 840—43. 2/9. 851—53. 5/9.) HENLE.

James A. Emery, *Ein praktisches Verfahren zum Nachweise von Rinderfett in Schweineschmalz*. Der F. der festen Glyceride des Schweineschmalzes liegt bei

63,6—64,1°, des Rinderfettes (Talg u. Preßtalg) bei 60,6°; der F. der festen Glyceride aus Gemischen beider liegt innerhalb dieser Grenzen; liegt der F. unter 63,4°, so ist Ggw. von Rinderfett möglich, bei 63° und darunter, so ist eine Verfälschung mit Rinderfett mit Sicherheit anzunehmen.

Zur *Darst. der festen Glyceride* und zur *Best. ihres F.* genügte das Verf. von LEYS (Journ. Pharm. et Chim. [6] 26. 289; C. 1907. II. 1760) nicht. Vf. benutzt folgendes Verf.: 5 g des filtrierten Fettes werden in einem verschließbaren Meßzylinder von 25 ccm Inhalt, 150—175 mm Höhe und etwa 18 mm lichtem Durchmesser, mit 25 ccm Ä. gelöst und 18 Stdn. bei 15—20° stehen gelassen. Dann wird die Lsg. von dem am Boden als feste Masse abgeschiedenen kristallisierten Glyceriden abgegossen und zweimal mit je 5 ccm k. Ä. vorsichtig nachgespült. Mit weiteren 5 ccm k. Ä. werden die Krystalle auf ein Filter gebracht u. je nach ihrer Menge mit 10—15 ccm k. Ä. gewaschen. Die lufttrockenen Krystalle werden dann zerrieben und ihr F. bestimmt. Hierzu benutzt Vf. ein mit W. gefülltes Reagensglas von etwa 150 mm Länge und 25 mm Durchmesser, in welches das Thermometer mit dem Schmelzpunktbestimmungsröhrchen (etwa 1 mm lichter Durchmesser) eingesenkt wird. Das Reagensglas selbst wird in ein mit W. gefülltes Becherglas eingesetzt. In beiden Gefäßen soll das W. gleich hoch stehen. Das äußere W. wird schnell auf 55° erhitzt und darauf erhalten, bis das Thermometer im Reagensglase 50—55° zeigt; dann wird das äußere W. schnell weiter auf 67° erhitzt, und der Brenner entfernt. Als F. gilt derjenige Punkt, bei dem die Substanz vollkommen klar geworden ist. Bei einer Versuchsreihe wurde erhalten: Schweineschmalz F. 63,8°; Schmalz + 1% Talg F. 63,4°; Schmalz + 5% Talg F. 62,5°; Schmalz + 10% Talg F. 61,5°; Talg F. 60,6°. — Ein Zusatz von Schmalzstearin zu Schweineschmalz hat keinen wesentlichen Einfluß auf den F., ein Zusatz von Baumwollsaatöl in mäßiger Menge hindert das Auskristallisieren der Glyceride nicht. (Landwirtschaftsministerium d. Vereinigten Staaten v. Nordamerika. Abt. f. Viehverwertung. Rundschreiben 132. 23/5. Sep. v. Vf. 25/8. 8 Seiten.) RÜHLE.

H. Astruc und J. Mahoux, *Untersuchungen über die natürliche freie und die zugesetzte Weinsäure in den natürlichen Weinen*. Vf. kritisieren den Ministerialerlaß vom 18. Januar 1907 über die *Bestimmung der freien Weinsäure* und kommen dabei zu nachstehenden Schlußfolgerungen. Die offiziellen Methoden zur Best. der Gesamtweinsäure und des Gesamtkalis in den Weinen liefern ziemlich stark fehlerhafte Werte. Die Verdampfungsmethoden von PASTEUR, REBOUL, MAGNIER DE LA SOURCE etc. sind den offiziellen Verff. überlegen, besonders in bezug auf die Best. der Gesamtweinsäure. Vf. empfehlen, bei derartigen Unterss. die Best. des Kalis ganz beiseite zu lassen und die freie Weinsäure nach dem Überschuß an Ditartrat zu berechnen, der sich bei einer Best. nach der Verdampfsmethode in Ggw. von KBr ergibt. Die Ansicht, daß die natürlichen Weine aus reifen Trauben notwendigerweise niemals freie Weinsäure enthalten können, ist unzutreffend. Es ist unmöglich, die natürliche freie Weinsäure von der absichtlich zugesetzten Weinsäure zu unterscheiden, solange der Wein trinkbar ist, und der Zusatz das allgemeine Analysenbild nicht stört. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 840—45. 20/7.; Ann. Chim. analyt. appl. 13. 307—15. 15/8.) DÜSTERBEHN.

Albert Reichard, *Stärke- und Extraktgehalt der Gerste in ihren Beziehungen zum Malzextrakt*. Vf. teilt vergleichende Extraktbestimmungsmethoden. Stärke- u. Malzextraktbestimmungsmethoden mit, aus denen sich ergibt, daß die Mittelzahlen der Extraktbestimmungsmethoden sich den entsprechenden Malzextrakten sehr nähern, während die Methode GRAF etwas höhere Zahlen gibt. Die Übereinstimmungen der GRAF'schen Methode mit den Malzextrakten waren weniger zuverlässig.

Auch die *Stärkegehalte* der Gersten konnten bessere Anhaltspunkte für den zu erwartenden Malzextrakt geben, als die Gerstenextraktbest. nach GRAF. Einzelheiten und Tabellen sind im Original einzusehen. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 31. 345—48. 31/7. 357—60. 7/8. München. Betriebslab. d. Spatenbrauerei.) BRAHM.

A. Bonchère, *Über die Bestimmung des Ammoniaks im Harn*. Prioritätsanspruch gegenüber H. MALFATTI (Ztschr. f. anal. Ch. 47. 273; C. 1908. I. 2114). Vgl. hierzu die Mitteilungen des Vfs. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 25. 611; C. 1907. II. 1115 u. Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 900; C. 1907. II. 1710). (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 840. 20/7.) DÜSTERBEHN.

P. Guigues, *Analyse der Scammoniumharze*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 872—78. 5/8. — C. 1907. I. 309.) DÜSTERBEHN.

Hugo Kühl, *Die Untersuchung des Sputums auf Tuberkelbazillen*. Vf. bespricht eingehend die technische Ausführung der Sputumunters. auf Tuberkelbazillen, insbesondere unterzieht er die gebräuchlichen Färbemethoden einer kritischen Betrachtung und führt als bestes Verf. für Ausstrichpräparate eine Methode mittels siedend h. Anilinwasser-Fuchsin oder Carbol-Fuchsin nach ZIEHL-NEELSEN an, wobei durch 2—5 Sekunden langes Eintauchen in 5%ig. H_2SO_4 oder 20%ig. HNO_3 und nachheriges Abspülen mit 70%ig. A. entfärbt wird. Die Nachfärbung wird mit alkoh. Methylenblausg. vorgenommen, die Tuberkelbazillen erscheinen dann u. Mk. als rote, schmale Stäbchen auf blauem Grund. (Pharmaz. Ztg. 53. 645. 15/8.) HEIDUSCHKA.

N. Gaidukov, *Ultramikroskopische und mikrospektralphotometrische Untersuchungen der Spinnfasern*. Es werden die strukturellen Eigenschaften der Seidenfaser, von unbearbeiteter und gebleichter Baumwolle, der Jute, des russischen u. italienischen Flachses, von mit Indigo geküpfem Leinengewebe, von polnischem Reinhanf, von Ramie in verschiedenen Stadien der Herst., von Schafwolle u. von Kunstseide beschrieben, wie sie zur Geltung kommen, wenn man die genannten Fasern mit Hilfe des SIEDENTOPFSchen Ultramikroskops untersucht. Wie schon früher (Ztschr. f. angew. Ch. 21. 393; C. 1908. I. 1217) angegeben wurde, kann man mittels des Ultramikroskopes die Eigenschaften verschiedener Spinnfasern prüfen und die Ursachen dieser Eigenschaften erklären. Fasern, welche die größte Festigkeit u. die besten mechanischen und optischen Eigenschaften besitzen, geben ultramikroskopisch die regelmäßigsten Abbildungen; dieselben bestehen meistens aus parallelen, leuchtenden Reihen, die sich auf dunklem Grunde befinden und in hellere Knoten u. dunklere Zwischenräume geteilt sind. — Anschließend werden eine Reihe von Zahlen mitgeteilt, welche erhalten wurden bei der spektrophotometrischen Unters. einer wss., 0,01%ig. Lsg. von Methylviolett 1 B und von Kunstseidefasern, die mit diesem Farbstoff schwach und stark gefärbt waren. (Ztschr. f. Farbenindustrie 7. 251—54. 1/8. 267—72. 15/8.) HENLE.

Technische Chemie.

Oscar Guttmann, *Einige moderne chemische Anlagen*. Kurze Beschreibung von modernen Bleikammern, Glover- u. Gay-Lussactürmen, Ventilatoren, Salpetersäure- und Holzdestillationsanlagen. (Journ. Soc. Chem. Ind. 27. 667—69. 15/7. [1/6.]) HÖHN.

Rudolf Mewes, *Luftverflüssigungs- und Sauerstoff-Stickstoff-Gewinnungsverfahren*.

(Vgl. DRP. 179782; C. 1907. I. 1470) Schilderung der besonderen Ausführungsformen und Änderungen früher angegebener Verf. u. neuer patentierter Methoden, über welche unter den Patenten des C. jeweils referiert worden ist. Es werden auch Verf. zur Abscheidung des H und CO aus dem Wassergase berücksichtigt. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde 3. 382—88. 15/8.) BLOCH.

Mauricheau-Beaupré, *Über ein neues Verfahren zur Darstellung von reinem Wasserstoff*. Das Verf. besteht darin, Aluminiumfeilspänen eine geringe Menge von HgCl_2 und KCN zuzusetzen und das an trockener Luft unbegrenzt haltbare Pulver, D. 1,42, durch W. bei gewöhnlicher Temp. zu zers. 1 kg dieses vom Vf. *Hydrogenit* genannten Pulvers entwickelt bei 15° und 760 mm Druck etwa 1300 l H. Man behandelt das Pulver in einem Gasentwicklungsapp. pro kg mit etwa 1 l W. und reguliert die Reaktionstemp. derart durch weiteren Wasserzusatz, daß sie 80° nicht übersteigt. Die Rk.: $\text{Al} + 6\text{H}_2\text{O} = \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{H}_2$, entwickelt 184,6 Cal., die Zers. des W. durch 1 kg Hydrogenit etwa 3300 Cal. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 310—11. [3/8.*]) DÜSTERBEHN.

Konrad W. Jurisch, *Salpeter aus Ammoniak*. Zusammenfassende Schilderung der in der Technik zur Lösung dieser Frage gemachten Anstrengungen. Im Vordergrund steht das OSTWALDSche Verf., welches der Vf. ausführlicher beschreibt, und mit welchem bereits Verss. im Großbetriebe durchgeführt werden. (Chem.-Ztg. 32. 791—92. 19/8.) BLOCH.

G. Weigelin, *Inoxydation des Eisens*. Durch das Inoxydationsverf. erhalten Eisengegenstände eine metallisch haftenden Überzug von Eisenoxyduloxyd (Magnet-eisen), Fe_3O_4 , der das Rosten des Eisenstückes verhindert. Vf. stellt fest, daß der Überzug haltbar und in richtiger Zus. während der ganzen Glühperiode und nicht über das Oxyd entsteht. Die Luftzuleitung muß immer so geregelt werden, daß es eher an Luft fehlt, als daß Luftüberschuß auftritt. Daß die Inoxydation nicht gehalten hat, was man sich von ihr versprochen hat, liegt daran, daß Messungen der Temp., des Zuges und der Zus. der Gase nicht stattgehabt haben. Am Schluß behandelt Vf. den Ausbau und den Betrieb seines Ofens. (Stahl u. Eisen 28. 957—60 u. 1022—28. 1/7. u. 15/7.) MEUSSER.

Carl G. Schwalbe, *Zur Chemie der Sulfitzellstoffbleiche*. 3. *Alkalisches und saures Bleichen*. (Vgl. S. 454.) Das Reduktionsvermögen eines unter Säurezusatz gebleichten Stoffes ist wesentlich höher als das eines alkal. gebleichten Stoffes, so daß anscheinend die Beschleunigung des Bleichvorganges durch Säurezusatz auf Kosten der Stoffqualität erreicht wird.

4. *Einfluß des Salzgehalts auf Bleichgeschwindigkeit*. Bei Chlorkalklsgg. ist der Salzgehalt belanglos. Bei Natriumhypochloritlsg. (7% Stoffkonzentration) wird dagegen der Bleichprozeß durch einen, der elektrolytischen Bleichflüssigkeit entsprechenden Kochsalzgehalt verlangsamt. (Ztschr. f. angew. Ch. 21. 1842—44. 28/8. [4/7.] Darmstadt.) HÖHN.

Frédéric Reverdin, *Farbstoffe*. Übersicht über die neuen Farbstoffe mit besonderer Berücksichtigung ihrer Anwendung in der Färberei. (Moniteur scient. [4] 22. II. 588—99. Sept.) BUSCH.

Hermann Matthes und Arno Koehler, *Über Haarfärbemittel*. 1. SCHAUBS Chicago Hair Dye ist eine Mischung von Pyrogallussäurelsg. mit einer salzsauren Lsg. von Fe- und Cu-Salzen. — 2. C. D. WUNDEBLICHS-Nürnberg Haarfärbe-

mittel besteht aus 20 cem einer parfümierten, alkoh. Pyrogallussäurelg. und 20 cem einer 10%ig. ammoniakalischen Silbernitratlg. — 3. Reform-Haarfarbe von M. WALTSGOTT Nachf., Halle a. S., besteht aus 20 cem einer Lsg. von Pyrogallussäure mit Eisensalzen. — 4. Fluide impérial de JEAN RABOT à Paris besteht aus 25 cem einer Lsg. von Natriumthiosulfat und Resorcin und 25 cem einer ca. 9%ig., stark ammoniakalischen Silbernitratlg. — 5. Nuancin von W. SEGER in Steglitz enthält je 60 cem einer alkoh. Natriumthiosulfatlg. und einer 3%ig., schwach ammoniakalischen Silbernitratlg. — 6. W. SEEGER'S Haarfarbe Nr. 4 enthält 20 cem einer stark zers. Pyrogallussäurelg. mit etwas FeCl_3 u. 12 cem einer ammoniakalischen, ca. 14%ig. Silbernitratlg. — 7. W. SEEGER'S verbesserte Haarfarbe Nr. 3b besteht aus 25 cem einer W., A., Ä., Pyrogallussäure, HCl und Fe, möglicherweise auch eine Zuckerart oder ein Pflanzenextrakt enthaltenden Fl. — 8. HERMANN JANKE'S weltberühmter Haarfarbe-Wiederhersteller besteht aus 190 cem einer parfümierten, Glycerin und A. enthaltenden, 0,65%ig., ammoniakalischen Silbernitratlg. und 5 cem einer alkoh. Pyrogallussäurelg. mit einigen Tropfen Öl. — 9. Amerikanische Haarfarbe von A. Zwerner, Hannover, enthält je 25 cem einer verd.alkoh. Pyrogallussäurelg. und einer stark ammoniakalischen, 1,7%ig. Silbernitratlg. (Pharmaz. Ztg. 53. 600—1. 29/7. Jena. Inst. f. Pharm. u. Nahrungsmittelchemie d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Ludwig Paul, *Verbesserte Darstellungsmethode des durch Verschmelzen von salzsaurem Salz der Meldolabase mittels Resorcin entstehenden Farbstoffs*. Das Fluorazon aus Meldolabase und Resorcin ist in der Bakteriologie verwendbar. Vf. gibt eine ausführliche Vorschrift zur Darst. (Erhitzen von 2,6 g Meldolabase, 1,4 g Anilinsalz und 1,5 g Resorcin in 20—25 cem Glycerin) und Reinigung. (Ztschr. f. angew. Ch. 21. 1844—45. 28/8. [25/5.] Straßburg.) HÖHN.

Patente.

Kl. 12o. Nr. 201231 vom 12/8. 1905. [9/9. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 194040 vom 1/7. 1905; vgl. C. 1908. I. 1221.)

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Arylthioglykolsäuren*. Die Abänderung des durch Patent 194040 geschützten Verf. zur Darst. von Arylthioglykolsäuren besteht darin, daß man die Zers. der Einwirkungsprodd. der Diazoniumsalze auf Thioglykolsäure unter Zusatz von Kupferpulver bei mäßiger Temp. vornimmt. Werden Einwirkungsprodd. der Diazoverbb. auf Thioglykolsäure auf höhere Temperaturen, z. B. nahe dem Kochpunkt des W., erhitzt, so entstehen auch in gewissen Mengen die den angewandten Diazoniumsalzen entsprechenden Phenole; wird aber die Zers. bei einer Temp. von 20—40° in Ggw. von Kupferpulver vorgenommen, so erhält man ausschließlich die Arylthioglykolsäuren. Die Patentschrift enthält ein ausführliches Beispiel für die Darst. von *Phenylthioglykol-o-carbonsäure*.

Kl. 12o. Nr. 201232 vom 4/10. 1905. [9/9. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 194040 vom 1/7. 1905; früheres Zus.-Pat. 201231; s. vorst.)

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Arylthioglykolsäuren*. Es wurde weiter gefunden, daß es zur Vermeidung von Nebenrkk. bei der Zers. der Einwirkungsprodd. der Diazoniumsalze auf die Thioglykolsäure vorteilhaft ist, die Zers. in alkal. Lsg. auszuführen. Es ist für diese Neuerung

des Verf. einerlei, ob die Einwirkungsprodd. durch Kombination der Diazoniumsalze mit der Thio glykolsäure in neutraler, schwach saurer oder alkal. Lsg. dargestellt werden. In den beiden ersten Fällen muß nach erfolgter Kombination das Einwirkungsprod. alkal. gemacht werden. Das in der Patentschrift enthaltene ausführliche Beispiel bezieht sich auf die Darst. von *Phenylthio glykol-o-carbonsäure*.

Kl. 12^a. Nr. 201705 vom 28/9. 1905. [9/9. 1908].

Johan Hjalmar Lidholm, Alby, Schweden, *Verfahren zur Darstellung von Di- und Tetrachloracetylen aus Acetylen und Chlor unter Anwendung eines indifferenten Verdünnungsmittels*. Das Verfahren zur Darst. von Di- und Tetrachloracetylen aus Acetylen u. Chlor unter Anwendung eines indifferenten Verdünnungsmittels ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Rk. durch Belichten mit Radium- oder Röntgenstrahlen oder mit anderen künstlich erzeugten, chemisch wirksamen Strahlen bewirkt, zu dem Zwecke, die kontinuierliche Herstellung der Chlorverbb. aus unreinen Gasen zu ermöglichen. Für jede konstante Lichtquelle kann man eine Mischung von Acetylen und Chlor mit einem gegen Chlor und Acetylen indifferenten Gase, z. B. Kohlensäure, herausfinden, die nicht explodiert. Bei einer in dieser Weise bewirkten Chlorierung entstehen je nach dem Mengenverhältnis von Chlor und Acetylen in der Gasmischung *s-Tetrachloräthan (Tetrachloracetylen)*, *s-Dichloräthylen (Dichloracetylen)* und kleine Mengen anderer Additions- und Substitutionsprodd. Wird Chlor im Überschuß verwendet, so werden Tetrachloräthan und kleinere Mengen Dichloräthylen gebildet, wogegen die relative Menge des letzteren Körpers zunimmt, wenn die Chlormenge abnimmt.

Kl. 21^b. Nr. 201424 vom 23/3. 1906. [10/9. 1908].

Nya Akkumulator Aktiebolaget Jungner, Stockholm, *Verfahren zur Herstellung elektrolytisch wirksamer, kittartiger Massen für elektrische Sammler mit unveränderlichem, alkalischem Elektrolyten*. Das Verf. bezweckt, die Haltbarkeit und Wirksamkeit der im besonderen aus Eisen- u. Nickelhydrat bestehenden wirksamen Massen für elektrische Sammler mit unveränderlichem, alkal. Elektrolyten dadurch möglichst zu erhöhen, daß den Teilchen des Hydrats ein gegenseitiger molekularer Zusammenhalt erteilt wird, und zwar indem dasselbe in Form einer kittartigen Substanz, z. B. dadurch hergestellt wird, daß metallisches Eisen zu einem Eisenhydrat durch Einw. von Luftsauerstoff in Ggw. eines geeigneten Elektrolyten in zweckmäßiger Weise oxydiert wird (rostet). Mittels auf diese Weise hergestellter *kittartiger Hydrate des Nickels und Eisens* werden sodann Späne oder Körner dieser Metalle zu einem leitenden Skelett zusammengebunden, welches zwischen sich und in seinen Poren die wirksame Substanz, auch aus kittartigem Hydrat bestehend, einschließt. Zu dem Zweck werden Späne oder Mehl aus Eisen, bezw. Nickel, ev. mit Schwefel vermischt, in eine perforierte Metallhülse getan u. mit einem Elektrolyten, der bei Ggw. von Sauerstoff die Oxydation der Metalle zu deren Hydraten bewirken kann, z. B. einer *Ammoniumsalslösung*, ev. mit einem oxydierenden Elektrolyten, z. B. Salpetersäure, versetzt, angefeuchtet u. dann der Oxydation durch die atmosphärische Luft ausgesetzt. Um die Oxydation zu beschleunigen u. die Festigkeit der zu bildenden Hydratmasse zu vermehren, können die Späne oder das Mehl vor der Oxydation mit einem geeigneten elektronegativen Metall (z. B. Kupferamalgame) vermischt oder überzogen werden. Wird der *Rostkitt* nicht in einer umgebenden perforierten Metallhülse, sondern auf einem Drahtnetz od. dgl. erzeugt, so wird er, um seinen Zusammenhang zu wahren, in ein in Alkali beständiges, fl. Bindemittel, z. B. eine Lsg. von Kautschuk in CS₂, von Kollodium in Ä., einer Viscoselg. oder eine Schellacklg. eingetränkt.

Kl. 21b. Nr. 201709 vom 31/5. 1907. [12/9. 1908].

Carl Schwarzwälder und Ernst Hummel, Berlin, *Galvanisches Zink-Kohle-Element*. Um ein Zink-Kohle-Element mit möglichst verringerter Oberfläche der Zinkelektroden zu erhalten, werden diese nun aus Streifen derart hergestellt, daß genügend breite Gasdurchlaßöffnungen zwischen den Streifen frei bleiben, u. daß nur die Kanten der Zinkstreifen der Kohle parallel gegenüberstehen, während alle anderen Teile mit einem Isoliermittel überzogen sind. Die einfachste Ausführungsform besteht darin, daß ein Zinkstreifen wiederholt hin- und hergebogen und mit seinen Kanten frei und parallel der Kohlenelektrode gegenüber gestellt ist. Auf diese Weise wird die Zerstörung des Zinks durch den Elektrolyten bei Stromentnahme auf ein Maß zurückgeführt, welches sich gegenüber den bisherigen Anordnungen dem theoretischen Wert dieses Verbrauches pro Ampère nähert.

Kl. 21b. Nr. 201750 vom 1/8. 1907. [10/9. 1908].

Wilhelm Heym, Berlin, *Verfahren zur Herstellung luftbeständiger Metallschwammplatten für elektrische Sammler*. Die negativen Polelektroden, welche aus schwammförmigem Blei, Zink, Eisen etc. bestehen, verlieren, wenn sie nach der Ladung aus dem Elektrolyten genommen werden, den der Ladung entsprechenden Zustand fast vollständig, indem sie sich oxydieren. Dies wird nun dadurch verhindert, daß den Elektroden nach Auslaugung des event. vorher neutralisierten Formierelektrolyten das anhaftende und eingesogene W. unter Luftabschluß entzogen wird; dies geschieht zweckmäßig durch Trocknen im Vakuum oder in indifferenten Gasen oder Dämpfen oder aber durch Eintauchen in A. oder eine ähnliche, mit W. mischbare und bei niedriger Temp. verdampfende Fl. und darauf folgendes Trocknen an der Luft, wobei keine Oxydation eintritt.

Kl. 21h. Nr. 201222 vom 16/10. 1904. [10/9. 1908].

(Der diesem Pat. zugrunde liegenden Patentanmeldung ist die Priorität der franz. Patentanmeldung vom 5/11. 1903 gewährt.)

Rudolf Schnabel, Dresden-Striesen, *Verfahren zur Erzeugung hoher Temperaturen durch gemeinsame Anwendung chemischer und elektrischer Energie*. Bei diesem Verf. zur Erzeugung hoher Temperaturen werden brennende Gase durch den elektrischen Strom überhitzt, u. zwar wird die chemische Energie bis zum Temperaturmaximum in Anspruch genommen u. nur insoweit durch elektrische Energie ergänzt, als zur Erreichung höherer, die Verbrennungsenergie der Gase übersteigender Temperaturen erforderlich ist. Zu dem Zweck bringt man ein Gasgemisch zur Verbrennung und treibt die gebildete Flamme im Augenblick des Entstehens unter Druck durch eine elektrisch erhitze Zone, so daß der bei der Gasverbrennung erzeugten chemischen Energie elektrische Energie hinzu addiert wird, was durch innige Berührung der verbrennenden Gase mit einer durch den elektrischen Strom hoch erhitzten porösen M., welche einem von zwei zylindrischen Elektroden gebildeten Ringraum ausfüllt, bewirkt wird. Es bildet sich hierbei eine überhitzte Flamme, deren Temperatur annähernd derjenigen der elektrisch erhitzten Zone entspricht. Eine noch höhere Erhitzung der bereits überhitzten Flamme kann noch dadurch erzielt werden, daß man durch dieselbe einen entsprechend starken elektrischen Strom leitet, der die Temperatur der erhitzten Gase noch bedeutend steigert. Es wird hierbei indessen keine Lichtbogenwirkung erzielt, vielmehr bewirkt lediglich der Widerstand, den die erhitzten Gase dem Durchgange des Stromes entgegensetzen, die Steigerung der Temperatur. Es ist deshalb auch zu vermeiden, daß zwischen den stromzuleitenden Elektroden ein aus abgerissenen Teilchen der Elektroden gebildeter Lichtbogen übergeht, da, abgesehen von den damit verbundenen Unzuträglichkeiten, wie rasche Zerstörung der stromzuführenden Teile, unregel-

mäßiger Verlauf des Prozesses, Beeinträchtigung des ökonomischen Effekts, es dann ganz unmöglich wäre, eine gleichmäßige Steigerung der Temperatur herbeizuführen. Um das Übergeben von Lichtbogen zu vermeiden, ist es ganz besonders bei Anwendung starker Ströme erforderlich, die Stromrichtung der Flammenströmung entgegen zusetzen, weil der sich eventuell trotzdem zwischen den Elektroden bildende Lichtbogen den Strom von der Flamme ableitet.

Kl. 21a. Nr. 201567 vom 3/7. 1907. [10/9. 1908].

(Der diesem Patent zugrunde liegenden Patentanmeldung ist die Priorität der amerikanischen Patentanmeldung vom 2/7. 1906 gewährt.)

Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft, Berlin, Verfahren und Vorrichtung zum Erhitzen von hitzebeständigen Metallen, wie Wolfram oder anderen Stoffen. Das Wesen dieses Verf., bei welchem die Erhitzung hitzebeständiger Stoffe durch einen Lichtbogen im Vakuum erfolgt, besteht darin, daß als Lichtbogen der *Quecksilberdampflichtbogen* verwendet wird, für welchen der zu schmelzende oder sonstwie zu behandelnde Stoff die Anode bildet. Die durch Quecksilberlichtbogen hervorgerufene Erhitzung wird hierbei auf die Elektrode konzentriert, wodurch es bei genügender Stromstärke sehr bald gelingt, die hitzebeständigen Stoffe zum Sintern oder selbst zum Schmelzen zu bringen. Die in der Patentschr. gezeichneten zwei Vakuumöfen sind besonders zum *Schmelzen von Wolfram* bestimmt; bei denselben ist die Anode derart von Quecksilber, bezw. Amalgam oder einer anderen bei der Ofentemperatur verdampfenden Legierung umgeben, daß die Anode anfänglich nahezu ganz bedeckt ist und erst allmählich freigelegt wird; hierdurch wird die erhitzende Wrkg. des Lichtbogens auf dieses Ende konzentriert, welches dadurch rasch zum Schmelzen gebracht wird. Wenn das Ende der Anode geschmolzen ist, kann man aus dem Anodenraum allmählich Quecksilber ablassen, wodurch bewirkt wird, daß die erhitzte Zone allmählich abwärts wandert. Die Kathode ist bei Anwendung besonders starker Ströme in einem besonderen, im Inneren des Vakuumofens entfernt von dessen Wänden angeordneten, zweckmäßig aus Quarz, Tonerde oder einem anderen nichtleitenden, hitzebeständigen Stoffe bestehenden Napf enthalten, wodurch verhindert wird, daß der Lichtbogen die aus Glas bestehenden Wände des Ofens berührt, so daß ein Bersten der Glaswände nicht zu befürchten ist.

Kl. 48a. Nr. 201663 vom 6/8. 1907. [12/9. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 183972 vom 3/2. 1905; vgl. C. 1907. II. 1042.)

Alexander Claßen, Aachen, Verfahren zur Erzeugung von glänzenden Metallüberzügen auf anderen Metallen auf galvanischem Wege. Um mit dem Verf. des Hauptpat., Metallndd. von rein schwarzer oder tiefblauer Farbe, im besonderen von Nickel, zu erzeugen, um z. B. Gewehrteile mit einem dunklen, matten Überzug zu versehen, werden die zu überziehenden Gegenstände zunächst poliert, dann wieder entweder durch Eintauchen in ein Säurebad oder mittels des Sandstrahlgebläses mattiert und sodann als Kathoden der Elektrolyse in einem gemäß dem Hauptpat. hergestellten Bade zunächst bei normaler, also z. B. bei der Erzeugung von weißen, glänzenden Nickelüberzügen üblichen Spannung und danach bei sehr schwacher Spannung unterworfen.

Kl. 48a. Nr. 201664 vom 20/8. 1907. [12/9. 1908].

Max Baum, Hanau a/M., Verfahren zur Herstellung von Platinüberzügen auf schwer schmelzbaren Uedelmetallen, wie Eisen, Nickel, Kobalt oder deren Legierungen. Um auch bei höheren Temperaturen sich nicht oxydierende *Platinüberzüge auf Eisen, Nickel, Kobalt etc.* zu erhalten, schlägt man nach diesem Verf. zunächst eine *Legierung von Platin mit einem der Grundmetalle* elektrolytisch nieder (wegen der Zus.

des z. B. *Platinnickel* erzeugenden Bades s. die Patentschrift), glüht den Nd. bei hoher Temp. (etwa 1000°) in reduzierender Atmosphäre (z. B. im Wasserstoffstrom) und bringt darauf mehrmalige elektrolytische Ndd. von reinem Platin unter jedesmaligem Glühen bei hoher Temperatur im Reduktionsmittel auf.

Kl. 48a. Nr. 201665 vom 2/10. 1907. [12/9. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 201664 vom 20/8. 1907; vgl. vorstehend.)

Max Baum, Hanau a/M., *Verfahren zur Herstellung von Platinüberzügen auf schwer schmelzbaren Unedelmetallen, wie Eisen, Nickel, Kobalt oder Legierungen dieser Metalle*. Das Verf. des Hauptpat. läßt sich mit gleichem Erfolge nun auch in der Weise ausführen, daß man auf dem Grundmetall zuerst elektrolytisch Nickel oder Kobalt u. hierauf Platin niederschlägt, den Gegenstand sodann in einer reduzierenden Gasatmosphäre, z. B. in Wasserstoff, erhitzt und dann weitere elektrolytische Platinüberzüge unter jedesmaligem, nachfolgendem Erhitzen in reduzierendem Gase aufbringt.

Kl. 48a. Nr. 201666 vom 18/10. 1907. [12/9. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 201664 vom 20/8. 1907; vgl. vorstehend.)

Max Baum, Hanau a/M., *Verfahren zur Herstellung von Platinüberzügen auf schwer schmelzbaren Unedelmetallen*. Das Verf. des Hauptpat. läßt sich nun auch in der Weise ausführen, daß man statt des einmaligen Niederschlagens einer Legierung des Platins mit einem der Grundedelmetalle solche Legierungen mit stufenweise steigendem Gehalt an Platinmetall und abnehmendem Gehalt an Grundmetall und alsdann erst mehrfache Ndd. von reinem Platinmetall elektrolytisch aufbringt unter jedesmaligem Glühen in einer reduzierenden Atmosphäre, wie Wasserstoff.

Kl. 55b. Nr. 201259 vom 5/1. 1907. [8/9. 1908].

Oscar Dietrich, Weißenfels a. S., *Verfahren, die Entstehung der bei der Natronzellstofffabrikation auftretenden üblen Gerüche zu verhüten*. Die genannten üblen Riechstoffe entstehen aus den Eiweißstoffen der pflanzlichen Rohmaterialien unter der Einw. von Alkalien zufolge Oxydation und Schwefelung; das neue Verf. sucht nun die B. dieser Stoffe dadurch zu verhüten, daß bei allen Vorgängen der Fabrikation die Ggw. von Luftsauerstoff vermieden wird, und zwar dadurch, daß in die Fabrikationsapparate *Kohlensäure* oder *Stickstoff* eingeleitet wird.

Kl. 57b. Nr. 201588 vom 11/2. 1906. [8/9. 1908].

Neue photographische Gesellschaft, Akt.-Ges., Steglitz b. Berlin, *Verfahren zum Tönen von Bildern aus höheren Oxyden des Mangans mit organischen Substanzen, die bei der Oxydation farbige Körper zu liefern vermögen*. Bei dem Tönen von Bildern aus höheren Oxyden des Mangans (*Katotypie*) mit organischen Substanzen, die bei der Oxydation farbige Körper liefern, haben bereits die Gebr. LUMIÈRE die Intensität der Färbung dadurch variiert, daß sie den zur Färbung verwendeten Körpern (z. B. Anilin) Salzsäure zusetzten; in viel höherem Maße lassen sich nun die Farbtöne variieren, wenn man an Stelle der Salzsäure oder anderer anorganischer SS. organische Säuren (*Essigsäure*, *Weinsäure*) gegebenenfalls unter Zusatz von gelatinehärtenden Substanzen, wie Chromalaun, und Aussalzmitteln, wie Chlorammonium oder Chlornatrium, um das Abschwimmen des Farbstoffs zu verhindern, verwendet. Eine weitere Variierung der Farbtöne kann auch noch dadurch erzielt werden, daß dem Tonungsbade außer den organischen Farbstoffbildern und den organischen SS. noch Salze der betreffenden oder einer schwächeren S. zugesetzt werden, wodurch die Konzentration der Wasserstoffionen

wesentlich verändert wird; zu gleichem Zweck können auch Gemische von solchen Salzen, welche oxydierend wirken, dem Tönungsbade zugesetzt werden. Eine weitere Farbenveränderung der getonten Bilder kann auch noch durch eine Nachbehandlung der erhaltenen Bilder mit Ammoniak oder mit diesem und Oxydationsmitteln erzielt werden.

Bibliographie.

- Abhandlungen** aus dem Institut von **E. Beckmann**, Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Leipzig. Band I (Sept. 1905—Dez. 1906). Leipzig 1908. gr. 8. 196 SS. Mark 5.
- Andés, L. E.**, Cocosbutter u. andere Kunstspeisefette. Wien 1908. 8. mit 37 Figuren. Mark 4.
- Celluloid und seine Verarbeitung. Wien 1908. 8. mit 69 Figuren. Mark 6.
- Beard, J. T.**, Mine Gases and Explosions. New-York 1908. 8. cloth. Mark 13,50.
- Benrath, A.**, Versuch einer Bewertung chemischer Theorien. Heidelberg 1908. 8. 63 SS. Mark 1,20.
- Beringer, C.**, and **J. J.**, Textbook of Assaying. 11. edition. London 1908. 8. 472 pg. cloth. Mark 10,80.
- Blanchard, A. A.**, Synthetic Inorganic Chemistry, arranged for First-year College Students. New-York 1908. 12. 97 pg. cloth. Mark 5.
- Brode, J.**, Physikalische Chemie. Hannover 1908. kl. 8. Mark 2,20.
- Caro, N.**, Die Stickstofffrage in Deutschland. 2. Auflage. Berlin 1908. 8. 64 SS. mit 62 Figuren. Mark 1,80.
- Classen, A.**, Quantitative Analyse durch Elektrolyse. 5., neubearbeitete Auflage, unter Mitwirkung von **B. Cloeren**. Berlin 1908. 8. XII und 336 SS. mit 2 Tafeln und 54 Figuren. Leinenband. Mark 10.
- Desinfektion**. Intern. Monatschrift. Herausgeber: **FLÜGGE, GAFFKY** u. a. Schriftleiter: **Lentz** u. **Lockemann**. Berlin. 8. — Jahrgang I: 1908—1909 (12 Hefte). Mark 10.
- Dierbach, B.**, Der Betriebschemiker. Hilfsbuch für die Praxis des chemischen Fabrikbetriebes. 2., verbesserte Auflage. Berlin 1908. gr. 8. XII u. 340 SS. mit 117 Figuren. Leinenband. Mark 8.
- Dittrich, M.**, Chemisches Praktikum für Studierende der Naturwissenschaften. (3 Teile.) II: Quantitative Analyse. Heidelberg 1908. 8. 164 SS. mit 20 Figuren. Leinenband. Mark 4.
I: Qualitative Analyse. 1906. 224 SS. mit 11 Fig. Leinenband. Mark 5.
- Donath, E.**, und **Gröger, A.**, Kurzgefaßtes Lehrbuch der Spiritusfabrikation. Wien 1908. Lex. 8. 281 SS. mit 93 Figuren. Mark 8.
- Duckwall, E. W.**, Canning and Preserving of Food Products, with bacteriological Technique. New-York 1907. 8. cloth. Mark 22,50.
- Elster, J.**, und **Geitel, H.**, Über die Radioaktivität der Erdschubstanz u. ihre mögliche Beziehung zur Erdwärme. Wolfenbüttel 1908. 8. 34 SS. mit Figuren. Mark 1,80.
- Fischer, A.**, Elektroanalytische Schnellmethoden. Elektroanalyse unter Bewegen von Elektrolyt oder Elektrode. Stuttgart 1908. gr. 8. 204 SS. mit 41 Figuren. Mark 9,40.
- Grossmann, J.**, Ammonia and its Compounds. New-York 1908. 12. cloth. Mark 6,50.

- Haskins, H. D., and Mac Leod, J. J. R.**, Organic Chemistry, including certain portions of Physical Chemistry. New-York 1906. 12. with figures. cloth. Mark 9,50.
- Holleman, A. F.**, Leerboek der Chemie. 4. druk. Deel II: Organische Chemie. Groningen 1907. 8. 659 pg. Gebunden. Mark 14.
- Holley, C. D., and Ladd, E. F.**, Analysis of Mixed Paints, Colour Pigments and Varnishes. New-York 1908. 8. 247 pg. cloth. Mark 11.
- Jones, H. C.**, Conductivity and Viscosity in Mixed Solvents. Washington 1907. roy 8. 240 pg. with 103 figures. Mark 10.
- Jurisch, K. W.**, Salpeter und sein Ersatz. Leipzig 1908. gr. 8. 364 SS. mit 45 Figuren. Mark 10.
- King, J. B. S.**, Practical Observations upon the Chemistry of Food and Dietetics. 2., enlarged edition. Philadelphia 1907. 8. cloth. Mark 5,40.
- Koning, C. J.**, Biologische und biochemische Studien über Milch. Aus dem Niederländischen übersetzt von **J. Kaufmann**. Heft 2: Die Enzyme. Leipzig 1908. gr. 8. 102 SS. mit 2 Tafeln. Mark 2.
- Lauber, E.**, Praktisches Handbuch des Zeugdrucks. Supplementband II: Jahresbericht über die Fortschritte des Zeugdrucks u. verwandter Industrien, herausgegeben von **A. Sansone**. Jahrgang I. Lieferung 1. Leipzig 1908. gr. 8. 32 SS. mit Mustern und Figuren. Mark 2.
Praktisches Handbuch des Zeugdrucks, 3 Bände (4. u. 7. Aufl.) und Supplementband. I. 1901—1905. mit Mustern u. Fig. Halbfranzband. Mark 95.
- Low, A. H.**, Technical Methods of Ore Analysis. 3. edition, enlarged. New-York 1908. 8. cloth. Mark 14.
- Maire, F.**, Modern Pigments and their Vehicles. New-York 1908. 8. 277 pg. cloth. Mark 9.
- Miller, E. H.**, Quantitative Analysis for Mining Engineers. 2. edition. New-York 1908. 8. cloth. Mark 7,50.
- Norden, K.**, Elektrolytische Zähler. Halle 1908. gr. 8. 166 SS. mit 150 Figuren. Mark 9.
- Osborne, T. B.**, The Proteins of the Wheat Kernels. Washington 1907. 8. 119 SS. Mark 3,50.
- Ostwald, Wo.**, Über die Lichtempfindlichkeit tierischer Oxydasen und über die Beziehungen dieser Eigenschaft zu den Erscheinungen des tierischen Phototropismus. Leipzig 1908. 8. 130 SS.
- Palmer, J.**, Practical Textbook of Chemistry. New-York 1907. 12. cloth. Mark 5.
- Rieger, A.**, Über das Verhalten der künstlichen Düngemittel u. den Verlust, den sie durch Auswaschen in den Untergrund erleiden. Rostock 1908. 8. 129 SS. Mark 2,40.
- Robertson, F. D. S.**, Practical Agricultural Chemistry. Chicago 1907. 8. cloth. Mark 10.
- Smith, E. F.**, Quantitative Elektroanalyse. Mit Anhang über organische Elementaranalyse auf elektrischem Wege. Deutsche Ausgabe, nach der 4. Amerikanischen Auflage von **A. Stähler**. Leipzig 1908. gr. 8. 346 SS. mit 43 Figuren. geb. Mark 8.
- Smits, A.**, De Chemie in hare oude en nieuwe banen. Delft 1907. 8. 34 pg. Mark 1,60.
- Standage, H. C.**, Agglutinants of all kinds for all purposes. New-York 1907. 12. cloth. Mark 15.