

# Chemisches Zentralblatt.

1911 Band II.

Nr. 15.

11. Oktober.

## Apparate.

**G. Holle**, *Neuer Apparat zur Demonstration des Boyle-Mariotteschen Gesetzes*. Der einfache u. leicht zu handhabende App. weist vor den bekannten Apparaten verschiedene Vorzüge auf: Vermeidung von Hähnen am Luftraum u. von Gummischläuchen etc. Die Besonderheit liegt in dem Verbindungsbahn der beiden Schenkel, zusammen mit der Umkehrbarkeit des ganzen App. Zu beziehen von Dr. ULHORN, Bremerhaven. D. R. G. M. Preis Mark 30,00. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 24. 223—24. Juli. Bremerhaven.)  
BUSCH.

**Ludwig Wunder**, *Über Thermolemente*. Um die Wrkgg. des Thermostromes zu demonstrieren, hat Vf. ein Thermoelement mit angeschlossenem Elektromagnet konstruiert. Die Wicklung des Magneten besteht aus blankem, 10 mm starkem Rundkupfer, das wegen der sehr geringen Spannung des Eisen-Neusilber-Elementes durch die Oxydschicht des Eisenkerns genügend isoliert ist. Beim Erwärmen der hartgelöteten Lötstelle des Elementes in einer Bunsenflamme trägt der Magnet einen schweren Hausschlüssel. Zu beziehen von MAX KOHL in Chemnitz. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 24. 224—25. Juli. Schloß Bieberstein i. d. Rhön.)  
BUSCH.

**Earl of Berkeley** und **C. V. Burton**, *Ein Thermostat zur Konstanthaltung der Temperatur eines Raumes*. Die Vf. beschreiben einen *Thermostaten*, mit dem sie einen elektrisch geheizten Interferometerraum mehrere Tage und Nächte lang auf nahezu konstanter Temp. ( $\pm 0,01^\circ$ ) halten konnten. (Philos. Magazine [6] 21. 211—14. Juli.)  
BUGGE.

**Peter Lebedew**, *Spektrograph für ultrarote Strahlen*. Der beschriebene App. stellt eine Modifikation des Mikroradiometers von BOYS dar. Seinen wesentlichen Bestandteil bildet ein Vakuummikroradiometer. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. Phys. Teil. 125—30. 26/8. Moskau. Physikal. Univ.-Lab.)  
V. ZAWIDZKI.

**J. Šatava**, *Das Brauereisaccharometer. Grundsätze für seine Adjustierung, Prüfung und Anwendung*. Auf Grund eingehender physikalischer Betrachtungen erörtert Vf. die sich auf das Brauereisaccharometer beziehenden Fragen. Von seinen Ausführungen sei folgendes hervorgehoben: Als Brauereisaccharometer ist ein solches Saccharometer zu bezeichnen, welches die nach einer gewissen Extraktabelle auf Extraktprocente reduzierten DD. der Würzen und Biere angibt. Soll dasselbe in Würzen und Bieren die D. richtig anzeigen, so muß es nicht für eine Oberflächenspannung der Zuckerlsgg., sondern für diejenige der Würzen und Biere adjustiert werden, und zwar für eine normale Oberflächenspannung und auch bei einer solchen gebraucht werden. Um dies zu erreichen, muß bei der Adjustierung und beim Gebrauch des Aräometers die zu untersuchende Fl. immer aus dem Senkgefäße überfließen. Eine Ablesungsweise von oben ist geeigneter als solche von unten. Die Temperaturkorrektionskala unterscheidet sich bei den Würzen

nur unbedeutend von derjenigen für Zuckerlsgg. Vf. gibt die Temperaturkorrekturen in Tabellen an, denen MOHRsche Befunde zugrunde liegen. Es ist wünschenswert, daß die definitiven Konstanten für das Brauereisaccharometer von einer offiziellen Stelle festgelegt werden. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 34. 398—401. 12/8. 409—12. 19/8. 424—29. 26/8. Prag. Versuchsanstalt für Brauindustrie.)

KEMPE.

**D. A. Wennmann**, *Apparate zur Schwefelbestimmung in Eisen und Stahl*. Der App., Fig. 32, ohne Schlauchverb. mit nur einem Schlift eignet sich hauptsächlich für volumetrische Schwefelbest. Alle Teile, außer dem Kolben, können ständig im Halter verbleiben. Man füllt die HCl zum Lösen in das zugleich als Kühler dienende Gefäß u. läßt sie mittels einer kleinen Umdrehung des Kolbens durch das mit dem Kühler verbundene Röhren in die im Kolbenhals angebrachte Rinne und von da in den Kolben einfließen. Nach Wiederherstellen des Verschlusses wird der Kühlbehälter mit k. W. gefüllt. Steigt die Absorptionsflüssigkeit zurück, so daß sich die Kugel füllt, so dreht man die Flamme etwas größer. Ist die Auflösung beendet, so läßt man die Absorptionsflüssigkeit durch den Hahn abfließen, löscht die Flamme erst, wenn die Fl. vollständig abgelaufen ist, und das zum Nachspülen benutzte W. sich ebenfalls im Titrierkolben befindet. Das seitliche Röhren dient zum Einleiten von CO<sub>2</sub>. — Es wird noch ein zweiter App. beschrieben und skizziert, der für gewisse Schwefelbest. und auch zur Best. des Kohlenstoffs

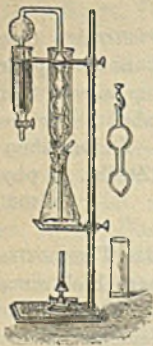


Fig. 32.

geeignet ist. — Beide App. sind von STRÖHLEIN & Co. in Düsseldorf zu beziehen. (Chem.-Ztg. 35. 863. 8/8.)

BLOCH.

## Allgemeine und physikalische Chemie.

**J. E. Mills**, *Die Beziehung zwischen Temperatur und Molekularattraktion*. (Vgl. Philos. Magazine [6] 20. 629; C. 1910. II. 1518.) Abweichend von KLEEMAN (vgl. Philos. Magazine [6] 19. 783; C. 1910. II. 126) kommt der Vf. unter Benutzung

eines reichhaltigen Versuchsmateriales zu der Formel:  $\frac{L - E_e}{\sqrt[3]{d} - \sqrt[3]{D}} = \text{konst. oder:}$

$\lambda = \mu'(\sqrt[3]{d} - \sqrt[3]{D})$ . Darin ist  $L$  die Verdampfungswärme eines Grammes der Fl.,  $E_e$  die zur Überwindung des äußeren Druckes bei der Ausdehnung der Fl. zum Vol. des gesättigten Dampfes erforderliche Energie,  $L - E_e$  die sogenannte innere Verdampfungswärme [=  $\lambda$ ];  $d$  und  $D$  sind die beziehungsweisen Dichten von Fl. u. Dampf bei den Temp. der Verdampfung. Eine Zusammenstellung der für  $\mu'$  gefundenen Werte läßt die Richtigkeit obiger Formel für folgende Substanzen erkennen: Diäthyläther, Diisopropyl, Diisobutyl, Isopentan, n-Pentan, n-Hexan, n-Heptan, n-Octan, Hexamethylen, Benzol, Fluorbenzol, Chlorbenzol, Brombenzol, Jodbenzol, Kohlenstofftetrachlorid, Stannichlorid, Methyl-, Äthyl-, Propylformat, Methyl-, Äthyl-, Propylacetat, Methyl-, Äthylpropionat, Methylbutyrat, Methylisobutyrat, Wasser, Methyl-, Äthyl-, Propylalkohol, Essigsäure, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Aceton, Ammoniak, Schwefeldioxyd, Kohlendioxyd, Stickoxyd; einige Abweichungen (Wasser, Alkohole, Essigsäure) lassen sich durch Assoziation oder (Diisobutyl) ungenügende Reinheit der Substanz erklären.

Die von DIETERICI (Ann. der Physik [4] 25. 569; C. 1908. I. 1249) entwickelte Beziehung:  $\lambda = CR T \ln \frac{d}{D}$  ist nach den experimentellen Resultaten des Vfs. für niedere Dampfdrucke nicht genau richtig; dagegen stimmt sie für höhere Temp. mit den Tatsachen überein. — Eingehend untersucht der Vf. die Beziehungen zwischen der Temperatur und der Molekularanziehung. Wenn er auch zugeht, daß die hier von ihm abgeleiteten Beziehungen sich nicht ohne weiteres klar deuten lassen, so ist er doch der Ansicht, daß sich zwischen der Energie der Molekularattraktion und der kinetischen (Temperatur-) Energie der Moleküle bei den kritischen Temperaturpunkten ein einfacher Zusammenhang finden läßt: Temperaturänderungen verändern nicht die Natur oder den Betrag der molekularen Anziehungskraft; die Temp. bestimmt nur die Bahn, in der die Moleküle der Anziehungskraft folgen. (Philos. Magazine [6] 21. 84—113. Juli 1911. [9/12. 1910.] Camden, N. S. A.)

BUGGE.

C. A. Parsons und S. S. Cook, *Versuche über die Kompression von Flüssigkeiten bei hohen Drucken*. In einem besonders konstruierten App. werden Wasser, Äther, Paraffinöl und Graphit Drucken bis 6000 Atm. ausgesetzt, um ihre *Kompressionskoeffizienten* auf isothermem und auf adiabatischem Wege zu bestimmen:

Substanz	Temperatur	Druck	Kompressionskoeffizient
Wasser . . . . .	4°	Atmosphärendruck	50·10 <sup>-6</sup>
„ . . . . .	4°	2000 Atm.	25·10 <sup>-6</sup>
„ . . . . .	4°	4500 „	22,5·10 <sup>-6</sup>
Äther . . . . .	35°	Atmosphärendruck	165·10 <sup>-6</sup>
„ . . . . .	35°	1000 Atm.	64·10 <sup>-6</sup>
„ . . . . .	35°	2000 „	42,5·10 <sup>-6</sup>
„ . . . . .	35°	4500 „	18·10 <sup>-6</sup>
Paraffinöl . . . . .	34°	Atmosphärendruck	87·10 <sup>-6</sup>
„ . . . . .	34°	2000 Atm.	34·10 <sup>-6</sup>
„ . . . . .	34°	4500 „	17·10 <sup>-6</sup>

Bei den adiabatischen Verss. zeigte sich, daß Wasser, welches bei 40° unter einem Druck von 4500 Atm. stand, beim Abkühlen auf 27° unter Atmosphärendruck stand. Die Abkühlung von 1 kg H<sub>2</sub>O um 13° entspricht 5500 kg-m, während der Inhalt der adiabatischen Kurve 2700 kg-m entspricht, so daß 2800 kg-m latent geworden sind. Da die Volumänderung bei der Druckänderung um 4500 Atm. 130 ccm beträgt, so sind die 2800 kg-m bei dieser Volumänderung verbraucht worden u. haben eine innere Kraft von  $\frac{280000}{130} = 2150$  Atm. überwinden müssen.

Beim Ä. ergab sich diese *innere oder Molekularkraft* auf entsprechende Weise zu 2440 Atm., beim Paraffinöl zu 2920 Atm. Zum Schluß wird noch eine thermodynamische Begründung dieser Rechnung gegeben. (Proc. Royal Soc. London [Serie A.] 85. 332—48. 25/5. [10/5.\*.] MEYER.

G. Tammann, *Zur Thermodynamik der Gleichgewichte in Einstoffsystemen. I. Die Gleichgewichte isotroper und anisotroper Phasen*. (Vgl. TAMMANN Kristallisieren und Schmelzen [1903].) Vf. zeigt mit Hilfe des thermodynamischen Potentials, daß die Thermodynamik zwei Hauptarten von Gleichgewichtskurven zuläßt. Für die eine Art liegt der Punkt, in dem die Volum- und Energiedifferenzen zwischen den beiden koexistierenden Phasen verschwinden, auf der Gleichgewichtskurve selbst (sog. kritischer Punkt). Bei der anderen fehlt dieser Punkt;

dafür müssen bei gleicher Temp. zwei Gleichgewichtsdrucke, bezw. bei gleichem Druck zwei Gleichgewichtstemp. auftreten können. Weiter führt Vf. aus, daß die Atomistik beide Arten von Gleichgewichtskurven fordert; die erste, wenn beide Phasen isotrop, die zweite, wenn eine oder beide Phasen anisotrop sind. Die Vorbedingung für die zweite Art ist lediglich, daß die Kompressibilität des Krystalls kleiner ist als die seiner Schmelze, und daß die Volumdifferenz der Schmelze und des Krystalls bei einem endlichen Wert von  $p$  durch Null geht.

Die Erfahrung ist mit dieser Theorie durchaus im Einklang. Kritische Punkte haben bei Systemen mit wenigstens einer anisotropen Phase bisher nicht nachgewiesen werden können. Dagegen wurden bereits rückläufige Gleichgewichtskurven realisiert (vgl. TAMMANN, Ztschr. f. physik. Ch. **72**. 609; **75**. 75. 733; C. 1910. II. 6; 1911. I. 69. 708). (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1911. 236 bis 260. [13/5.\*])

GROSCHUFF.

**G. Tammann**, *Zur Thermodynamik der Gleichgewichte in Einstoffsystemen. II. Der Polymorphismus*. Der Begriff der „Form“ oder „Phase“ deckt sich nicht ganz mit dem der kristallographischen Krystallform. Als „Formen“ will Vf. thermisch verschiedene Krystallformen, die sich betreffs ihres Volumens, ihres Wärmehaltes und ihrer Gleichgewichtskurven unterscheiden, bezeichnen. Der Stabilität nach sind folgende 4 Klassen von Krystallen zu unterscheiden: 1. total und absol. stabile (die Zustandsfläche wird nur von Schmelz- und Sublimationskurven begrenzt); 2. partiell und absol. stabile; 3. total instabile; 4. partiell instabile Formen. Die  $\zeta$ -Flächen der total instabilen Formen überlagern die  $\zeta$ -Flächen der total und absol. stabilen Form nach dem Grade der Instabilität, ohne diese zu schneiden. Die Schmelzkurve einer total instabilen Form wird von der einer stabileren ohne Schneidung umschlossen. Die  $\zeta$ -Flächen zweier partiell stabiler Formen schneiden sich in einer Kurve, deren Projektion auf die  $p$   $T$ -Ebene die Umwandlungskurve der beiden Formen darstellt. Die Formen, deren  $\zeta$ -Flächen einander nicht schneiden, faßt Vf. zu je einer Gruppe, die er „Krystallgruppe“ nennt, zusammen. Die Schmelzkurven der zu einer Krystallgruppe gehörenden Formen, sowie die Umwandlungskurven derselben in die gleiche Form einer anderen Gruppe schneiden sich nicht. Es kann daher eine partiell stabile Form mit einer instabilen nur dann ins Gleichgewicht kommen, wenn sie ebenfalls instabil geworden ist. Schneiden sich zwei Gleichgewichtskurven, so liegt entweder ein Tripelpunkt vor, oder die beiden Kurven haben keine Phase gemeinsam, u. die beiden Formen der einen Gleichgewichtskurve sind instabiler als die beiden Formen der anderen Gleichgewichtskurve.

Im Lichte dieser Theorie unterzieht Vf. das *Zustandsdiagramm des Wassers* (vgl. TAMMANN, Ann. der Physik [4] **2**. 1; Ztschr. f. anorg. Ch. **63**. 285; C. 1909. II. 1406; Ztschr. f. physik. Ch. **72**. 609; C. 1911. II. 6) einer erneuten Diskussion. Man hat zu unterscheiden: 1. die Gruppe des gewöhnlichen Eises mit dem gewöhnlichen absol. stabilen *Eis I*, und dem instabilen *Eis IV*; 2. die Gruppe des dichteren Eises mit dem wahrscheinlich absol. stabilen *Eis III* und dem instabilen *Eis II*. Die Umwandlungskurven  $\text{Eis I} \rightleftharpoons \text{Eis III}$ ,  $\text{Eis IV} \rightleftharpoons \text{Eis III}$ ,  $\text{Eis I} \rightleftharpoons \text{Eis II}$  schneiden einander nicht. Außerdem existiert noch eine Umwandlungskurve  $\text{Eis IV} \rightleftharpoons \text{Eis II}$ , die bei den ersten Vers., wo die Existenz von *Eis IV* noch nicht bekannt war, für die Kurve  $\text{Eis I} \rightleftharpoons \text{Eis II}$  gehalten wurde; sie schneidet die Umwandlungskurve  $\text{Eis I} \rightleftharpoons \text{Eis III}$ , ohne daß dabei ein Tripelpunkt auftritt. Stabile Tripelpunkte sind: Dampf + W. + *Eis I*, W. + *Eis I* + *Eis III*; instabile: Dampf + W. + *Eis IV*, W. + *Eis IV* + *Eis III*, W. + *Eis I* + *Eis II*, W. + *Eis IV* + *Eis II*.

Ferner werden einige quantitative Beziehungen zwischen der Lage der Gleich-

gewichtskurven und der Stabilität der Formen abgeleitet: Bei den Gleichgewichtsdrucken, bei denen eine Reihe instabiler Formen mit einer u. derselben Phase ins Gleichgewicht kommen, sind die Differenzen ihrer  $\zeta$ -Werte gegen den zugehörigen  $\zeta$ -Wert der stabilsten Form (annähernd) proportional den entsprechenden Differenzen der Gleichgewichtsdrucke bei derselben Temp., d. h. die Abstände der Gleichgewichtskurven einer Reihe von Formen bei gleicher Temp. sind (annähernd) ein Maß ihrer Instabilität. Bei den Gleichgewichtstemp., bei denen eine Reihe instabiler Phasen mit einer u. derselben Phase ins Gleichgewicht kommt, wächst die Instabilität der Formen gegen die der stabilsten Form (annähernd) proportional den Differenzen der Gleichgewichtstemp. der Formen gegen die Gleichgewichtstemp. der stabilsten Form. Ist das spezifische Volumen der instabileren Form bei kleinen Drucken größer, und die Schmelzwärme kleiner als bei der stabileren, so ist mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit die erste in bezug auf die zweite Form total instabil; wenn die umgekehrten Beziehungen gelten, so sind wahrscheinlich beide Formen partiell stabil.

Über die Anzahl der existierenden Formen vermag die Thermodynamik nichts auszusagen. Die Erfahrung lehrt, daß, je eingehender die Stoffe, besonders solche, die sich unterkühlen lassen, untersucht werden, desto mehr instabile Formen derselben Krystallgruppe aufgefunden werden. Bezüglich der Anzahl der Krystallgruppen ergibt sich aus der Erfahrung die Beschränkung, daß aus Fll., die (nach der Konstante von EÖTVÖS) nur aus einer Molekülart bestehen, nur Formen einer Krystallgruppe, dagegen aus assoziierten Fll. Formen verschiedener Krystallgruppen krystallisieren können. Vf. nimmt nun an, daß verschiedenen Gruppen verschiedene Molekülarten entsprechen, und daß die Formen einer Gruppe stets aus denselben Molekülen aufgebaut sind. Krystallisiert bei assoziierten Fll. die Molekülart mit dem kleineren Molekularvolumen schon bei kleinen Drucken, so ist die Krystallisation der Molekülart mit dem größeren Molekularvolumen ausgeschlossen (Umwandlungskurven treten dann nicht auf). Ebenso bleibt beim Abkühlen assoziierter Fll. die B. von Formen verschiedener Gruppen aus, wenn sich beim E. sogleich die Molekülart mit dem kleinsten Wärmeinhalt ausscheidet. Indem man annimmt, daß krystallbildend nur solche Moleküle wirken, die als solche in den Fll. vorhanden sind, hat man die *Molekulargewichtsbestimmung der Krystalle* auf die der Fll. zurückgeführt. (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1911. 325—60. [15/7.\*])

GROSCHUFF.

**G. Tammann**, *Zur Thermodynamik der Gleichgewichte im Einstoffsystem*. (18. Hauptversammlung der Deutschen Bunsengesellsch. f. angew. physik. Chemie. 25—28. Mai in Kiel.) Der Vortrag gibt eine Zusammenfassung der beiden vorst. Arbeiten des Vfs. (Ztschr. f. Elektrochem. 17. 745—49. 1/9. [27/5.\*] Göttingen.)

GROSCHUFF.

**W. Srebnitzki**, *Über die Geschwindigkeit der räumlichen Fortpflanzung chemischer Prozesse*. Vf. hat die räumliche Fortpflanzungsgeschwindigkeit der autokatalytisch verlaufenden Rk.:



bei 16° in graduierten Probieröhrchen aus Jenaer Glas studiert. Zu dem Zweck hatte er über eine längere Säule der violetten wss. Lsg. des genannten Reaktionsgemisches eine bestimmte Menge des Reaktionsprod. dieses Gemisches geschichtet, das die betreffende Rk. sehr stark beschleunigt, u. hierauf die zeitliche Verschiebung der Entfärbungsgrenze der untersuchten Fl. gemessen. Diese Verschiebung erfolgte in einem beschleunigten Tempo, und die beobachtete Zeitfortpflanzungsgeschwindigkeitskurve näherte sich einer Exponentialkurve. — In engeren Probieröhrchen verlief die Fortpflanzung der Entfärbungsgrenze bedeutend schneller als

in weiteren. Diese Beschleunigung der Fortpflanzung führt Vf. auf das Adsorptionsvermögen der Gefäßwände zurück. Um dessen störenden Einfluß auszuschließen, wurden die folgenden Verss. in Probierröhrchen von demselben Durchmesser (14 mm) ausgeführt. In jenen Verss. benutzte Vf. als beschleunigenden Katalysator nicht nur das Reaktionsprod. selber, sondern auch Wasserstoffperoxyd, Hydrochinon und Hydroxylamin. Der beschleunigende Einfluß der Konzentration dieser Katalysatoren auf die Fortpflanzung der genannten Rk. ließ sich durch eine quadratische Parabel wiedergeben. Andererseits erwies sich die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der jeweiligen Konzentration des Reaktionsgemisches direkt proportional. Der Einfluß der Temperatursteigerung auf die genannte Fortpflanzungsgeschwindigkeit ließ sich durch eine parabolische Kurve veranschaulichen. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. Physik. Teil. 148—56. 26/8. Moskau. Physikal. Univ.-Lab.) V. ZAWIDZKI.

P. Lasarew, *Über die Fortpflanzung der Reize vom Standpunkte der Ionen-theorie.* (Vgl. vorstehendes Referat.) In jedem lebendigen Gewebe erfolgt nach einem lokalen Reiz desselben die Fortpflanzung dieses Reizes längs der betreffenden Organe. Nach der IONENTHEORIE verursacht jeder Reiz eine Ionenanhäufung an der betreffenden Reizstelle. Diese lokale Störung der normalen Ionenverteilung soll sich mit dem Tempo eines Diffusionsprozesses weiter fortpflanzen. Ihre Fortpflanzungsgeschwindigkeit müßte also allmählich abnehmen. Es sind aber zahlreiche Fälle bekannt, in denen die Fortpflanzung der Reize statt im verzögerten in einem beschleunigten Tempo erfolgt, u. dabei ihre Fortpflanzungsgeschwindigkeit diejenige der Diffusionsvorgänge um das Mehrfache übertrifft. Eine teilweise Erklärung des Mechanismus solcher beschleunigter Fortpflanzung der Reize liefern die Beobachtungen von SREBNITZKI über die räumliche Fortpflanzungsgeschwindigkeit autokatalytischer Prozesse. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. Physik. Teil. 157—59. 26/8. Moskau. Physikal. Lab. d. SZANIAWSKIS-UNIV.) V. ZAWIDZKI.

Frederick George Donnan und Albert Buckley Harris, *Osmotischer Druck und Leitfähigkeit wässriger Kongorotlösungen und umkehrbare Membrangleichgewichte.* Durch Dialyse von anorganischen Salzen befreite Kongorotlsgg. zeigen gegen reines W. einen osmotischen Druck, der dem einer Lsg. einer monomolekularen, undissoziierten Substanz (vgl. BAYLISS, Proc. Royal Soc. London, Serie B. 81. 269; C. 1909. II. 711) sehr nahe kommt, während die Leitfähigkeit das Kongorot als einen stark dissoziierten Elektrolyten erscheinen läßt. Diese Resultate, sowie die Beobachtung, daß Kongorot und *Benzopurpurin-4B* (BILTZ, v. VEGESACK, Ztschr. f. physik. Ch. 73. 481; C. 1910. II. 432) während der Dialyse einer *Membranhydrolyse* unterliegen, bei welcher Na- und OH-Ionen herausdiffundieren, und eine feste Phase sich abscheidet, zeigen, daß die beobachteten osmotischen Drucke nicht einem gewöhnlichen osmotischen Gleichgewicht entsprechen. Die Membranhydrolyse, die sich in einer allmählichen Abnahme des osmotischen Druckes gegen reines W. äußert, kann durch NaOH von einer durch die physikalischen Bedingungen des Vers. bestimmten Minimalkonzentration verhindert werden. In Ggw. von NaCl oder NaOH sinkt der osmotische Druck der Kongorotlsg., und zwar um so mehr, je größer die Konzentration des zugesetzten Elektrolyten ist. Diese Erscheinung ist, wie durch NaCl-Bestst. festgestellt wurde, darauf zurückzuführen, daß das NaCl auf Grund seiner ungleichmäßigen Verteilung im Gleichgewicht einen osmotischen Gegendruck ausübt. Hiernach ist es auch verständlich, daß jedesmal bei der Erneuerung des W. während der Dialyse der Farbstofflsgg. eine Steigerung des osmotischen Druckes eintritt. Es läßt sich zeigen, daß diese Verteilung des NaCl im *Membrangleichgewicht* (S. 743) thermodynamisch notwendig ist. Aus den erhaltenen

Resultaten ergibt sich schließlich, daß hinsichtlich des Molekularzustandes eines *undialysierbaren Ions* in Ggw. anderer Elektrolyte aus dem osmotischen Druck nur unter Berücksichtigung dieses Membrangleichgewichtes Schlüsse gezogen werden dürfen. (Journ. Chem. Soc. London **99**. 1554—77. August. Liverpool. Univ. MUSPRATT Lab. of Physical and Electrochem.) FRANZ.

W. M. Bayliss, *Die Eigenschaften kolloider Systeme*. Teil II. *Adsorption als Vorstufe der chemischen Reaktion*. Wird frisch gefälltes und gut ausgewaschenes  $\text{Al}(\text{OH})_3$  in  $\text{H}_2\text{O}$  suspendiert und mit geringen Mengen einer kolloiden, blauen Lsg. von *Kongorotsäure* versetzt, wie sie erhalten wird durch Vermischen einer Lsg. von Kongorot mit überschüssiger  $\text{HCl}$ , Suspension des blauen Nd. in W. und Dialyse, so erhält man einen dunkelblauen Nd., der sich als eine Adsorptionsverb. der Kongorotsäure mit  $\text{Al}(\text{OH})_3$  erweist. Erwärmt man denselben, so entsteht eine rote Lsg., die beim Erkalten rote Flocken — das Al-Salz des Kongorots — abscheidet. Noch besser als mit  $\text{Al}(\text{OH})_3$  läßt sich die Erscheinung — der Übergang einer Adsorptionsverb. in ein Salz — mit den Kongorotverb. des Zirkonium- und Thoriumhydroxyds zeigen.

Ähnliche Adsorptionsverb. dürften sich zwischen *Enzymen* u. ihrem Substrat bilden, bevor die durch das Enzym bewirkte chemische Vereinigung zustande kommt. Kohle, Kaolin, Sand u. Papier sind imstande, Enzyme aus Lsgg. unter B. von Adsorptionsverb. zu entfernen; ebenso wirkt z. B. Caseinogen auf Lsgg. von Trypsin oder Diastase. Während aber Caseinogen auf Diastase nicht weiter einwirkt, bildet sich aus der Adsorptionsverb. zwischen Caseinogen und Trypsin eine chemische Verb., welche sich alsdann weiter zers. — Untersucht man die Beeinflussung der Adsorption zwischen Enzym und Substrat durch Neutralsalze, so findet man, daß sie den Gesetzen der elektrischen Adsorption folgt. Die Beziehungen zwischen der Konzentration eines Enzyms und seiner Aktivität werden durch eine Exponentialformel wiedergegeben; doch zeigt der Wert des Exponenten je nach den Umständen beträchtliche Schwankungen. Jedenfalls hängt die Geschwindigkeit der Enzymwrkg. zu einem gegebenen Zeitpunkte ab von der in diesem Moment vorhandenen Menge der Adsorptionsverb. zwischen Enzym und Substrat. (Proc. Royal Soc. London, Serie B. **84**. 81—98. 20/7. [18/5.\*] London. University College.) HENLE.

B. Il'in, *Prüfung der Gültigkeit der Gesetze von Boyle-Mariotte und Gay-Lussac für Emulsionen*. Vf. versuchte, die Betrachtungen von SMOLUCHOWSKI (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1907. 1057; C. 1908. I. 1662; Ann. der Physik [4] **25**. 205) und von THE SVEDBERG (Ztschr. f. physik. Ch. **73**. 547; C. 1910. II. 850) auf Emulsionen anzuwenden, welche die BROWNSchen Molekularbewegungen aufweisen. Zu dem Zweck führte er mkr. Beobachtungen an wss. *Emulsionen von Gummigutt* (bereitet nach PERRIER, Ann. Chim. et Phys. [8] **18**. 5; C. 1910. I. 1) aus, bei denen in bestimmten Zeitintervallen die Anzahl der in einem (mittels Okularblende) „optisch abgegrenzten“ Volumen befindlichen Teilchen bestimmt wurde. Die Häufigkeitsverteilung dieser Teilchen in Emulsionen verschiedener Konzentration entsprach der Theorie. Die Bewegungen jedes einzelnen Teilchens waren unabhängig von denjenigen aller übrigen Teilchen. Das BOYLE-GAY-LUSSACsche Gesetz erwies sich als gültig. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **43**. Physik. Teil. 134—42. 26/8. Moskau. Physikal. Univ.-Lab.) V. ZAWIDZKI.

P. Kandidow, *Über electrocapillare Erscheinungen an der Grenze nicht mischbarer Flüssigkeiten*. Vf. versuchte, die Abhängigkeit der Oberflächenspannung an der Grenze zweier nicht mischbarer Fll. von der Größe einer an diese Fll. angelegten EMK. festzustellen. Als Meßinstrument benutzte er das LIPPMANNsche

Capillarelektrometer, als Versuchsfll.  $\ddot{A}$ . und eine 5%ig. Uranyl-nitratlsg. in W. Zuerst wurde die Nullage der Grenzschrift der beiden Fll. in dem Capillarelektrometer festgelegt, dann an die Fll. eine bestimmte EMK. angelegt und durch Ausübung eines hydrostatischen Druckes der Meniscus in seine Nullage zurückgebracht. Diese Messungen gaben nachstehende Zahlendaten:

EMK. . . . .	1,6	3,2	5,6	8,0	10,4	12,8
Druck in Dynen pro qcm .	24,05	40,21	52,59	54,99	57,25	58,42

Aus diesen Daten folgt, daß mit steigender EMK. die Oberflächenspannung der Grenzschrift einem bestimmten Grenzwert zustrebt. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. Phys. Teil. 143—47. 26/8. Moskau. Physik. Univ.-Lab.) V. ZAWIDZKI.

Sir Oliver Lodge, *Die Art der Leitung in Gasen, illustriert durch das Verhalten von elektrischen Vakuumventilen („vacuum valves“)*. Der Vf. verwendet zur Unters. der *Elektrizitätsleitung* in Gasen Vakuumröhren, die so eingerichtet sind, daß der Durchgang der Elektrizität nur in einer Richtung erfolgen kann, bezw. in einer Richtung bedeutend leichter erfolgt als in der entgegengesetzten. Das eine Ende dieser Röhren ist kugelförmig erweitert, während das andere verengt ist. Auf Grund verschiedener Verss. gelangt der Vf. zu Anschauungen, deren Hauptpunkte folgende sind: Der Strom in Vakuumröhren wird hauptsächlich von positiv geladenen Trägern oder Atomen transportiert, welche von der Anode zur Kathode wandern. Treffen diese Träger auf ein Hindernis, so suchen sie auf einem Umweg an ihr Ziel zu gelangen. Von der Oberfläche der Kathode geht, von jeder Stelle geeigneter Spannung, ein Bombardement negativer Korpuskeln oder Elektronen aus, die ohne ein bestimmtes Ziel nach allen Richtungen senkrecht zur Oberfläche austreten. Bei hohem Vakuum können diese Teilchen infolge ihrer großen Geschwindigkeit bewirken, daß kleine Körper, wie Atome, die in entgegengesetzter Richtung wandern, zurückgetrieben werden. Die negativ geladenen Teilchen repräsentieren nur einen relativ kleinen Bruchteil des Gesamtstromes; sie können aber mit dazu beitragen, ungeladene Atome in der Richtung nach der Anode zu treiben, wo diese dann positive Ionen werden können. Der Vf. zeigt eingehend, in welcher Weise eine konstante Zufuhr positiv geladener Ionen, sowie die Ermöglichung eines Elektrizitätstransportes durch die Zirkulation materieller Teilchen durch die Vakuumröhre bewirkt wird. (Philos. Magazine [6] 21. 1—7. Juli. Birmingham. Univ.)

BUGGE.

John S. Townsend, *Ladungen auf Ionen in Gasen*. Der Vf. kritisiert die Arbeit von MILLIKAN und FLETCHER (vgl. S. 926) über die Valenz der Ionen in Gasen. Seiner Ansicht nach lassen die Resultate der bisher auf diesem Gebiet ausgeführten Unterss. keineswegs den Schluß zu, daß es nur Ionen mit einfacher Ladung gibt. Man muß vielmehr annehmen, daß Ionen mit Doppelladung sehr wohl existieren können. Als vorläufige Erklärung verschiedener Experimente läßt sich die Vermutung aussprechen, daß positive Ionen mit einfachen Ladungen gebildet werden, wenn die ionisierende Strahlung aus nicht durchdringenden sekundären X-Strahlen besteht, daß dagegen Ionen mit Doppelladungen entstehen, wenn die den X-Strahlen in bezug auf Unablenkbarkeit durch ein Magnetfeld ähnelnden durchdringenderen sekundären X-Strahlen direkt zur Wrkg. kommen. Ob große Werte für  $N \cdot e$  erhalten werden, hängt also nicht von der Natur des betreffenden Gases ab, sondern von der Art der benutzten Strahlung. (Philos. Magazine [6] 21. 204—11. Juli.)

BUGGE.

S. B. Mc Laren, *Die Emission und Absorption von Energie durch Elektronen*. Der Vf. dehnt die LORENTZsche Theorie der vollkommenen Strahlung auf alle



Wellenlängen aus. Die negativen *Elektronen*, die sich in einem auf die positiven Ladungen zurückzuführenden konstanten Feld bewegen, absorbieren aus der von außen kommenden Strahlung Energie und geben an diese Strahlung infolge ihrer Bewegung Energie zurück. Der Vf. nimmt an, daß die negativen Korpuskeln sich gegenseitig nicht beeinflussen. Unter dieser Annahme wird eine Theorie entwickelt, welche auch dem Lichtdruck, dem Dopplereffekt und der Veränderung der Masse Rechnung trägt. Die mathematische Ableitung entzieht sich auszusageweiser Wiedergabe. (Philos. Magazine [6] 21. 66—83. Juli. Birmingham. Univ.)

BUGGE.

R. Whiddington, *Die Erzeugung charakteristischer Röntgenstrahlungen*. (Vgl. Proc. Royal Soc. London [Serie A.] 85. 99; C. 1911. I. 1781.) Bekanntlich senden viele Elemente bei geeigneter Erregung *sekundäre X-Strahlen* aus, deren Natur nur von dem betreffenden Element u. nicht von den primären erregenden Strahlen abhängt (sogen. „charakteristische Strahlung“). Diese Sekundärstrahlung kann nur dann erregt werden, wenn die Primärstrahlen einen Konstituenten enthalten, dessen Durchdringungsvermögen größer ist als das der charakteristischen Strahlung. Der Vf. suchte diejenige Eigenschaft der Primärstrahlung, die gerade eine charakteristische Strahlung erzeugt, in ihrer Abhängigkeit von der Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen zu definieren. Zu diesem Zwecke ließ er Kathodenstrahlen bekannter Geschwindigkeit auf eine geeignete Antikathode aus Silber u. die so entstehenden X-Strahlen auf Sekundärstrahler fallen. Erst wenn die Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen einen gewissen Wert erreicht hatte, trat Emission sekundärer Strahlen ein. Der Vf. bestimmte die „kritischen Geschwindigkeiten“ für folgende Radiatoren: Chrom, Eisen, Nickel, Kupfer, Zink, Selen, Aluminium. Für das letztere Element wurde der Wert  $2,8 \cdot 10^9$  cm/Sek. gefunden. Die kritische Geschwindigkeit erwies sich als proportional dem Atomgewicht des Radiators. Es ergab sich ferner, daß die Energie der X-Strahlen bei einer bestimmten Geschwindigkeit dem Wert des Kathodenstrahlenstromes proportional ist. Die von einem Kathodenstrahl emittierte Energie ist der vierten Potenz seiner Geschwindigkeit proportional. Die Primärstrahlen einer Röntgenröhre können die charakteristische Strahlung eines Radiators vom At.-Gew.  $w$  nur dann erregen, wenn die Geschwindigkeit der produzierenden Kathodenstrahlen größer ist als  $w \cdot 10^9$  cm/Sek. Proc. Cambridge Philos. Soc. 16. 150—54. 18/5. 29/3.; Proc. Royal Soc. London [Serie A.] 85. 323—32. 5/7. [25/5.\*]; Le Radium 8. 236—88. Juli. St. Johns Coll.)

BUGGE.

W. H. Bragg und H. L. Porter, *Energieumwandlungen der X-Strahlen*. (Vgl. Philos. Magazine [6] 20. 385; C. 1910. II. 1185.) Die Korpuskulartheorie der *X-Strahlen* führt zu der Annahme, daß die Entstehung von Kathodenstrahlen auf das Verschwinden von Kathodenstrahlen von gleicher Energie zurückzuführen ist, und daß die ersteren allein die Ursache der Ionisation bilden. Wenn X-Strahlen von *Zinn* auf verschiedene Substanzen fallen, kann man durch Messung der aus den Substanzen austretenden Kathodenstrahlenmengen denjenigen Betrag an Kathodenstrahlung annähernd berechnen, der tatsächlich in einer bestimmten Gewichtsmenge Metall durch die Absorption einer gegebenen Menge von X-Strahlen produziert wird. Der Vergleich der produzierten Kathodenstrahlung mit dem Absorptionskoeffizienten der Zinn-X-Strahlen spricht zugunsten der eingangs erwähnten Annahme. Man ist daher berechtigt zu schließen, daß Zinn-X-Strahlen bei gleicher Energieabgabe in Sauerstoff u. in Silber gleiche Kathodenstrahlungen hervorrufen. Die Vf. zeigen ferner, daß, wenn X-Strahlen durch Sauerstoff gehen, die Kathodenstrahlungen in dem Gas zur Erklärung der gesamten beobachteten Ionisation ausreichen, so daß den X-Strahlen keine weitere Rolle hierbei zukommt.

Dies stimmt mit der zweiten zu Anfang ausgesprochenen Annahme überein. (Proc. Royal Soc. London [Serie A.] 85. 349—65. 5/7. [25/5.\*] Leeds. Univ.) BUGGE.

A. Bestelmeyer, *Die Bahn der von einer Wehneltkathode ausgehenden Kathodenstrahlen im homogenen Magnetfeld*. Frühere Messungen des Vfs. haben für die spezifische Ladung eines Kathodenstrahls den Wert  $e/m = 1,73 \cdot 10^7$  ergeben, während die meisten anderen Autoren einen höheren Wert, im Mittel  $1,88 \cdot 10^7$ , angegeben haben. Wenn auch dieser höhere Wert nach neueren Arbeiten von CLASSEN (Physikal. Ztschr. 9. 762; C. 1910. I. 58) und LERP (Dissertation Göttingen 1911) verkleinert werden muß, so erschien doch eine Neubest. wünschenswert. Diese wird mit möglichst vollkommenen Hilfsmitteln vorgenommen. Die von einer Wehneltkathode erzeugten Kathodenstrahlen werden durch ein völlig homogenes Magnetfeld in eine Kreisbahn abgelenkt. Der Strahlenweg wird durch Aufnahme von 5 bis 6 Punkten genau festgestellt. Im allgemeinen beschrieben die Strahlen keinen einfachen Kreis, sondern ein Lichtbündel, welches von zwei verschieden großen Kreisen eingeschlossen war. Diese Erscheinung läßt sich zwanglos durch die Annahme einer Verlangsamung deuten, die die Strahlen auf ihrem Wege erleiden. Die Messungen führen zu dem Werte  $e/m = 1,766$ . Die Berücksichtigung etwaiger Versuchsfehler könnte diesen Wert möglicherweise noch etwas verkleinern. (Ann. der Physik [4] 35. 909—30. 1/9. [27/6.] Göttingen. Physik. Inst. d. Univ.) SACKUR.

A. S. Eve, *Über den Koeffizienten der Absorption von  $\beta$ -Strahlen aus Radium C durch Luft*. (Vgl. Philos. Magazine [6] 21. 26; C. 1911. I. 620.) Der Vf. konnte durch Variierung des Abstandes zwischen einem Radiumpräparat und einem durch ein dünnes Blech geschirmten Elektroskop feststellen, daß die Absorption der komplexen Strahlen aus Radium C für Luft annähernd nach einem Exponentialgesetz erfolgt. Wenn  $I$  die durch  $\beta$ -Strahlen in einem Abstand  $r$  vom Radium erzeugte Ionisation ist, dann ist  $I r^2$  nahezu  $e^{-\mu r}$  proportional, worin  $\mu$  der Absorptionskoeffizient der  $\beta$ -Strahlen für Luft ist. Die Werte für  $\mu$  wurden für das Entfernungsbereich von 60—160 cm zu 0,0033 und für Strecken von 2—5 m zu 0,0045 gefunden. Wenn Luft  $\beta$ - und  $\gamma$ -Strahlen in demselben Verhältnis absorbiert wie Aluminium, dann beträgt der Absorptionskoeffizient der  $\gamma$ -Strahlen für Luft 0,000021—0,000031. Mit gewissen Einschränkungen kann man die tatsächliche Reichweite der  $\beta$ -Strahlen von ihrer Quelle aus im Durchschnitt zu 2,5 m annehmen; der durchschnittliche Weg der  $\gamma$ -Strahlen beträgt unter den gleichen Voraussetzungen 250 m, vorausgesetzt, daß die  $\gamma$ -Strahlen aus Teilchen mit linearen Bahnen bestehen.

In einem Nachtrag berichtet der Vf. über Messungen, welche die Best. von  $\mu$  zum Gegenstand haben, wenn  $\beta$ -Strahlen von dem aktiven Niederschlag von Radium auf dünner Aluminiumfolie durch Luft in ein Elektroskop fallen. Bei Entfernungen von 40—100 cm wurde für  $\mu$  der Wert 0,012—0,013 gefunden; dieser Wert ist 3- oder 4mal so groß, als wenn Radium in einem Glasrohr bei größeren Entfernungen verwendet wird. — Der aktive Niederschlag des Thoriums wurde in Abständen von 20—30 cm vom Elektroskop untersucht, so daß die  $\beta$ -Strahlen aus Thorium A und Thorium D durch das Elektroskop hindurchgehen konnten. Der Wert für  $\mu$  lag zwischen 0,024 und 0,025 (Luft); da die Intensität der Strahlung aber nicht ausreichend war, hat diese Zahl keinen Anspruch auf absolute Genauigkeit. (Philos. Magazine [6] 21. 8—17. Juli. [April und Mai.] Montreal. MC GILL Univ.) BUGGE.

W. Schaposchnikowa, *Zur Frage nach den sekundären  $\beta$ -Strahlen*. Für die Erkenntnis der sekundären  $\beta$ -Strahlung erscheint von prinzipieller Bedeutung Be-

antwortung der Frage, ob jene Strahlung das Resultat des Atomzerfalles der Körper bildet, die die primäre Strahlung empfangen, oder ob diese sekundären Strahlen nur zurückgeworfene u. zerstreute primäre Strahlen darstellen. Zur Entscheidung dieser Frage hatte Vf. eine Reihe von Messungen über das Durchdringungsvermögen der sekundären Strahlen angestellt, die sie zu folgenden Schlüssen geführt haben: 1. bei konstanter Summe des Einfallwinkels ( $\alpha$ ) und des Reflexionswinkels ( $\beta$ ) scheint das Durchdringungsvermögen der sekundären Strahlen von der Größe des Einfallswinkels unabhängig zu sein und nähert sich dem Durchdringungsvermögen der maximalen, sekundären Strahlung (bei  $\beta = \alpha$ ); 2. mit steigendem Einfallswinkel  $\alpha$ , bei  $\alpha + \beta = \text{konst.}$ , steigt auch das Durchdringungsvermögen der sekundären Strahlung; 3. die Zus. der sekundären Strahlung scheint, bei  $\alpha + \beta = \text{konst.}$ , von der Größe des Einfallswinkels  $\alpha$  unabhängig zu sein. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. Phys. Teil. 187—95. 26/8. Petersburg. Höhere Frauenkurse.)

V. ZAWIDZKI.

**T. Krawetz**, *Über einen möglichen Unterschied zwischen Emissions- und Absorptionsspektren.* (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. Phys. Teil. 131—33. — C. 1911. II. 507.)

V. ZAWIDZKI.

**Frank Horton**, *Über den Ursprung der Spektren.* Die vom Vf. S. 748 beschriebenen Erscheinungen stehen im Einklang mit experimentellen u. theoretischen Unterss. von WIEN (vgl. Ann. der Physik [4] 30. 349; C. 1909. II. 2117) und J. J. THOMSON (vgl. S. 414). (Philos. Magazine [6] 21. 214—19. Juli. Cambridge.)

BUGGE.

**G. Stead**, *Über die Anoden- und Kathodenspektren verschiedener Gase und Dämpfe.* Der Vf. untersuchte spektroskopisch die Entladung durch folgende Gase und Dämpfe: Stickstoff, Sauerstoff, Wasserstoff, Chlorwasserstoff, Chloroform, Kohlenstofftetrachlorid, Siliciumtetrachlorid, Stannichlorid, Benzol, Chlorbenzol, Schwefelkohlenstoff, Schwefelwasserstoff, Schwefeldioxyd, Bromwasserstoff, Jodwasserstoff, Äthylbromid, Methyljodid, Cyan, Cyanwasserstoff. Die hierzu benutzte Vakuumröhre war so eingerichtet, daß sie durch ein dünnes Aluminiumblech in zwei Hälften zerlegt wurde, so daß die eine Seite des Bleches die Anode, die andere die Kathode bildete, und eine geringe Verschiebung des Rohres oder des Spektroskops ausreichte, um das Spektrum an beiden Elektroden zu beobachten. Es zeigte sich, daß die Spektren der elektronegativen Elemente die Tendenz haben, an der Anode aufzutreten, während die Spektren der elektropositiven Elemente sich vorzugsweise an der Kathode zeigen. Diese Erscheinung findet ihre Erklärung in der Differenz im Potentialgradienten und in der Temp. an den beiden Elektroden, sowie in den elektrochemischen Eigenschaften der betreffenden Elemente. (Proc. Royal Soc. London, Serie A. 85. 393—401. 15/8. [1/6.] Cambridge. Cavendish Lab.)

BUGGE.

**F. Paschen**, *Über die Seriensysteme in den Spektren von Zink, Cadmium und Quecksilber.* II. (vgl. Ann. der Physik [4] 30. 746; C. 1910. I. 407). Mit verfeinerten Hilfsmitteln wurde die spektrophotographische Unters. der Funkenspektren des Zn und Cd und des Bogenspektrums des Hg in der Quarzlampe aufgenommen. Es gelang, bei allen drei Elementen Hauptserien einfacher Linien aufzufinden, welche zu früher gefundenen Nebenserien gehören. Ferner wurde die magnetische Auflösung einiger Linien untersucht. Bemerkenswert ist die innerhalb dieser Gruppe mit wachsendem At.-Gew. steigende Tendenz zur B. von Kombinationen der Linien. (Ann. der Physik [4] 35. 860—80. 1/9. [13/6.]

SACKUR.

**F. Paschen**, *Über die Dispersion des Quarzes im Ultrarot.* Bisher war es nicht möglich, die Brechungsexponenten im Ultrarot genauer als auf 1—2 Einheiten in

der 5. Stelle zu bestimmen, weil der Vergleich der bolometrischen mit der okularen Einstellung diesen Fehler hervorrief. Durch die genaue Best. ultraroter Wellenlängen (PASCHEN, Ann. der Physik [4] 27. 537; C. 1909. I. 253) ist es jedoch möglich geworden, die gewöhnliche optische Methode auch im Ultrarot anzuwenden und alle hierzu notwendigen Einstellungen bolometrisch zu vollziehen. Nach dieser Methode bestimmt der Vf. die Brechungsexponenten des Quarzes in der Richtung der Achse im Ultrarot mittels eines Quarzprismas nach der neuen und der alten Methode und ermittelt die Brechungsexponenten mit einiger Genauigkeit bis auf die 6. Dezimale. Außerdem wird ein Vergleich mit den älteren Bestst. dieser Größe vollzogen. (Ann. der Physik [4] 35. 1005—8. 1/9. [27/6.]) SACKUR.

M. von Smoluchowski, *Zur Theorie der Wärmeleitung in verdünnten Gasen und der dabei auftretenden Druckkräfte*. Die Wärmeleitfähigkeit verd. Gase ist neuerdings mehrfach, besonders eingehend von KNUDSEN (Ann. der Physik [4] 34. 593; C. 1911. I. 1593) untersucht werden. Die theoretischen Ableitungen KNUDSENS sind jedoch nicht einwandfrei und bedürfen einer Richtigstellung. Deshalb gibt der Vf. auf Grund eigener früherer Arbeiten eine eingehende Theorie dieser Erscheinungen, vor allem des Temperatursprunges, der in sehr verd. Gasen zwischen Gas und Wand auftritt. Für einatomige Gase läßt sich dieser theoretisch ableiten, für mehratomige jedoch nicht. Besonders bei Wasserstoff ist der Wärmeausgleich zwischen Gas und Wand sehr unvollkommen; er scheint um so unvollkommener zu sein, je kleiner das Mol.-Gew., und je komplizierter der Bau der Molekeln ist. Der Wärmeausgleich ist auch von der Natur der festen Körper abhängig. Diese theoretischen Resultate stehen durchaus im Einklang mit den Verss. von KNUDSEN. (Ann. der Physik [4] 35. 983—1004. 1/9. [3/7.] Lemberg.) SACKUR.

P. Lasarew, *Über den Temperatursprung der Wärmeleitfähigkeit an der Grenze fester Körper und Gase*. Die allgemeinen Ergebnisse der Experimentalunterss. des Vfs. lauten dahin, daß beim Wärmeübergang von festen zu gasförmigen Körpern ein Temperatursprung stattfindet, dessen Größe mit der von SMOLUCHOWSKI (Ann. der Physik [3] 64. 101; Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien 107. II. A. 304; 108. II. A. 5; C. 99. II. 353) theoretisch berechneten sehr gut übereinstimmt. Das Zustandekommen dieses Temperatursprunges soll nach Vf. dadurch bedingt sein, daß sich an der Oberfläche fester Körper eine Adsorptionsschicht von Gasen bildet, deren Dicke mit der Länge der freien Molekelbahn übereinstimmt, und in welcher der Wärmeleitfähigkeitskoeffizient eine stetige Änderung erfährt. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. Phys. Teil. 69—100. 10/7. Moskau. Phys. Univ.-Lab.) v. ZAWIDZKI.

N. Paschski, *Berechnung der spezifischen Wärme einfacher Lösungen*. Zur Berechnung der spezifischen Wärme  $\vartheta$  einfacher Lsgg., d. h. solcher Lsgg. in denen zwischen dem Lösungsmittel und dem gel. Stoff keine chemische Wechselwirkung stattfindet, stellt Vf. folgende allgemeine Formel auf:

$$\vartheta s = X\psi + Y\theta - a(n-1)\alpha XY\Delta_0.$$

In derselben bedeuten:  $X$  Gramme Lösungsmittel in 1 cem der Lsg.;  $Y$  Gramme des gel. Stoffes in 1 cem der Lsg.;  $s$  die D. der Lsg.;  $\vartheta$  die spezifische Wärme der Lsg.;  $\psi$  die spezifische Wärme des Lösungsmittels;  $\theta$  die spezifische Wärme des gel. Stoffes;  $a$  und  $\Delta_0$  zwei Konstanten;  $n$  die Ionenzahl, in die der gel. Stoff zerfällt, und  $\alpha$  den Koeffizienten der elektrolytischen Dissoziation. Bezeichnet man  $\theta$  durch  $A$  und  $a(n-1)\Delta_0$  durch  $B$ , so nimmt obige Gleichung für wss. Lsgg., für die  $\psi = 1$  ist, die einfachere Gestalt  $\vartheta s = X + AY - BXY\alpha$  an. Weiter

berechnet Vf. aus den Angaben von THOMSEN und KOHLRAUSCH über die Werte von  $\mathcal{J}$ ,  $A$  und  $\alpha$  die Zahlenwerte der Konstanten  $A$  und  $B$  für folgende Lsgg.:

für wss. Lsgg. von:		für wss. Lsgg. von:			
$A$	$B$	$A$	$B$		
HNO <sub>3</sub> bei 18° . . .	0,279 76	0,482 29	NH <sub>4</sub> Cl bei 18° . . .	0,306 02	0,601 83
NaNO <sub>3</sub> bei 18° . . .	0,477 04	0,730 04	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> bei 18° . . .	0,211 72	0,071 722
KNO <sub>3</sub> bei 18° . . .	0,622 83	0,858 77	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> bei 18° . . .	0,485 21	1,311 74
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> bei 18° . . .	0,474 28	0,459 38	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> bei 18° . . .	0,903 53	2,016 6
NaCl bei 18° . . .	0,523 00	1,012 06	MgSO <sub>4</sub> bei 18° . . .	0,174 24	2,242 04
KCl bei 18° . . .	0,737 39	1,418 76	CH <sub>3</sub> COONa bei 18°	0,491 05	0,441 19

Für wss. Lsgg. von Nichtelektrolyten lautet die entsprechende Formel folgendermaßen:  $\mathcal{J}s = X + A'Y + B'XY$ . Für wss. Lsgg. des Äthylalkohols bei 29° berechnet Vf. die Zahlenwerte der Konstanten zu:  $A' = 0,551 65$  und  $B' = 0,80$ . (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. Phys. Teil. 166—84. 26/8.) V. ZAWIDZKI.

**E. Grüneisen**, *Das Verhältnis der thermischen Ausdehnung zur spezifischen Wärme fester Elemente*. Die vom Vf. früher aufgestellte empirische Formel für die Abhängigkeit der spezifischen Wärme von der Temp. (Ann. der Physik [4] 33. 33; C. 1910. II. 858) genügt den neuesten Bestst. bei tiefen Temp. nicht, sie muß daher im Sinne der EINSTEIN'schen Formel erweitert werden. Dagegen läßt sich zeigen, daß dann der Ausdehnungskoeffizient durch dieselbe Temperaturfunktion dargestellt werden muß wie die spezifische Wärme, ferner, daß das Verhältnis von Ausdehnungskoeffizient zur spezifischen Wärme die relative Zunahme der Eigenfrequenz durch den Druck darstellt. (Ztschr. f. Elektrochem. 17. 737 bis 739. 1/9. [27/5.\*] Vortr. Hauptversammlung d. Deutschen Bunsengesellsch. Kiel-Charlottenburg.) SACKUR.

**L. Wunder**, *Über die Bildung stehender Wellen in den Wandungen explodierender Gefäße*. Vf. hat bei verschiedenen Explosionsverss. die B. langer, vertikaler Splitter beobachtet, deren Breite in der Weise von der Art der Explosion abhing, daß die Splitter um so schmaler ausfielen, je größer die Brisanz des Sprengstoffs war. Die Gleichmäßigkeit dieser parallelen vertikalen Risse erklärt Vf. durch die Annahme, daß der Explosionsstoß die elastische Gefäßwand zu Schwingungen in Form von stehenden Wellen veranlaßte. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 24. 215 bis 217. Juli. Schloß Bieberstein i. d. Rhön.) BUSCH.

**H. Rebenstorff**, *Hofmanns elektrolytischer Apparat für bequemen Gebrauch*. Vf. gibt eine Reihe von Hinweisen für den Gebrauch des App. für chemische Lehrzwecke. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 24. 227—30. Juli. Dresden.) BUSCH.

**H. Rebenstorff**, *Einfache Ausführung von Versuchen mit Kohlensäure*. Beschreibung einer Reihe leicht auszuführender Demonstrationsversuche. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 24. 230—31. Juli.) BUSCH.

**F. Schranzhofer**, *Das Spratzen des Kupfers*. Man schmilzt in einer seichten Vertiefung eines Stückes Holzkohle ca. 2 g reines Cu mit der Leuchtgassauerstoffflamme nieder, erhitzt zur hellen Weißglut, läßt nach dem Abdrehen des Leuchtgashahnes den Sauerstoffstrom ein paar Sekunden einwirken und überdeckt dann das Ganze rasch mit einem 600 ccm-Becherglase. Zunächst bemerkt man über dem Cu eine grüne Flamme, dann erfolgt lebhaftes Aufsprühen, das Cu bedeckt sich mit einer Oxydschicht, die alsbald durchbrochen wird von pilzförmigen Auftreibungen. Eine österreichische Bronzescheidemünze zeigt bei gleicher Behandlung nach dem

Erstarren eine vollkommen glatte Oberfläche. Taucht man in das geschm. Cu Zn- oder Sn-Stäbe ein, so erhält man unter lebhaften Verbrennungserscheinungen Messing oder Bronze bis zum Spiegelmetall. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 24. 232. Juli. Wien.)  
BUSCH.

Dupré, *Beispiele zur Anwendung der Ionentheorie in der Analyse*. Vf. führt eine Anzahl charakteristischer Verss. zur Veranschaulichung des Verhaltens und der Wirkungsweise elementarer und komplexer Ionen an, welche zweckmäßig in die Vorträge oder in das Laboratoriumspraktikum einzufügen sind. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 24. 201—5. Juli. Cöthen. Chem. Lab. des Polytechnikums.)  
BUSCH.

## Anorganische Chemie.

Albert Wigand, *Die umkehrbare Lichtreaktion des Schwefels*. (Vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 65. 442; Ann. der Physik [4] 29. 32; C. 1909. I. 931. 1687.) Die Umwandlung des löslichen Schwefels in den unlöslichen ist eine umkehrbare

Lichttrk. und führt zu einem wahren photochemischen Gleichgewicht:  $S_2 \xrightleftharpoons[\text{Dunkel}]{\text{Licht}} S_\mu$ .

Dies wurde vom Vf. sowohl für Schwefellsgg., als für fl. Schwefel experimentell begründet. Bei der Dunkelreaktion:  $S_2 \rightleftharpoons S_\mu$  ist bei tiefen Temp. bis nahe zum Schmelzpunkt die Menge des  $S_\mu$  verschwindend klein; im Schmelzfluß verschiebt sich das Gleichgewicht mehr und mehr mit zunehmender Temp. zugunsten des  $S_\mu$ , der in der hoherhitzten Schmelze überwiegt. Die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung nimmt mit steigender Temp. zu und gehorcht in homogenen System der VAN'T HOFFSchen Regel für den Temperaturkoeffizienten von Reaktionsgeschwindigkeiten. Der in Schwefellösungen unter der Wirkung des Lichtes gebildete unl. Schwefel ist ein Kolloid, das bei höherer Konzentration der kolloidalen Lsg. geflockt ausfällt; die Entstehung dieses kolloidalen  $S_\mu$  bei der Belichtung wurde im Ultramikroskop verfolgt. Auch solche  $S_\mu$ -Lsgg., die dem bloßen Auge klar erscheinen, haben kolloide Natur und zwar herab bis zu einer Konzentration von 0,08 mg  $S_\mu$  in 100 cem  $CS_2$ ; danach ist es wenig wahrscheinlich, daß homogene wahre Lsgg. mit meßbar großer Konzentration von  $S_\mu$  existieren können. Zur quantitativen Trennung des kristalloiden und kolloiden Schwefels in einer belichteten Lsg. hat der Vf. eine Methode mit fraktionierter Fällung des  $S_\mu$  ausgebildet, welche hauptsächlich in einer dreimaligen Verdunstung des Lösungsmittels (Eintrocknen) und Wiederbehandeln mit  $CS_2$  besteht.

Der Einfluß der wichtigsten Faktoren (Konzentration von  $S_2$ , Temp., Rührung, Kataphorese, Volumen, bestrahlte Fläche, Lösungsmittel) auf das Gleichgewicht und die Reaktionsgeschwindigkeit von Schwefellösungen im Licht wurde untersucht. Infolge der Gegenrk. findet trotz der Belichtung eine Abnahme von  $S_\mu$  statt, wenn  $S_2$  klein ist gegen  $S_\mu$ . Mit steigender Temp. wird das Lichtgleichgewicht zugunsten von  $S_2$  verschoben; bei  $50^\circ$  scheint die Gleichgewichtskonzentration von  $S_\mu$  praktisch gleich Null zu sein. Vom körnigen  $S_\mu$  wird im Verhältnis zur Gesamtmenge weniger umgewandelt als vom kolloiden u. flockigen. Eine große Zunahme der umgewandelten  $S_\mu$ -Menge findet statt, wenn heftiger gerührt wird. Die Reaktionsgeschwindigkeiten sind verschieden, je nach dem Stadium, in welchem sich das System befindet. Die Kurve (Anfangskonzentration  $S_\mu = 0$ )

steigt zuerst steil an, schlägt bald mit starker Krümmung eine geneigtere Richtung ein u. strebt mit einer schwachen, gegen die Zeitachse konkaven Krümmung langsam dem Gleichgewichtswert der Ordinate zu, von wo an sie parallel zur Abszisse weitergeht. Die Ursachen für die Gestalt der Kurve werden diskutiert. — Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt mit der Konzentration  $S_1$  zu, jedoch nicht proportional. Neben der Wrkg. auf den Flockungsvorgang und die Geschwindigkeit der Gegenrk. hat Verstärkung des Rührtempos auf die eigentliche Lichtrk. keinen Einfluß; viel größer ist der Einfluß der elektrischen Kataphorese auf die Koagulation des  $S_\mu$ , und damit auf die Größe des Lichteffektes. Bei größerer Belichtungsdauer tritt nach Überschreitung eines Maximums eine eigenartige Umkehr der Lichtwrkg. ein, derart, daß in längerer Zeit weniger  $S_\mu$  gebildet wird als in kürzerer. Wenn bei gleicher Menge des einfallenden Lichtes das Flüssigkeitsquantum ohne Änderung der bestrahlten Fläche vergrößert wird, so nimmt bei gleicher Belichtungsdauer die absolute Menge des Lichtprod. zu. Wird die bestrahlte Fläche verkleinert, so nimmt die Menge des Lichtprod. ab, jedoch langsamer als proportional der variierten Oberfläche. Die von der gleichen einfallenden Lichtmenge gefällte Menge  $S_\mu$  ist bei gleicher Konzentration von  $S_1$  um so größer, je größer die Lösungswärme des betreffenden Lösungsmittels ( $CS_2$ ,  $CCl_4$ ,  $C_6H_6$ ) für rhombischen Schwefel ist; die zur Ausfällung gleicher Mengen von  $S_\mu$  aufgewendete Strahlungsenergie nimmt mit abnehmender Lösungswärme zu.

Für flüssigen Schwefel ließ sich durch neue Verss. nach der Gefrierpunktmethode die Verschiebung des Dunkelgleichgewichtes und der nachher im Dunkeln erfolgende Rückgang auf den Anfangszustand bestätigen.

Die Lichtabsorption in Schwefellsgg. und im fl. Schwefel wurde mit Spektrophotometer und Spektroskop im sichtbaren Spektrum u. im Ultraviolett bestimmt; die Absorption des fl. S erstreckt sich bis weit ins Ultraviolett. — Die Neubest. der Lösungswärmen in Schwefelkohlenstoff mit dem Eis calorimeter ergab für rhombischen  $-12,3$  und für löslichen amorphen Schwefel  $-1,0$  g-cal. pro Gramm. — Die Umwandlungsarbeit des Lichtes bei der Fällung von  $S_\mu$  aus einer Schwefellsg. wurde für  $CS_2$ ,  $CCl_4$  und  $C_6H_6$  berechnet; bei Ausfällung von 1 g  $S_\mu$  aus einer  $CS_2$ -Lsg. durch das Licht werden 15,8, aus  $CCl_4$  11,7, aus  $C_6H_6$  10,0 g-cal. chemisch aufgespeichert. Zwischen dem spezifischen Einfluß des Lösungsmittels auf die Lichtreaktionsgeschwindigkeit u. der Lösungswärme von rhombischem Schwefel für das betreffende Lösungsmittel ergab sich ein quantitativer Zusammenhang. — Der Ausnutzungsfaktor der absorbierten Strahlungsenergie wurde zu  $2,4\%$  berechnet. (Ztschr. f. physik. Ch. 77. 423—71. 15/8. [6/2.] Physik. Inst. Halle u. Dresden.)

BLOCH.

Arthur Stähler und Friedrich Meyer, Neubestimmung des Verhältnisses der Molekulargewichte von Kaliumchlorat und Kaliumchlorid. Das Atomgewicht des Chlors ist noch nicht genügend festgelegt. Zweck der Unters. war, durch eine neue exakte Best. des Verhältnisses  $KClO_3 : KCl$  eine Entscheidung darüber zu bringen, welcher unter den verschiedenen Werten dem Chlor zukommt, und zugleich eine kritische Revision der Arbeit von STAS zu liefern. Kaliumchlorat wurde unter Verwendung der Zentrifuge mehrfach umkrystallisiert und durch HCl in das Chlorid verwandelt; bei der Zerlegung des Chlorats durch Erhitzen des trockenen Salzes sind Materialverluste fast unvermeidlich. Bei Nachprüfung der Methode von STAS ergab sich, daß sowohl das Trocknen des  $KClO_3$ , als auch das Schm. mit darauffolgender Wägung fehlerhaft ist; bei  $350^\circ$  getrocknetes Salz zeigt zwar nach dem Schm. nur eine äußerst geringe Gewichtsabnahme, ist aber trotzdem schon durch das Trocknen unter diesen Umständen weitgehend zers. worden,

da es eine beträchtliche Menge Cl-Ionen enthält. Ein weiterer Fehler von STAS war, daß er nach beendeter Zers. des Chlorats durch HCl einen Teil des KCl ungelöst zurückbehält, wodurch von den Krystallen eingeschlossenes Chlorat der Zers. entgehen kann.

Die Umkrystallisation des Kaliumchlorats erfolgte in Platingefäßen zunächst unter Zusatz von KOH, später aus reinstem W. Arbeitet man bei konstanter Temp., so krystallisiert es mit einer sehr kleinen konstanten Menge KCl aus der Lsg.; diese Verunreinigung ist aber so verschwindend gering, daß den Angaben GUYES (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 411; C. 1906. II. 196) ein Versehen zugrunde liegen muß. Beim Schm. verliert es über 0,1% an Gewicht; die Zers. ist dabei um so geringer, je schneller das Schm. erfolgt. F. des reinen  $\text{KClO}_3$ , 357°, D.<sup>16</sup> 2,337. — Das Zersetzungsgefäß bestand aus einem Quarzglaskölbchen von ca. 45 mm Durchmesser mit Zu- und Ableitungsröhrchen, an das sich durch Schiffe 2 ähnlich konstruierte Quarzglasvorlagen zum Auffangen der bei der Zers. mit übergerissenen Substanzmengen, sowie ein Phosphorpenoxydrohr zur Wasserbest. schalten ließen. Nach beendeter Best. des W. im exsiccatorgetrockenen Salz durch Schm. im trockenen Luftstrom und Wägung des  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Rohrs wurde das im Zersetzungsgefäß befindliche geschm. Chlorat mit der zur Lsg. des entstehenden Chlorids nötigen Menge W. übergossen u. die Vorlagen angesetzt, von denen die erste durch fl. Luft + A. auf  $-60$  bis  $-50^\circ$ , die zweite durch fl. Luft auf ca.  $185^\circ$  abgekühlt war. Dann wurde unter Kühlung des Zersetzungsgefäßes mit reinstem W. von  $0^\circ$  HCl eingeleitet, bis die Gasentw. eben begann, und das Kühlbad entfernt, worauf die Zers. des Chlorats unter Erwärmung der Fl. von selbst weiterging; zum Schluß wurde bis zum Aufhören der Gasentw. erhitzt. Die schwach gelbe Fl. wurde wieder auf nahezu  $0^\circ$  abgekühlt, mit HCl behandelt etc. u. dies so lange wiederholt, bis zum Schluß in der Hitze eine klare, farblose Lsg. von KCl übrig blieb, die sich mit HCl nicht mehr gelb färbte, und die durch Erhitzen bis nahe zum Kp. im trockenen Luftstrom langsam eingedunstet wurde; die überdestillierende wss. HCl kondensierte sich in den nunmehr auf Zimmertemp. gehaltenen Vorlagen. Das Salz im Zersetzungscolben wurde noch einige Zeit auf  $200$ — $300^\circ$  erhitzt, schließlich in einer Stickstoffatmosphäre geschm., im trockenen Luftstrom erkalten gelassen u. gewogen. Der Inhalt der Vorlagen hinterließ nach dem Abdampfen im Quarztiegel eine äußerst geringe Menge Salz, das nur zum kleinsten Teil aus KCl, hauptsächlich aus  $\text{KClO}_4$  bestand, da beim Abdunsten der wss. Lsgg. von Chloroxyden am Licht *Überchlorsäure* entsteht. Das Salzgemisch wurde daher durch Zugabe einiger Tropfen reiner  $\text{HClO}_4$  quantitativ in  $\text{KClO}_4$  verwandelt u. als solches nach dem Trocknen bei ca.  $300^\circ$  gewogen. — Die Daten aus 2 Versuchsreihen ergaben, daß für  $\text{O} = 16$  und  $\text{K} : \text{Cl} = 1,102641$  die *Atomgewichte des Kaliums und Chlors* die Werte haben:  $\text{K} = 39,097 \pm 0,0004$ ,  $\text{Cl} = 35,458 \pm 0,0004$ .

Zur *Darstellung reinsten Wassers* wurde dest. W. mehrere Tage mit alkal. Permanganatlg. im Sonnenlicht stehen gelassen, aus einem RICHARDSSchen Kolben mit Glaskühler abdest., zur Entfernung von etwa vorhandenem  $\text{NH}_3$  mit etwas  $\text{KHSO}_4$  und, um Ggw. von Kieselsäure möglichst zu vermeiden, unter Verwendung eines Zinnkühlers u. schließlich nochmals für sich durch einen Platinkühler dest. — Der zur Zers. erforderliche Luftstrom wurde durch 4 Türme mit Glasperlen + 33%ig. KOH, Glasperlen + konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , KOH in Stücken u. Glasperlen +  $\text{P}_2\text{O}_5$  gereinigt und passiert schließlich noch eine in fl. Luft getauchte Glasspirale zur Kondensation von aus den Trockenmitteln stammenden Verunreinigungen (schwefelige Säure, Phosphorwasserstoff). Der N wurde aus  $\text{NH}_3$  in einem mit Kupferstückchen gefüllten, elektrisch geheizten Verbrennungsrohr dargestellt und wie die Luft gereinigt. Der HCl wurde durch gelindes Erwärmen von konz. Salzsäure



(1,19) entwickelt und durch ein in die Gasleitung eingeschm. Chlorcalciumrohr getrocknet. — Die Durchrechnung für die Vakuumkorrektur ergab die Notwendigkeit, Luftfeuchtigkeit, Luftdruck und Temp. während der Wägungen zu beobachten. (Ztschr. f. anorg. Ch. 71. 378—401. 19/8. [3/6.] Berlin. Chem. Inst. der Univ.)  
HÖHN.

J. Joly, *Über eine Methode zur Untersuchung der Radiummenge in Gesteinen und Mineralien etc.* Das zu untersuchende Mineral etc. wird so fein gemahlen, daß es durch ein Sieb mit 60 Maschen pro Zoll geht, mit der vierfachen Menge seines Gewichtes an Natrium-Kaliumcarbonatgemisch gemengt und in einem Platingeß im elektrischen Widerstandsofen erhitzt. Die bei dem Schmelzen durch Zers. des Minerals frei werdende emanationshaltigen Gase werden durch zwei U-Rohre mit Natronkalk in Gasballons aus Gummi geleitet, aus denen sie in das zur Messung dienende evakuierte Elektroskop übergeführt werden. Der Druck im Elektroskop wird dann auf den der Atmosphäre gebracht, indem man die Luft zutreten läßt, die zum Auswaschen der letzten Emanationsspuren durch das Schmelzgefäß und die Absorptionsröhren gegangen ist. Der Vf. zeigt an der Hand verschiedener Emanationsbest. in Graniten und Tuffen, daß die Schmelzmethode gute Resultate liefert. Im allgemeinen erhält man nach dieser Methode höhere Werte wie nach der gewöhnlichen Lösungsmethode. Bemerkenswert ist die gute Wrkg. eines Zusatzes von Borsäure zu dem zu schmelzenden Material; die Schmelze wird hierdurch homogener. (Philos. Magazine [6] 21. 134—50. Juli.)  
BUGGE.

E. C. Snow, *Bemerkung zu der Abhandlung von Prof. E. Rutherford und H. Geiger über: „Die wahrscheinlichen Schwankungen in der Verteilung der  $\alpha$ -Teilchen“.* (Vgl. Philos. Magazine [6] 20. 698; C. 1910. II. 1363.) Der Vf. wendet die von PEARSON (Phil. Trans. 186. A. S. 343) entwickelte Theorie idealer Frequenzkurven auf die Verteilung der von RUTHERFORD und GEIGER gefundenen Zahlen an. Die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment ist in den  $\frac{1}{4}$  Minutenintervallen besser als in den  $\frac{1}{8}$  Minutenintervallen. Dieses Ergebnis ist mit RUTHERFORD und GEIGERS Resultat nicht im Einklang. (Philos. Magazine [6] 21. 198—200. Juli. [März.] London E. C. The Sir JOHN CASS Techn. Inst.)  
BUGGE.

H. Geiger, *Die Umwandlung der Aktiniumemanation.* Der Vf. untersuchte nach der Scintillationsmethode die Reichweiten der  $\alpha$ -Teilchen, welche die Aktiniumemanation aussendet. Die Resultate dieser Unters. beweisen, daß die Aktiniumemanation komplex ist und aus zwei  $\alpha$ -Strahlen aussendenden Prodd. besteht. Das erste Prod. — die Emanation — besitzt eine Halbwertzeit von 4 Sekunden und sendet  $\alpha$ -Strahlen aus, deren Reichweite 5,7 cm beträgt. Die Reichweite der  $\alpha$ -Strahlen des zweiten Produkts, dem eine Periode von ca.  $\frac{1}{500}$  Sekunde zukommt, beträgt 6,5 cm. Dies letztere Prod. trägt eine positive Ladung und ist wahrscheinlich ein fester Körper. (Philos. Magazine [6] 21. 201—4. Juli. Manchester. Victoria Univ. Phys. Lab.)  
BUGGE.

Karl Steinberg, *Über den Halleffekt bei jodhaltigem Kupferjodür.* Nach den Verss. von BÄDEKER (Ann. der Physik [4] 29. 566; C. 1909. II. 253) ist reines Kupferjodür ein sehr schlechter, jodhaltiges dagegen je nach seinem Jodgehalt ein guter Leiter der Elektrizität. In Fortsetzung dieser Versuche wurde der HALL-Effekt in reinem und J-haltigen Kupferjodür genau untersucht. Die Substanzen wurden folgendermaßen hergestellt: Platin wurde auf Glas eingebraunt und durch kathodische Zerstäubung mit Cu bedeckt, welches durch Joddämpfe jodiert wurde. Die Dicke der so entstehenden Schicht wurde durch Interferenzfarben geschätzt

Die Verss. führten zu folgenden Ergebnissen: Die Transversalkraft im HALLSchen Effekt ist proportional dem Primärstrom und der magnetischen Feldstärke, wenigstens in einem gewissen Bereich; das Vorzeichen des Rotationskoeffizienten ist positiv. Seine Größe ist vom Jodgehalt, also auch von der Leitfähigkeit abhängig, sie nimmt mit wachsendem spezifischen Widerstand erst langsam, dann schneller zu und steigt schließlich dem Widerstande proportional. Diese Resultate stehen in Einklange mit der Theorie. Ein longitudinaler HALL-Effekt konnte in Übereinstimmung mit älteren Verss. von BÄDEKER nicht gefunden werden. (Ann. der Physik. [4] 35. 1009—33. 2/9. [9/6.] Jena. Physik. Inst. d. Univ.) SACKUR.

Otto Ruff und Herbert Lickfett, *Über Bromide des Vanadins*. Bisher sind bekannt Vanadinoxytribromid,  $\text{VOBr}_3$ , Vanadinoxydibromid,  $\text{VOBr}_2$ , und Vanadintribromid,  $\text{VBr}_3$ . Vff. haben die bei den Chloriden (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 506; C. 1911. I. 1111) gesammelten Erfahrungen bei der Gewinnung der Bromverbb. benutzt. Läßt man auf ein Gemenge von *Vanadinpentoxyd* und Schwefel bei Rotglut ein Gemisch von Brom und Schwefelbromür einwirken, so erhält man im Destillat nicht, wie bei den Chloriden, das entsprechende Vanadinoxytribromid,  $\text{VOBr}_3$ , sondern ein Prod., das beim Erhitzen im Vakuum bis  $240^\circ$  reines Vanadinoxydibromid,  $\text{VOBr}_2$ , als Rückstand hinterläßt, während Schwefelbromür und Brom abdestillieren. Bei  $360^\circ$  sublimiert das  $\text{VOBr}_2$ , zers. sich aber dabei teilweise unter B. von Vanadinoxybromid,  $\text{VOBr}$ . Erhitzt man dieses im Vakuum auf  $480^\circ$ , so sublimiert Vanadintribromid, während *Vanadintrioxyd* als Rückstand hinterbleibt.

Die Darst. von *Vanadinoxydibromid*,  $\text{VOBr}_2$ , aus Vanadinpentoxyd, S u. Bromschwefelbromür geschah in einem im Verbrennungsofen erhitzten Jenenser Rohr; über Einzelheiten der Apparatur vgl. das Original. Sobald das Rohr mit dem Dampf des Bromschwefelbromürgemisches gefüllt ist, erhitzt man auf  $500\text{--}600^\circ$  u. regelt das Zutropfen des Br so, daß möglichst wenig Fl. abdestilliert; es entweicht  $\text{SO}_2$ . Zum Schluß wird auf  $700\text{--}800^\circ$  erhitzt und dann das Br durch trockenes  $\text{CO}_2$  vertrieben. Im kalten Teile des Rohres setzt sich ein schwarzbraunes, schweres, klebriges Prod. ab; in die Vorlage destilliert wenig dunkle Fl., die bald zu einer Kruste erstarrt. Beide Prodd. werden im Vakuum erhitzt; bei ca.  $30^\circ$  geht Br, bei  $57\text{--}58^\circ$  eine rote Fl. ( $\text{S}_2\text{Br}_2$ ?) über. Das als Rückstand hinterbleibende  $\text{VOBr}_2$  ist hellgelb; es wurden V u. Br analytisch bestimmt. Im Vakuum ist  $\text{VOBr}_2$  nicht ohne Zers. flüchtig; bei  $320^\circ$  sublimiert es unter B. einer metallglänzenden Kruste; gleichzeitig aber treten braunrote Dämpfe u. etwas schwarzes  $\text{VBr}_3$  als Sublimat auf. Der Rückstand färbt sich dunkel und wurde nach 2—3 Stdn. violett. Das entstandene *Vanadinoxybromid*,  $\text{VOBr}$ , ist ein violettes Prod., das anseheinend regulär, gewöhnlich in Oktaedern krystallisiert; zerfällt bei  $480^\circ$  unter vermindertem Druck allmählich in schwarzes  $\text{VBr}_3$ , das sublimiert, und schwarzes Vanadintrioxyd, das im Rückstand bleibt.  $\text{VOBr}$  ist swl. in W., Acetanhydrid, Essigester, Aceton; unl. in A., Ä., Eg., Chlf.; D.<sup>18</sup> 4,0002 (unter Toluol bestimmt). — Bei der Einw. von Br auf feingepulvertes, sauerstoffreies *Vanadincarbid*,  $\text{V}_4\text{C}_3$ , bei  $500\text{--}600^\circ$  entsteht *Vanadintribromid*,  $\text{VBr}_3$ , das sich als schwarze Kruste im kälteren Teil des Rohres absetzt, während Kohle hinterbleibt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2534—38. 23/9. [5./8.] Danzig. Anorg. u. elektrochem. Lab. d. Techn. Hochschule.) JOST.

Otto Ruff und Herbert Lickfett, *Vanadinfluoride*. Bei Verss., die Fluoride durch Einw. von Fluor auf technisches Vanadinmetall oder Vanadinchloride zu bereiten, ergaben sich, neben wenig  $\text{VF}_5$ , Gemische verschiedener Fluoride, die sich nicht trennen ließen. Trotzdem dürfte unter bestimmten Bedingungen diese Methode zum Ziele führen. — Vff. erzielten ohne große Schwierigkeiten einheitliche Verbb.

des drei-, vier- und fünfwertigen V durch Behandlung der Vanadinhalogenide mit wasserfreier Flußsäure. Die verwendeten Chloride und Bromide müssen rein sein (vgl. vorsteh. Ref.). Im Gegensatz zu V-Tetrafluorid und Vanadinoxytrifluorid entsteht das *Vanadintrifluorid*,  $\text{VF}_3$ , aus dem zugehörigen Chlorid erst bei höherer Temp. Unterhalb  $100^\circ$  wirkt wasserfreie HF auf  $\text{VCl}_3$  nur wenig ein; bei  $120$  bis  $130^\circ$  beginnt die B. eines braunen, Cl-haltigen Zwischenprodd., das bei  $340^\circ$  in ein ebenfalls noch Cl enthaltendes zweites Zwischenprod. (ll. in W.) übergeht. Erst wenn man dieses im HF-Strom 6—8 Stdn. auf dunkle Rotglut erhitzt, erhält man das Trifluorid als einheitliches Prod. Die Rk. wurde im Platinrohr ausgeführt. Die *wasserfreie Flußsäure* (aus trockenem Kaliumdifluorid) wurde in einer Kupferbombe von etwa 600 ccm Inhalt aufbewahrt, die mit kupfernem Zu- u. Ableitungsrohr u. Schraubverschlüssen versehen war. Mit Hilfe eines  $\text{N}_2$ -Stromes wurde der HF (aus der auf  $16$ — $18^\circ$  erwärmten Bombe) über das  $\text{VCl}_3$  weggeführt. Sämtliche Teile der Apparatur müssen vollkommen trocken sein, da die geringste Spur W. die B. von Oxyfluoriden und Oxyd zur Folge hat. Man erhitzt langsam auf  $200^\circ$ , läßt nach ca. 8 Stdn. erkalten und verdrängt den HF bei ca.  $100^\circ$  durch  $\text{N}_2$ . — Für die *Analyse der Vanadinfluoride* mußte ein Verf. ausgearbeitet werden (Best. von F neben V), das Vff. eingehend beschreiben. Das Fluorid wird mit Kaliumhydroxyd und wenig Natriumsuperoxyd als Oxydationsmittel im bedeckten Silberiegel geschmolzen; das V bestimmt man durch Titration mit  $\text{KMnO}_4$ . Bei der Fluorbest. zeigte sich, daß weder die Fällung als  $\text{CaF}_2$  aus der vanadathaltigen Lsg., noch die direkte Zers. des Fluorids durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in Ggw. von Quarzpulver und die Wägung des  $\text{SiF}_4$  zum Ziel führten. Als anwendbar erwies sich schließlich ein Verf., ähnlich demjenigen, welches die Vff. bei der Analyse des Wolfram- und Molybdänhexafluorids benutzt hatten.

Das Vanadintrifluorid ist ein gelbgrünes Prod.; F. über  $800^\circ$ ; sublimiert erst bei heller Rotglut; D.<sup>19</sup> 3,3628 (in Toluol bestimmt); fast unl. in W.; unl. in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, wie A., Ä., Eg., Chlf.,  $\text{CS}_2$ , u. in den wasserfreien anorganischen Chloriden. Färbt sich mit NaOH schwarz. — *Vanadintetrafluorid*,  $\text{VF}_4$ ; durch Einw. von HF auf Vanadintetrachlorid bei tiefer Temp. ( $\text{CO}_2$ -A.-Mischung). Als Reaktionsgefäß dient ein Pt-Kolben mit Pt-Rückflußkühler, welcher gleichfalls mit  $\text{CO}_2$ -A.-Gemisch beschickt wird. Man läßt die Temp. des Kolbens allmählich steigen; bei  $-28^\circ$  setzt die Rk. ein und ist nach etwa 2 Stdn. bei  $0^\circ$  in der Hauptsache beendet. Die HF wird bei  $20$ — $25^\circ$  Badtemp. noch so lange im Sieden gehalten, bis die HCl-Entw. aufhört; alsdann kocht man die überschüssige HF fort und vertreibt die letzten Reste durch  $\text{CO}_2$  oder  $\text{N}_2$  bei  $50^\circ$ .  $\text{VF}_4$  ist ein braungelbes, lockeres Pulver; äußerst hygroskopisch; zerfließt an der Luft zu einer blauen Fl.; D.<sup>23</sup> 2,9749 (unter Toluol); ll. in W. mit blauer Farbe; l. in Aceton (tiefgrün), Eg. (blaugrün) u. unter Gasentw. und Verfärbung in Phosphoroxychlorid (erst tiefrot, dann farblos); wl. in Sulfurylchlorid, Siliciumtetrachlorid, A. u. Chlf.; sonst unl. Bei der Best. des F. beginnt die Substanz bei ca.  $200^\circ$  das Glas rotbraun zu färben; bei  $325^\circ$  fand heftige Gasentw. statt. Erhitzt man das  $\text{VF}_4$  in Pt-Rohr mit Glasvorlage, so tritt bei ca.  $325^\circ$  Zers. ein; in der mit  $\text{CO}_2$ -A.-Gemisch gekühlten Vorlage verdichtete sich ein weißer, krystallisierter Körper, dessen Lsg.  $\text{KMnO}_4$  nicht entfärbte, das V also in seiner fünfwertigen Form enthielt ( $\text{VF}_5$ ); als Rückstand hinterblieb reines Vanadintrifluorid.

*Vanadinoxydifluorid*,  $\text{VOF}_2$ ; Darst. aus  $\text{VOBr}_2$  analog derjenigen des  $\text{VF}_3$  aus  $\text{VCl}_3$ ; gelb; D.<sup>19</sup> 3,3956 (unter Toluol); etwas l. in Aceton, sonst unl. — *Vanadinoxytrifluorid*,  $\text{VOF}_3$ , aus Vanadinoxytrichlorid (wie beim  $\text{VF}_4$ ) oder durch Erhitzen von Vanadintrifluorid im Sauerstoffstrom; sehr harte, gelblichweiße Krusten; äußerst hygroskopisch; zerfließt an der Luft zu einer braungelben Lsg.; läßt sich im  $\text{O}_2$ -Strom schon bei  $130^\circ$  sublimieren; D.<sup>20,5</sup> 2,4591 (unter Toluol); ll. in W.

(Lsg. intensiv gefärbt);  $\text{POCl}_3$  löst unter Gasentw. (bordeauxrot); l. in sd. Chlf. u. Acetanhydrid; wl. in Phosphortrichlorid und Arsentrichlorid; sonst unl. Glas wird bei gewöhnlicher Temp. langsam, beim Erhitzen sofort unter Abscheidung von rotem Vanadinpentoxyd angegriffen. Beim Erhitzen in Glasröhrchen zers. sich das  $\text{VOF}_3$  mit dem Glas bei ca.  $132^\circ$  (rot); die Substanz wird allmählich schwarz, schm. bei ca.  $300^\circ$  u. sd. bei  $480^\circ$ . — *Vanadinpentafluorid*,  $\text{VF}_5$ ; man leitet über Vanadintetrafluorid, das langsam bis  $650^\circ$  erhitzt wird, einen trockenen  $\text{N}_2$ -Strom; die Glasvorlage wird durch  $\text{CO}_2$ -A.-Gemisch gekühlt. Die Zers. beginnt schon bei  $325^\circ$ ; als Rückstand bleibt  $\text{VF}_3$ . Das  $\text{VF}_5$  ist rein weiß; besitzt schon bei Zimmertemp. einen merklichen Dampfdruck; ll. in W., A., Chlf., Aceton und Lg. mit gelber bis rotgelber Farbe; unl. in  $\text{CS}_2$ ; D.<sup>10</sup> 2,1766 (unter  $\text{CS}_2$ ); färbt sich an feuchter Luft, infolge B. von Vanadinoxidfluoriden, gelb. Aus diesem Grunde wird die Substanz am besten bei  $0^\circ$  in einem gut verschlossenen Platinröhrchen aufbewahrt. Glas wird in der Kälte langsam, beim Erwärmen schneller unter Abscheidung von roter Vanadinsäure angegriffen. Toluol und Ä. werden unter B. einer grünen Lsg. zers.; der Rückstand ist schwarz. Erhitzt man  $\text{VF}_5$  im geschlossenen Glasröhrchen, so tritt selbst oberhalb  $200^\circ$  noch kein Schmelzen ein; dabei reagiert die Substanz überaus rasch und energisch mit den Wänden des Röhrchens, rotes Vanadinpentoxyd und Siliciumtetrafluorid bildend, welches das Röhrchen sprengt. Der Kp. des  $\text{VF}_5$  wurde nach SMITH, MENZIES in Paraffinöl bestimmt und bei 758 mm zu  $111,2^\circ$  (korr.) gefunden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2539—49. 23/9. [5/8.] Danzig. Anorg. u. elektrochem. Lab. d. Techn. Hochschule.) JOST.

A. Sieverts und E. Bergner, *Tantal, Wolfram und Wasserstoff*. (Vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 74. 277; C. 1910. II. 1446, und v. PIRANI, Ztschr. f. Elektrochem. 11. 555; C. 1905. II. 883.) Vff. haben die Wasserstoffabsorption von Tantal (und Wolfram) bei verschiedenen Temp. und Drucken festgestellt. Der für die Unters. benutzte Ta-Draht (von SIEMENS & HALSKE) hatte einen Durchmesser von 0,3 mm; die Verss. wurden in der früher beschriebenen Weise ausgeführt. Zur Best. des freien Volumens benutzte man Argon, weil Stickstoff von  $900^\circ$  ab mit Ta reagiert; nach 1-stdg. Erhitzen auf  $920$ — $1030^\circ$  waren von 1 g Ta 2,2 ccm  $\text{N}_2$  gebunden, die im Vakuum nicht wieder abgegeben wurden. Wahrscheinlich überzieht sich das Metall sehr bald mit einer schützenden Decke von Nitrid, das bei  $1000^\circ$  noch keine merkliche Dissoziationsspannung besitzt. Die Versuchsergebnisse sind im Original tabellarisch zusammengestellt. Vor den Verss. wurde das Ta im Vakuum bis  $1200^\circ$  erhitzt; dabei gaben 9,2 g Metall 1,8 ccm Gas ab. Nach dem Zulassen des  $\text{H}_2$  stellten sich die Gleichgewichte rasch ein; das Abpumpen des Gases aus dem h. Ta gelang ohne Schwierigkeit.

Nach dem Erhitzen in Argon ist das Ta bei  $630^\circ$  gegen  $\text{H}_2$  auffallend inaktiv; auch nach 90 Minuten war noch keine konstante Einstellung erreicht. Dagegen ergab ein Vers. bei  $830^\circ$  schon nach 5 Minuten den n. Absorptionswert. Erhitzte man das Metall vorher in  $\text{H}_2$  auf  $900^\circ$ , so war es auch bei  $630^\circ$  reaktionsfähiger und sättigte sich in 10 Minuten. — Ein ähnliches Verhalten zeigt *Palladium* in  $\text{H}_2$ . — Verss. bei vermindertem Wasserstoffdruck und Temp. unter  $450^\circ$  scheiterten an der geringen Reaktionsgeschwindigkeit; von  $320^\circ$  abwärts nahm das vorher von  $\text{H}_2$  befreite Ta praktisch überhaupt keinen  $\text{H}_2$  mehr auf. Wird aber das Metall in  $\text{H}_2$  auf  $800^\circ$  erhitzt und dann langsam auf Zimmertemp. abgekühlt, so enthält 1 g Ta ca. 47 ccm  $\text{H}_2$ . Man erreicht die Sättigung mit  $\text{H}_2$  bei niederen Temp., wie aus den Verss. hervorgeht, viel schneller, wenn das Ta vorher bei höherer Temp. mit  $\text{H}_2$  beladen wird. Das gasfreie Metall ist gegen  $\text{H}_2$  unterhalb  $500^\circ$  auffallend inaktiv.

Würde die Löslichkeit dem HENRYschen Gesetz folgen, so müßte für jede

Temp. der Quotient  $p:m$  konstant sein. Dies ist indessen nicht der Fall; dagegen ist der Bruch  $\sqrt{p}:m$  nahezu konstant. Bis 100 mm abwärts sind die Werte fast gleich; bei noch kleineren Drucken ist ein Ansteigen der Werte erkennbar; d. h. die absorbierten Mengen sind kleiner, als zu erwarten wäre. Die Löslichkeit des  $H_2$  in Ta ist also bei konstanter Temp. der Wurzel aus dem Gasdrucke proportional. — Im Original sind die Verhältnisse durch eine Löslichkeitskurve für gleichen Druck und verschiedene Temp. veranschaulicht. Eine Gewähr für die Richtigkeit der Messungen ergibt sich aus der Unabhängigkeit der Löslichkeitszahlen von der Menge des Ta. Die Löslichkeit nimmt in dem ganzen untersuchten Bereich mit steigender Temp. ab. Der Einfluß gleicher Temperaturdifferenzen auf die Löslichkeitsverminderung ist dabei in den verschiedenen Temperaturintervallen sehr verschieden. — Eine ähnliche Löslichkeitskurve ist an Metallgaslsgg. bisher nur einmal beobachtet worden, und zwar an Pd und  $H_2$ ; auch in der Größenordnung der Löslichkeit stehen Ta und Pd einander sehr nahe. Der Grund für dieses gleiche Verhalten von Ta und Pd dürfte in der besonderen Bindung des Gases zu suchen sein; die Art der Bindung ist vorläufig noch nicht geklärt. Bei den Metallen mit geringem  $H_2$ -Absorptionsvermögen: Ni, Fe, Co, Pt, Cu, nimmt die Löslichkeit mit steigender Temp. zu. Während also beim Ta und Pd der Vorgang der Absorption exotherm ist, verläuft er bei den übrigen Metallen endotherm. — Die Abhängigkeit der absorbierten Gasmenge vom Druck wurde nur für Temp. oberhalb  $450^\circ$  festgestellt. Das Ta löst bei gegebener Temp. eine  $H_2$ -Menge, die der Quadratwurzel des Druckes proportional ist, und verhält sich darin ganz ebenso wie alle übrigen gaslösenden Metalle. — Mit vorstehenden Ergebnissen stimmen die Beobachtungen von v. PIRANI fast in allen Punkten überein. Der vorher elastische Draht war nach dem Behandeln mit  $H_2$  brüchig und krystallinisch geworden und erlangte beim Erhitzen auch im Vakuum seine frühere Beschaffenheit nicht wieder, trotzdem der  $H_2$  dem Ta beim Glühen im Vakuum vollständig entzogen wird. Die Rk. zwischen Gas und Metall ist also reversibel, die Strukturveränderungen aber nicht. Erst wenn die Struktur des Drahtes bei hoher Weißglut durch Sintern wieder dichter wird, gewinnt er allmählich die alten Eigenschaften zurück. Demnach sprechen die Verss. nicht dafür, daß ein Teil des  $H_2$  anders gebunden ist als der Rest. — Ähnliche Verss. wurden mit *Wolfram* (von JULIUS PINTSCH) angestellt. Durch Erhitzen im Vakuum wurden dem Metall geringe Gasmengen entzogen, ebenso nach dem Glühen und Erkalten in  $H_2$  (Tabellen im Original). Als Vergleichsgas konnte  $N_2$  benutzt werden, der bis  $1500^\circ$  nicht mit W reagiert. Eine Abhängigkeit der Absorptionswerte von der Wolframmenge und der Temp. war nicht zu erkennen. Die Löslichkeit bis  $1500^\circ$  ist nur sehr klein. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2394—2402. 23/9. [15/7.] Leipzig. Lab. f. angew. Ch. d. Univ.) JOST.

Marcel Delépine, *Komplexe Salze. (IX.) Über die Pyridinopentachloriridate.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences, siehe S. 193.) Nachzutragen ist folgendes. Die Alkalipyridinopentachloriridate erzeugen in den Lsgg. der primären aliphatischen Amine, des Benzylamins, Piperidins, Pyridins, Chinolins, Isochinolins, Nicotins, Pilocarpins, Cocains dunkelrote, krystallinische Ndd., die in A. leichter l. sind. als in W. Mit Strychnin-, Atropin- und Chininsalzlsgg. entstehen rosafarbene, amorphe, in A. zl. Fällungen. Die meisten dieser organischen Salze entfärben sich mit der Zeit, rascher in der Hitze. Die Morphin- und Sparteinsalzlsgg. bewirken augenblicklich eine Reduktion ohne Fällung, die Brucinsalzlsgg. einen gelatinösen Nd. von Pyridinopentachloriridit. Die Anilinsalzlsgg. geben eine grünblaue Färbung, sodann einen amorphen Nd. von gleicher Farbe. — Eine ausgezeichnete Rk. der Pyridinopentachloriridate beruht auf der Löslichkeit der freien S. in Amylalkohol. Schüttelt man die durch eine starke S. angesäuerte

Lsg. eines Pyridinopentachloriridats mit Amylalkohol, so färbt sich die alkoh. Lsg. prächtig violett, ähnlich wie die Lsg. von Jod in  $\text{CS}_2$ . — Das Na-Salz enthält mehr als 6 Mol. Krystallwasser. — Das Thalliumsals bildet dunkelviolette, wasserfreie Krystalle. — Pyridinpyridinopentachloriridat,  $[\text{Ir}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{Cl}_5](\text{C}_5\text{H}_5\text{N})$ , schwarze, wasserfreie Nadeln, l. bei  $18^\circ$  in 1400 Tln. W., leichter l. in h. A. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. 771—78. 5/8. Paris. École sup. de Pharm.) DÜSTERBEHN.

**G. Tammann**, *Über die Änderung der Eigenschaften der Metalle durch ihre Bearbeitung*. (Vgl. FAUST u. TAMMANN, Ztschr. f. physik. Ch. 75. 108; C. 1911. I. 287; TAMMANN, Ann. der Physik. [4] 8. 198; WERIGIN, LEWKOJEV, TAMMANN, Ann. der Physik. [4] 10. 647; C. 1903. I. 863.) Während die elastischen Eigenschaften bei der Bearbeitung der Metalle (z. B. bei der Formung zu Draht die Zug- u. Druckfestigkeit) stark durch Verkleinerung des Kornes anwachsen, ändern sich andere vektorielle Eigenschaften infolge der Orientierung der Krystalle relativ wenig. Beim elektrischen Widerstand ist diese Änderung recht merklich u. geht, wenn die Orientierung der Gleitlamellen durch Ausglühen aufgehoben wird, wieder zurück. Die skalaren Eigenschaften, wie D. und Energieinhalt, ändern sich nur unerheblich, hauptsächlich infolge sekundärer Ursachen. Die Zerteilung durch Gleitflächen erklärt die große Änderung der elastischen Eigenschaften bei der Bearbeitung der Metalle, die Orientierung der Lamellen beim Drahtziehen die Änderung des elektrischen Widerstandes, während die skalaren Eigenschaften weder durch die Zerteilung, noch durch die Orientierung verändert werden. Die Operation des Ziehens ist der Umorientierung der Lamellen viel günstiger als die des Schmiedens oder Pressens.

*Gold*. Untere Elastizitätsgrenze 49 kg/qcm; die Gleitlinien sind früher als die Begrenzung der Krystallite erkennbar. Rekrystallisationstemp. zwischen  $750$  und  $800^\circ$ . — *Legierungen des Kupfers und Silbers*. Bei Silber treten Gleitlinien und Polyederkanten gleichzeitig auf; untere Elastizitätsgrenze 86 kg/qcm. Die Legierungen mit 72% (Eutektikum) und 25% Ag, die aus Krystalliten von gesättigten Mischkrystallen bestehen, zeigten eine sehr viel höhere Festigkeit (ca. 1500, bezw. 1000 kg/qcm) als ihre Komponenten. — *Cadmium-Zink-Legierungen*. Untere Elastizitätsgrenze (Konglomeratfestigkeit) des reinen Zinks 117 kg/qcm, des Cadmiums 27 kg/qcm, der Legierungen (schon bei  $\frac{1}{6}$  Tl. Zn) ungefähr gleich der des Zn. — *Kupfer-Mangan*. Die untere Elastizitätsgrenze steigt mit wachsendem Mn-Gehalt (für 5% Mn 260 kg/qcm, für 90% Mn 1250 kg/qcm); das Ansteigen ist nicht durch Änderung des Metallkornes, sondern durch die Existenz einer Mischkrystallreihe ohne Mischungslücke bedingt. (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1911. 181—96. 11/3.)

GROSCHUFF.

## Organische Chemie.

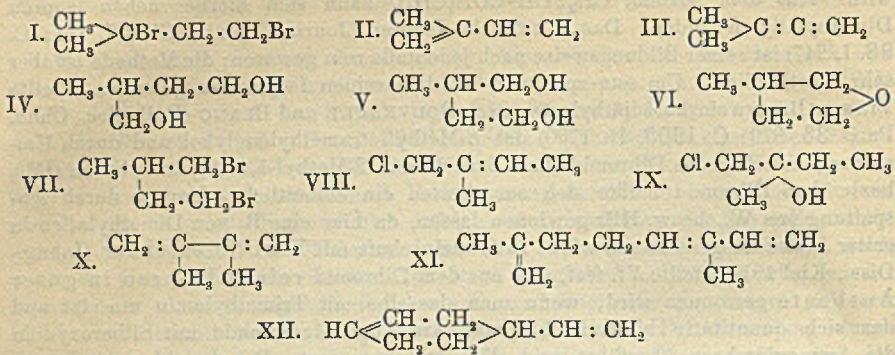
**C. Harries**, *Über Kohlenwasserstoffe der Butadienreihe und über einige aus ihnen darstellbare künstliche Kautschukarten*. Mitbearbeitet von Hans von Splawa-Neymann, Rudolf Koetschau und Irnfried Petersen. I. Über Synthesen von Kohlenwasserstoffen der Butadienreihe. *Über Isopren oder  $\beta$ -Methylbutadien*. Von den bis jetzt bekannten Isoprensynthesen hat die Methode von IPATIEW (Journ f. prakt. Ch. [2] 55. 4; C. 97. I. 458) außer der geringen Ausbeute den Nachteil, daß bei der Abspaltung von HBr aus dem  $\alpha$ -Dimethyltrimethylen-dibromid (I), neben dem 2-Methylbutadien-1,3 (II) auch 2-Methylbutadien-2,3 (III) entsteht. Die physikalischen Konstanten eines nach IPATIEW bereiteten Präparats,  $D_{20}^{20}$  0,6742;  $n_D^{20} = 1,40777$ , zeigten nicht unerhebliche Differenzen mit den auf eindeutigeren Wegen gewonnenen KW-stoffen. Dieselben Gesichtspunkte sind

maßgebend für die Beurteilung der Reinheit eines im Jahre 1906 vom Vf. dargestellten Isoprens. Das bisher nicht publizierte Verf. besteht darin, daß durch Anwendung der GRIGNARDSchen Rk. aus Acrylester und  $MgJCH_3$  in Propylätherlösung Isoprenalkohol (vgl. MOKIEWSKY, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 32. 207; C. 1900. II. 331) und aus diesem durch Abspaltung von W. Isopren gewonnen wird. Aus dem Alkohol  $CH_2:CH \cdot COH(CH_3)_2$  kann sich hierbei neben Isopren Dimethylallylen bilden. Das EULERSche Isopren (Journ. f. prakt. Ch. 57. 131; C. 98. I. 247) ist seiner Bildungsweise nach jedenfalls rein gewesen; die Methode ist aber sehr umständlich. Um nun zu einem wirklich reinen Isopren zu gelangen, stellte Vf. aus Brenzweinsäurediäthylester nach BOUVEAULT und BLANC (Bull. Soc. Chim. Paris 33. 879; C. 1905. II. 1700) das  $\beta$ -Methyltetramethylenglykol und durch Umsetzung mit HBr das Dibromid dar. Aus diesem 2-Methyl-1,4-dihydroxybutan (IV.), bezw. dem Dibromid müßte sich am ehesten ein einheitliches Isopren durch Abspaltung von W., bezw. HBr gewinnen lassen, da hier eine B. von Dimethylallen in erster Phase ausgeschlossen war. In Gemeinschaft mit Karl Neresheimer (Inaug.-Diss., Kiel 1911) stellte Vf. fest, daß aus dem Dibromid reines Isopren in guter Ausbeute gewonnen wird, wenn man dasselbe mit Trimethylamin umsetzt und das sich quantitativ bildende bisquaternäre Ammoniumbromid mit Silberoxyd in die Ammoniumbase überführt und diese trocken dest. Bei der Abspaltung von HBr mittels Chinolin wurde ein durch Dimethylallen verunreinigtes Isopren erhalten. Für das reine Isopren ergab sich in Übereinstimmung mit AUWERS (Journ. f. prakt. Ch. 82. 65; C. 1910. II. 725; Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 806; C. 1910. I. 1607) für  $\Sigma\gamma - \Sigma\alpha$  eine Exaltation von 41,3%.

Bei den Verss. für eine technische Darst. des Isoprens ging Vf. vom A., bezw. der Stärke aus. A. kann man über die Essigsäure in Aceton und dieses mit  $C_2H_5 \cdot Br$  nach GRIGNARD in tertiären Amylalkohol umwandeln, aus welchem durch Abspaltung von W. Trimethyläthylen gewonnen wird. Es zeigte sich, daß, wenn man Trimethyläthylen dibromid oder andere Halogenderivate des Isopentans auf Natronkalk tropfen läßt, der vorher mit  $CO_2$  abgesättigt und auf ca. 600° erhitzt wurde, ein KW-stoff in guter Ausbeute erzeugt wird, der mehr Isopren als der von IPATIEW (Journ. f. prakt. Ch. 55. 1; C. 97. I. 458) auf umständlichere Weise hergestellte KW-stoff enthält. Bei niedriger Temp. bilden sich vorwiegend ungesättigte Monohalogenide, die ihrerseits bei höherer Temp. sehr beständig sind. Die Rk. ist auch von der porösen Beschaffenheit des Natronkalks abhängig. Gute Ausbeuten erhält man nur, wenn es gelingt, beide Br-Atome gleichzeitig als HBr abzuspalten. Die Methode kann auch zur Gewinnung des Butadiens aus Butylen dibromid angewandt werden. Auch das TILDENSche Verf. (vgl. AUWERS u. EISENLOHR, Journ. f. prakt. Ch. 82. 74; C. 1910. II. 721) zur Überführung des Terpentins in Isopren läßt sich sehr verbessern (vgl. folgende Abhandlung). Die modifizierte Methode liefert sehr reines Isopren. Kp. 35,5—36°;  $D_{18,5}^{18,5}$ , 0,6815,  $n_D^{18,5} = 1,42117$ .

Experimenteller Teil.  $\beta$ -Methyltetramethylenglykol (V.). Man läßt Brenzweinsäurediäthylester in A. auf Na fließen unter Umschütteln, setzt noch allmählich unter Erwärmen im Salzwasserbad A. zu u. dest. den A. bis 135° ab. Nach dem Zersetzen mit wenig W. fällt man durch Einleiten von  $CO_2$  in 6 Stdn. möglichst alles Na als Carbonat und dest. das Filtrat im Vakuum. Farblose, zähe Fl. von charakteristischem Geruch, Kp.<sub>13</sub> 124—125°; ll. in W. und A., wl. in Ä.;  $n_D^{18} = 1,45173$ ,  $D_{18}^{18}$  0,9954. — Diacetat,  $C_8H_{16}O_4$ , wasserklare, leicht bewegliche, angenehm senfähnlich riechende Fl., Kp.<sub>17</sub> 116—117°;  $D_{20}^{20}$  1,0434;  $n_D^{20} = 1,42717$ . —  $\beta$ -Methyltetramethylenoxyd (VI.). Darst. durch Erhitzen des Glykols mit 60%ig.  $H_2SO_4$  1 Stde. 100° im Einschmelzrohr. Farblose, leicht bewegliche Fl. von äth. Geruch, Kp. 86—87°; ll. in A. und Ä., l. in W.;  $D_{20}^{20}$  0,8643;  $n_D^{20} = 1,41122$ . —

*Symm. Diphenyldiurethan des  $\beta$ -Methyltetramethylenglykols*,  $C_{16}H_{22}O_4N_2$ , glänzende Blättchen aus höher sd. Lg., F. 70°; ll. in A., Ä., Bzl., wl. in k. Lg., unl. in W. — *Tetraphenyldiurethan des  $\beta$ -Methyltetramethylenglykols*,  $C_{31}H_{30}O_4N_2$ . Farblose Prismen aus Lg. vom Kp. 70–100°. F. 102°; ll. in A. und Bzl., wl. in Ä. und PAe., unl. in W. —  *$\beta$ -Methyltetramethylenbromid* (VII). Darst. durch Erhitzen des Glykols



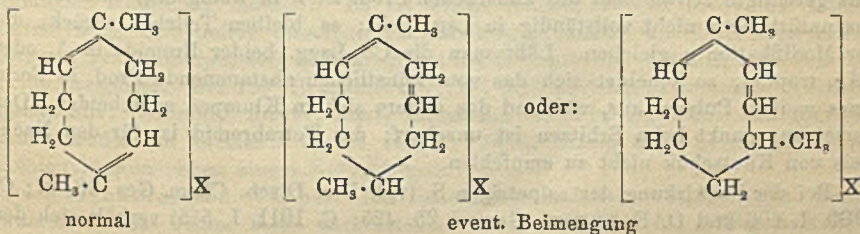
mit 60%ig. rauchender HBr 3 Stdn. 100° im Einschlußrohr. Farblose, schwere Fl., von süßlichem Geruch; zersetzt sich besonders am Licht unter Entw. von HBr;  $D_{17}^{17}$ , 1,6986;  $n_D^{17}$  = 1,512 17. Darst. des Isoprens durch Erhitzen des Bromids mit Chinolin, Fl. von charakteristischem Geruch; Kp. 30–37°;  $D_{10}^{10}$ , 0,678;  $n_D^{10}$  = 1,412 71. Zur Darst. ganz reinen Isoprens wurde Methyltetramethylenbromid mit einer 33%ig. alkoh. Lsg. von Trimethylamin 3 Stdn. im Einschlußrohr auf 100° erhitzt. Beim Eindampfen im Vakuum hinterbleibt das *bisquaternäre Bromid* als gelbliche, zähflüssige M. zurück, die ll. in W., A., Methylalkohol und unl. in Ä., Lg. und Bzl. ist. Durch Umsetzung mit feuchtem Silberoxyd wird daraus die *bisquaternäre Base* als dickfl. Sirup erhalten, die beim Erhitzen auf 100° unter starkem Schäumen sich zersetzt und Isopren in über 50% Ausbeute liefert (vgl. Elberfelder Farbenfabriken, DRP. 231 806; C. 1911. I. 852). Das gereinigte Destillat zeigt Kp. 36–37°;  $n_D^{21}$  = 1,422 67;  $D_{21}^{21}$ , 0,6804. Die Darst. des Glykols und Überführung in Isopren wurde von Karl Neresheimer ausgeführt. Die Überführung der Isopentandibalogeneide in Isopren. Das hierzu notwendige Trimethyläthylen wurde nach der GRIGNARDSchen Methode aus Aceton und Bromäthyl bereitet. Das Carbinol geht leicht beim Erhitzen mit wasserfreier Oxalsäure oder  $H_2SO_4$  in Amylen, Kp. 35°, über. Zur Bromierung wurde Amylen in Eg. mit Br-Eg. kalt versetzt. Das Trimethyläthylenbromid, Kp.<sub>30</sub> 70°, mit etwas wasserfreier Oxalsäure versetzt, wurde auf Natronkalk, der vorher mit  $CO_2$  abgesättigt und auf 600° erhitzt war, getropft. Hierzu diente ein im Original abgebildeter App., der eine Verstopfung des App. durch das gebildete Halogencalcium vermied. Die abziehenden weißen Dämpfe wurden kondensiert und lieferten einen isoprenhaltigen KW-stoff, Kp. 32–37°, in ca. 60–75% Ausbeute von angenehm süßlichem Geruch. Leitet man das Bromid über Natronkalk, der nicht mit  $CO_2$  behandelt war, unter sonst gleichen Bedingungen, so erhält man ein nicht so reines Isopren, welches wahrscheinlich Trimethyläthylen von einem Reduktionsprozeß herrührend (vergl. HARRIES und von SPLAWA-NEYMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 695; C. 1909. I. 1159) enthält. Dagegen hat Vf. gemeinsam mit Frank festgestellt, daß die Abspaltung von HCl aus dem ungesättigten *Monochlorid* (VIII), welches aus dem Carbinol (IX.) (vgl. TIFFENEAU, C. r. d. l'Acad. des sciences 134. I. 775; C. 1902. I. 1092) durch vorsichtige Behandlung mit Oxalsäure gewonnen war, mit nicht neutralisiertem Natronkalk besser geht als mit neutralisiertem. Hierbei muß zur



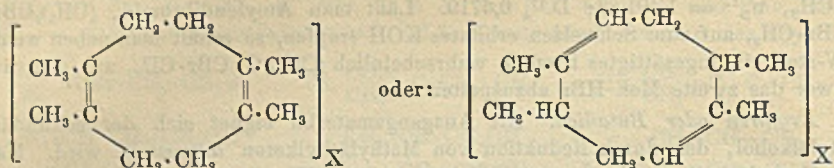
B. des Isoprens eine Umlagerung der Doppelbindung stattgefunden haben. Beim Erhitzen von Dibromamylen mit Chinolin entsteht ein allenartig riechender KW-stoff, Kp. 39–40°. Wahrscheinlich enthält dieses Prod. viel Dimethylallen,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{C}:\text{CH}_2$ ,  $n_D^{17} = 1,40188$ ;  $D_4^{17} 0,6719$ . Läßt man Amylendibromid,  $(\text{CH}_3)_2\text{CBr}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CH}_3$ , auf zum Schmelzen erhitztes KOH tropfen, so erhält man neben wenig KW-stoff ein ungesättigtes Bromid, wahrscheinlich  $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CBr}\cdot\text{CH}_3$ , aus dem nur schwer das zweite Mol. HBr abzuspalten ist.

*Erythron oder Butadien.* Als Ausgangsmaterial eignet sich der sekundäre Butylalkohol, der durch Reduktion von Methyläthylketon dargestellt wird. Man löst Methyläthylketon in Ä. und schichtet es über W. Dazu wird Na in Stücken eingetragen unter Kühlung und Umschütteln. Die Abspaltung von W. aus dem Carbinol erfolgt am besten mit  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Das Butylen wird in Chlf. gelöst und kalt mit Br in Chlf. versetzt. Zur Überführung des Butylen dibromids, Kp.<sub>12</sub> 62°, benutzt man das Natronkalkverfahren in der vorher angegebenen Form. Das Dest.-Prod. enthält nicht unerhebliche Mengen Butylen, Butylenmonobromid neben anderen nicht näher ermittelten Stoffen. Von ungesättigtem Bromid kann man schon während der Dest. trennen durch 2 hintereinander geschaltete Vorlagen, von denen die eine mit Eiswasser, die zweite mit Kohlensäure-Äther gekühlt wird. Das Monobromid verbleibt in der ersten. Es empfiehlt sich nicht, das Rohbutadien direkt zur Überführung in den Kautschuk zu verwenden, sondern nach THIELE (LIEBIGS Ann. 308. 339; C. 99. II. 899) über das Tetrabromid zu reinigen. Die technische Darst. von Butadien wird von den Elberfelder Farbenfabriken vom Phenol ausgehend ausgeführt. —  *$\beta,\gamma$ -Dimethylbutadien (X).* Das nach HOLLEMAN (Rec. trav. chim. Pays-Bas 25. 206; C. 1906. II. 748) dargestellte Pinakon wurde in Chlf. gelöst und unter starker Kühlung HCl bis zur Sättigung eingeleitet. Es scheidet sich eine weiße, zersetzliche Krystallmasse, die leicht HCl abgibt, ab. Anscheinend liegt das *Monohydrochlorid des Pinakons*,  $(\text{CH}_3)_2\text{COH}\cdot\text{COH}(\text{CH}_3)_2\text{HCl}$ , vor. Zersetzungspunkt gegen 55°. Wenn man dieses Chlorhydrat über mit  $\text{CO}_2$  gesättigtem Natronkalk dest., so erhält man hinreichende Mengen Dimethylbutadien, Kp. 71°;  $D_4^{16,5} 0,7304$ ;  $n_D^{16,5} = 1,44321$ . Pinakon allein über Natronkalk geleitet, zeigte keine Veränderung.

II. Über einige künstliche Kautschukarten (vgl. Gummi 24. 851; C. 1910. I. 1466 und Ztschr. f. angew. Ch. 20. 1265; C. 1907. II. 1516). Zur Überführung von Isopren und seinen Homologen im Kautschuk ist ein Zusatz von Eg. nicht nötig, sondern die Umwandlung erfolgt, wie auch die Elberfelder Farbenfabriken feststellten, durch Erhitzen in geschlossenen Gefäßen. Der Eg. spielt nur die Rolle eines Lösungsmittels. Es hat sich ergeben, daß bei dem Autopolymerisationsverfahren eine kleine Menge eines anderen Kautschuks nebenbei entsteht, denn bei der Zerlegung des Ozonids von künstlichem Kautschuk wurden noch andere Spaltungsprodd. beobachtet, als sie beim natürlichen sich bilden. Unter diesen wurde ein Prod. festgestellt, daß wahrscheinlich Methylglyoxal ist, dessen B. auf das Vorhandensein eines beigemengten Isomeren schließen läßt:



Beim Dimethylbutadien ist die B. von Isomeren deutlicher nachzuweisen. Man erhält 2 Ozonide und bei der Spaltung derselben neben Acetylaceton andere stark reduzierende Prodd.:



Normaler Kautschuk gibt Acetylaceton.

event. Nebenprod., kann einen Ketoaldehyd geben.

Beim Behandeln der KW-stoffe mit Na-Draht im geschlossenen Gefäß geht Butadien bei Zimmertemp. nach mehreren Stunden und Isopren bei ca. 60° in 50–100 Stdn. ohne wesentliche B. von dimeren Terpenen in kautschukartige Stoffe über, die nicht identisch sind mit den anderen bisher besprochenen, wie durch die Ozonmethode nachgewiesen wurde (vgl. den experimentellen Teil). Das Na bleibt dabei unverändert. Vf. nennt die beim Erhitzen für sich oder mit Eg. entstehenden Kautschuke normale und die durch die katalytische Wrkg. von Na entstehenden Natriumkautschuke.

Experimenteller Teil. Die normalen Verb. *Normaler Isoprenkautschuk*, (C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>)<sub>x</sub>. Man erhitzt Isopren in Eg. 8 Tage im Rohr bei ca. 100° im Wasserbad. Die Menge Eg. und die Temp. ist ohne Bedeutung. Nach dem Abdestillieren von Isopren und dimeren Polymerisationsprodd. hinterbleibt ein zäher Rückstand, der nach dem Lösen in Ä. und Füllen mit A. einen farblosen Körper darstellt, von den Eigenschaften des natürlichen Kautschuks; anfänglich ll. in Ä., Bzl., Chlf. etc., später darin fast unl., wobei er zu einer gelatinösen M. aufquillt. Es wurden ähnliche Modifikationen a, b, c (vgl. Gummi 23. 151 und 24. 851; C. 1907. II. 1516) beobachtet, wie beim natürlichen Prod. Je reiner das Prod. ist, um so leichter geht es in die unl. Form b über. Zur Autopolymerisation durch Wärme erhitzt man Isopren 8–10 Tage bei 100–110° oder 10–14 Tage bei 95°. Der Kautschuk muß beim Trocknen unter CO<sub>2</sub> aufbewahrt und vor Licht geschützt werden, da er durch den O der Luft mitunter nach kurzer Zeit bröcklich wird und die elastischen Eigenschaften verliert. Die bei niedriger Temp. bereiteten Sorten sind beständiger als die bei über 100° polymerisierten. Durch Autoxydation wird ein Teil des reinen Kautschuks unl. in Bzl. Die Elementaranalyse eines unter Luftabschluß hergestellten Prod. stimmte auf die Formel C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>. Bei der Kaltvulkanisation zeigte sich, daß die besten Sorten gewonnen werden, wenn man Isopren bei möglichst niedriger Temp. ohne alle Zusätze nach dem Elberfelder Verf. polymerisiert. Künstlicher und natürlicher Kautschuk entwickeln, je reiner der Kautschuk ist, um so lebhafter HBr beim Übergießen mit der BUDESCHEN Bromlsg. (vergl. BUDE, Pharmaz. Ztg. 50. 432; C. 1905. II. 171); der künstliche etwas stärker. Das gereinigte *Tetrabromid* des künstlichen Prod. ist l. in wenig CS<sub>2</sub>, während das aus natürlichem nicht vollständig in Lsg. geht; es bleiben Teilchen zurück, die der Modifikation c gleichen. Läßt man die CS<sub>2</sub>-Lsgg. beider Bromide in A. oder PAe. tropfen, so scheidet sich das vom künstlichen abstammende Prod. in Form eines weißen Pulvers aus, während das andere sich in Klumpen ausscheidet. Der Zersetzungspunkt beim Erhitzen ist unscharf; das Tetrabromid ist für den Nachweis von Kautschuk nicht zu empfehlen.

Bei der Einwirkung der salpetrigen S. (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 87; C. 1905. I. 606 und O. KORNECK, Gummi 25. 425; C. 1911. I. 515) verhält sich der

künstliche Kautschuk wie der natürliche. Zuerst bildet sich ein unl., gelbgrünes Pulver, das beim Stehen mit  $\text{HNO}_2$  in Essigester und Aceton l. wird:

	Zersetzungspunkt vom (sämtlich nur annähernd)	
	Nitrosit a	Nitrosit c, 3 mal umgefällt
Normaler Isoprenkautschuk (Autopolymerisation)	115—120°	162°
Normaler Isoprenkautschuk (Eisessigverfahren)	125° Bräunung 130—135°	140° Bräunung 160—165°
Natriumisoprenkautschuk (anormal)	170° Bräunung 220° unzersetzt	170° Bräunung 220° unzersetzt

Zur Darst. des *Diozonids*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_6$  (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 3985; C. 1906. I. 238), wurde der künstliche Kautschuk aus Isopren mit  $\text{Chf.}$  oder  $\text{CCl}_4$  übergossen und nach dem Aufquellen mit 12%ig. Ozon behandelt. Gegen Ende der Rk. wurde meistens eine Verlangsamung der Ozonaufnahme konstatiert, die bei natürlichem Kautschuk nicht beobachtet war. Das Ozonid zeigt dieselben Eigenschaften, wie das aus natürlichem Kautschuk und liefert dieselben Spaltungsprod., wobei jedoch das Auftreten von Methylglyoxal beobachtet wurde.

Bei der Dest. im Vakuum verhält sich der künstliche Kautschuk wie der natürliche. Der Hauptanteil,  $\text{Kp.}_{0,1-1,0}$  220—260°, bildet ein gelbes Öl, das ein vom Kautschukozonid ganz verschiedenes Ozonid liefert.

Die Terpenfraktion von frisch polymerisiertem Isopren,  $\text{Kp.}_{1,4}$  63—65°;  $\text{D.}_{18}$  0,8451;  $\text{n}_D^{18} = 1,47408$ , enthält neben wenig Dipenten ein farbloses Öl von myrcenähnlichem Geruch, dem vielleicht Formel XI. zukommt. Zur Überführung des Butadiens in *normalen Butadienkautschuk*,  $(\text{C}_8\text{H}_{12})_x$ , muß die Temp. etwas höher als beim Isopren gewählt werden, 10 Tage 110—120°. Das in Eg. erhitzte Prod. bildet einen beim Ziehen leicht reißenden, gelatineartigen Kautschuk, der außer in  $\text{Chf.}$  swl. ist. Das ölige, explosive Ozonid liefert beim Spalten einen Körper, der wahrscheinlich Succindialdehyd war. Bei einem zweiten Vers. entstand ein festes, weißes Ozonid, das sich mit W. schwer zersetzte und die Rk. auf  $\text{H}_2\text{O}_2$  nicht gab. Der mit Eg. polymerisierte Butadienkautschuk liefert mit  $\text{HNO}_2$  ein in Essigester ll., gelbes, amorphes Nitrosit vom Zersetzungspunkt 80°. Die Polymerisation ohne Eg. gab ein festes, ganz unl. Prod., das im übrigen die Eigenschaften des mit Eg. hergestellten zeigte. Es wurde im Vakuum auf 110° erhitzt, wobei ein Körper von terpenartigen Eigenschaften übergang.  $\text{Kp.}_{23}$  36°;  $\text{D.}_{16}$  0,8523;  $\text{n}_D^{16} = 1,46768$ . Dieses *Terpen*,  $\text{C}_8\text{H}_{12}$ , liefert ein wl., weißes, ziemlich explosives Ozonid, das bei der Spaltung starke Pyrrolrk. zeigt; vermutlich kommt ihm Formel XII. zu.

Die Darst. des *normalen Dimethylbutadienkautschuks*,  $(\text{C}_{12}\text{H}_{20})_x$ , verläuft wie beim Isopren nur etwas träger; 23 Tage und Nächte 100°. Das Prod. in Eg. ist klebrig, während das Prod. ohne Eg.-Zusatz einen schönen dem Isoprenkautschuk ähnlichen Kautschuk darstellt. Es ist etwas leichter l. und in dünnen Häuten durchsichtig und liefert dieselben Umwandlungsprodukte wie Isoprenkautschuk. *Bromid*, grau, amorph, swl. in  $\text{CS}_2$ , spaltet bei 130°  $\text{HBr}$  ab. *Nitrosit*, gelb, amorph, ll. in Essigester. Bei 120° Braunfärbung, bei 200° noch nicht zersetzt. Ausbeute quantitativ. *Diozonid*, dicker, klarer Sirup, der einen in Essigester und PAe. wl. Anteil und einen leichter l. Anteil enthält. Beide liefern beim Zersetzen mit Eg. Acetylaceton neben einem Ketoaldehyd.

Die anormalen Verb. *Natriumbutadienkautschuk*. Diese Verb. besitzt wahrscheinlich wegen ihrer ausgezeichneten Eigenschaften die größte Bedeutung

in dieser Reihe. Man erhitzt Butadien mit Na-Draht im Rohr 3 Stdn. 35—40°. Das braune, gelatinöse Rohprod. wird durch Waschen mit A. hellgelb und durchsichtig in dünnen Lagen. Terpenartige Nebenprodd. wurden nur in sehr geringen Mengen beobachtet. Die Polymerisation erfolgt schon bei 20°, wobei eine Volumverringering stattfindet. In frisch dargestelltem Zustand ist der Kautschuk in Ä., Chlf. und Bzl. zll., später, besonders ausgewalzt, wird er sehr zähe. Beim Übergießen mit Lösungsmittel quillt er auf; die Lsg. ist sehr viscos. Das Rohprod. wird beim Reiben elektrisch. Er läßt sich leicht vulkanisieren u. ist sehr elastisch. Wenn man den Kautschuk mit 6—7%ig. Ozon behandelt, erhält man ein in Essigester, Eg. und Chlf. l. *öliges Diozonid*,  $C_8H_{12}O_8$ , das etwas Monoozonid enthält. Das wenig explosive Prod. bildet eine weiße, feste, klebrige M. nach dem Trocknen, die beim Zersetzen die Rk. auf  $H_2O_2$ , aber nur sehr schwache Pyrrolprobe zeigt. Leitet man in die Chlf.-Lsg. des Kautschuks 12—14%ig. Ozon, so entsteht ein sehr explosives, festes *Ozonid* das im Essigester Chlf. und Eg. unl. ist. Das Ozon wird nur schwer aufgenommen, und es ist daher wahrscheinlich (vgl. LIEBIGS Ann. 374. 304; C. 1910. II. 1201), daß in dem Kautschuk eine konjugierte Doppelbindung vorliegt, und daß ein *Oxozonid*,  $C_8H_{12}O_4$ , gebildet wird. Bei der Spaltung wurde kein Succinaldehyd nachgewiesen. Der Na-Kautschuk scheint nicht nach dem normalen Typus zusammengesetzt zu sein. *Nitrosit*, gelber Nd., der aber nicht in Aceton oder Essigester l. wird. *Bromid*, weißes Pulver von ungenauem Zersetzungspunkt, wahrscheinlich ein Gemenge von Tetra- und Dibromid; wl. in  $CS_2$ , unl. in Lg. *Natriumisoprenkautschuk*. Isopren lieferte mit Na-Draht 50 Stdn. auf 60° erhitzt, fast quantitativ einen festen Kautschuk. Es kommt dabei sehr auf die Reinheit des Isoprens an. Er besitzt die Eigenschaften des normalen Isoprenkautschuks, ist jedoch zunächst leichter l.; er läßt sich vulkanisieren.

*Diozonid*. Beim Durchleiten von 6—7%ig. Ozon durch eine Lsg. von Na-Isoprenkautschuk bildet sich das explosive Ozonid,  $C_{10}H_{16}O_8$ , als dickes, farbloses Öl, das zu einer festen, weißen M. erstarrte. Beim Einleiten von 12—14%ig. Ozon in eine  $CCl_4$ -Lsg. entsteht ein sehr explosives Gemenge von Diozonid und Monoozonid. Bei der Spaltung mit W. entstehen andere Prodd. als wie beim Ozonid des natürlichen und normalen Kautschuks. Es wurden nur geringe Mengen Lävulinaldehyd nachgewiesen. Beim Verf. zur Gewinnung des Nitrosits e erhält man 2 Verb. Die Hauptmenge, wl. in Essigester, l. in Aceton, ist ein gelbweißes Pulver, das sich bei 170° bräunt; bei 180° dunkelbraun. Die Zus. des *Nitrosits* ist eine andere als die des Nitrosits e aus normalem Kautschuk, vielleicht  $C_{10}H_{16}O_5N_2$ . *Bromid*,  $C_{10}H_{16}Br_2$ , weißes Pulver, l. in  $CS_2$  und daraus durch Lg. fällbar, sehr ähnlich dem normalen Bromid. *Natriumdimethylbutadienkautschuk*. Die Polymerisation des Dimethylbutadiens erfolgt in 12 Tagen und Nächten bei 60°. Der in Ä. l. Kautschuk ist sehr verschieden von der normalen Verb.; er verhält sich beim Ozonisieren wie die analoge Isoprenverb. *Ozonid*, dickes Öl, l. in Chlf.; liefert bei der Spaltung die Rk. auf  $H_2O_2$  und etwas Acetylaceton. Der Kautschuk enthält daher etwas von dem normalen Prod. *Nitrosit*, größtenteils l. in Ä., ohne bestimmten Zersetzungspunkt. *Bromid*, weiß, feinpulvrig, l. in  $CS_2$ , unl. in Lg.; spaltet bei 130° HBr ab, schmilzt nicht bei 200°.

Bezüglich der Konstitution des natürlichen Kautschuks kommt Vf. zu dem Schluß, daß zurzeit noch kein endgültiges Urteil abgegeben werden kann, ob bei der Spaltung des Butadienkautschuks wirklich ein Cyclooctadienderivat entsteht oder nicht. (LIEBIGS Ann. 383. 157—227. 18/8. [26/6.] Kiel. Univ.-Lab.)

ALEFELD.

C. Harries und Kurt Gottlob, *Über die Zersetzung einiger Terpenkörper durch glühende Metalldrähte*. Vf. haben die Methode von TILDEN (vgl. Journ. Chem. Soc. London 45. 910 und vorige Abhandlung), Terpentinöl durch glühende eiserne

Röhren zu leiten, um es in Isopren überzuführen, wesentlich verbessert, indem sie den Terpentindampf über glühende Metallspiralen oder besser eine Wicklung der Metalldrähte leiten, die derjenigen der Tantallampe nachgebildet ist. Der App., die im Original abgebildete sogenannte Isoprenlampe, ist so eingerichtet, daß er kontinuierlich arbeitet und gleichzeitig eine Rektifikation des Isoprens von unverändertem Terpentinöl ausführt. In einem Rundkolben befindet sich über der schwach sd. Fl. die elektrisch geheizte Pt-Spirale. Die Dämpfe streichen darüber hin, werden teilweise zersetzt und gelangen in einen aufsteigenden Kühler, der mit W. von 50° gespeist wird, so daß nur das Isopren, Kp. 36°, den Kühler passiert und oben seitwärts in einer gekühlten Vorlage aufgefangen wird. Die Ausbeute ist besonders gut beim Dipenten, bezw. Limonen. Aus käuflichem Carven wurde je nach der Menge des darin vorhandenen Limonens 30—50% beinahe reines Isopren erhalten. (LIEBIGS Ann. 383. 228—29. 18/8. [26/6.] Kiel und Prag. Viscoan.)

ALEFELD.

J. v. Braun und W. Sobacki, *Über primäre Dinitro-, Nitronitrit- und Dialdoximverbindungen der Fettreihe*. Während die Isolierung der Reaktionsprodd., welche bei der Umsetzung von  $\text{AgNO}_3$  mit Äthylenjodid oder Trimethylenjodid entstehen, ihrer Zersetzlichkeit wegen gar nicht durchführbar ist oder außerordentliche Schwierigkeiten bietet (MEYER, KEPLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 25. 1709; C. 92. II. 155), geben bei der obigen Rk. Dihalogenide der Fettreihe, welche die Halogenatome weiter voneinander im Molekül entfernt haben, wie 1,4-Dijodbutan, 1,5-Dijodpentan u. 1,10-Dijoddecan, beständigere Dinitroverb. (vgl. dazu v. BRAUN, STEINDORFF, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 2340; C. 1905. II. 493; v. BRAUN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 4541; C. 1910. I. 250; v. BRAUN, TRÜMLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 550; C. 1910. I. 1146). Neben den Dinitrokörpern entstehen die isomeren Salpetrigsäureester,  $\text{ON}\cdot\text{O}\cdot[\text{CH}_2]_x\cdot\text{O}\cdot\text{NO}$ , u. in 20—25% Ausbeute Nitronitritverb. von der Zus.  $\text{ON}\cdot\text{O}\cdot[\text{CH}_2]_x\cdot\text{NO}_2$ . Letztere lassen sich durch Reduktion leicht in Oxybasen  $\text{HO}\cdot[\text{CH}_2]_x\cdot\text{NH}_2$  überführen. — Von den Dinitroverb. aus gelangt man zu den Dialdehyden der Fettreihe, da sich die Nitroverb. zu den entsprechenden Dioximen reduzieren lassen.

1,4-Dinitrobutan,  $\text{NO}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NO}_2$ . Aus 1,4-Dijodbutan in Ä. mittels  $\text{AgNO}_3$  neben dem Dinitrit  $\text{ON}\cdot\text{O}\cdot[\text{CH}_2]_4\cdot\text{O}\cdot\text{NO}$  u. dem Nitronitrit  $\text{ON}\cdot\text{O}\cdot[\text{CH}_2]_4\cdot\text{NO}_2$ . Fast farblose, nahezu geruchlose Fl., Kp.<sub>13</sub> 176—178°; gibt mit alkoh. Na-Äthylat eine in A. unl. Na-Verb., die beim Erhitzen schwach verpufft und anscheinend beim Waschen mit A. in geringem Maße hydrolysiert wird. — *Tetrabromid*,  $\text{O}_2\text{N}\cdot\text{CBr}_2\cdot[\text{CH}_2]_2\cdot\text{CBr}_2\cdot\text{NO}_2$ . Aus der Dinitroverb. in alkal. Lsg. mittels Br. Krystalle aus Ameisensäure, F. 100°. — Die in der üblichen Weise dargestellte Dinitrolsäure ist ölig; die mittels Diazoniumsalzen erhaltlichen, orange bis rot gefärbten Bisazoverbb. zeigen wenig Neigung zum Krystallisieren. — *Nitronitritprod.*,  $\text{O}_2\text{N}\cdot[\text{CH}_2]_4\cdot\text{O}\cdot\text{NO}$ . Fl., sd. bei 14 mm Druck um 110°; zers. sich bei kurzem Stehen unter B. von nitrosen Gasen. — *δ-Oxybutylamin*,  $\text{HO}\cdot[\text{CH}_2]_4\cdot\text{NH}_2$ . (HENRY, Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences [3] 38. 584; C. 1900. II. 1008.) Aus der Nitronitritverb. mittels  $\text{SnCl}_2$  in konz. HCl. — *Dibenzoylverb.*,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot[\text{CH}_2]_4\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ . F. 75°. (HENRY: F. 58°.)

1,5-Dinitropentan,  $\text{O}_2\text{N}\cdot[\text{CH}_2]_5\cdot\text{NO}_2$ . Aus 1,5-Dijodpentan und  $\text{AgNO}_3$  in Ä. neben dem Dinitrit  $\text{ON}\cdot\text{O}\cdot[\text{CH}_2]_5\cdot\text{O}\cdot\text{NO}$  u. der Nitronitritverb.  $\text{ON}\cdot\text{O}\cdot[\text{CH}_2]_5\cdot\text{NO}_2$ . Schwach gefärbte, fast geruchlose Fl., Kp.<sub>16</sub> 194—196°; gibt ein in A. fast unl. Na-Salz. — *Tetrabromverb.*,  $\text{O}_2\text{N}\cdot\text{CBr}_2\cdot[\text{CH}_2]_3\cdot\text{CBr}_2\cdot\text{NO}_2$ . Krystalle aus Ameisensäure, F. 39°. — *Verb.*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_6 = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}_2\cdot\text{CH}(\text{NO}_2)\cdot[\text{CH}_2]_3\cdot\text{CH}(\text{NO}_2)\cdot\text{N}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ . Aus Diazobenzolsulfat und dem Dinitropentannatrium. Gelbe Krystalle aus A., F. 169°; wl. in A. — *Nitronitritverb.*,  $\text{ON}\cdot\text{O}\cdot[\text{CH}_2]_5\cdot\text{NO}_2$ . Kp.<sub>15</sub> 130—133°; ist sehr zersetzlich. — *ε-Oxyamylamin*,  $\text{HO}\cdot[\text{CH}_2]_5\cdot\text{NH}_2$ . Fl., Kp.<sub>18</sub> 122°. —  $\text{C}_6\text{H}_5\text{ON}$ , HCl,

AuCl<sub>3</sub>. Gelbe Nadeln; färbt sich an der Luft dunkler. — Das Oxyamin gibt beim Erhitzen mit rauchender HJ auf 120° eine jodhaltige Base [J·(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>·NH<sub>2</sub>], die beim Erwärmen in Piperidin übergeht.

1,10-Dinitrodecan, O<sub>2</sub>N·[CH<sub>2</sub>]<sub>10</sub>·NO<sub>2</sub>. Aus 1,10-Dijoddecan und AgNO<sub>2</sub> in Ä. Schm. nach dem Fällen aus Ä. mittels A. bei 49°. Die Na-Verb. wird beim Waschen mit A. teilweise hydrolytisch gespalten. — Bei der energischen Reduktion der Dinitroverb. entstehen primäre Diamine. — Beim Eintragen der wss. Lsg. der Na-Salze der Dinitroverb. in eine Lsg. von SnCl<sub>2</sub> in konz. HCl erhält man die entsprechenden Dioxime der Dialdehyde. — *Glutaraldehyddioxim*, HO·N:CH·[CH<sub>2</sub>]<sub>3</sub>·CH·N:OH. Aus 1,5-Dinitropentan. Nadeln aus Methylalkohol, F. 178° (HARRIES: 171°). *Succindialdioxim*, HO·N:CH·[CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>·CH·N:OH. Aus 1,4-Dinitrobutan. F. 173°. — *Decandioxim*, HO·N:CH·[CH<sub>2</sub>]<sub>8</sub>·CH·N:OH. Aus 1,10-Dinitrodecan. Beginnt bei 137° zu erweichen, ist bei 141° geschmolzen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2526—34. 23/9. [5/8.] Breslau. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

S. Losanitsch, *Über die Konstitution des Divalolactons*. Das nach den Angaben von FITTIG (LIEBIGS Ann. 256. 56; 267. 191) dargestellte Divalolacton, Kp.<sub>13,5</sub> 176,5—177°, gibt mit FeCl<sub>3</sub> nach einigen Stdn. eine sehr intensive violette Färbung, löst sich in k. 5%ig. Natronlauge zum Na-Salz der Divalolactonsäure, C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>Na, bildet mit Phenylhydrazin, m-Nitrophenylhydrazin, Hydroxylamin, Semicarbazid nicht krystallisierbare Prodd., reagiert nicht mit Phenylisocyanat. — Während das Valerolacton bei der Einw. von CH<sub>3</sub>MgJ, wie zu erwarten stand. ein Glykol das 2-Methyl-2,5-hexandiol, sehr dickliche Fl., Kp.<sub>14</sub> 121°, mischbar mit W., Ä. und A., bildet, liefert das Divalolacton bei der gleichen Behandlung nicht das analoge Glykol C<sub>12</sub>H<sub>23</sub>O<sub>3</sub>, sondern das entsprechende Oxyd, C<sub>12</sub>H<sub>23</sub>O<sub>3</sub>, das Dimethylanhydrodivalolacton, Fl., Kp.<sub>13,5</sub> 104—105°, l. in W., mischbar mit A., Ä., Bzl., Mol.-Refr. 94,85, verbindet sich nicht mit Phenylisocyanat. Dieses Dimethylanhydrodivalolacton reagiert nochmals mit CH<sub>3</sub>MgJ unter B. einer Verb. C<sub>13</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub>, Kp.<sub>13,5</sub> 136—137°. Das CH<sub>3</sub>MgJ kann im letzteren Falle nur mit einer Ketogruppe reagiert haben, da die Ggw. einer Äthergruppe deshalb ausgeschlossen ist, weil das dem Dimethylanhydrodivalolacton analoge Oxyd, das α-Methyl-α'-dimethyltetrahydrofuran, farblose Fl. von intensivem, wenig angenehmem, ätherartigem Geruch, Kp: 102—103°, leichter als W., mit CH<sub>3</sub>MgJ nicht reagiert.

Man muß daher annehmen, daß in dem Dimethylanhydrodivalolacton und im Divalolacton entgegen der Ansicht von FITTIG keine Äthergruppe, sondern eine Ketogruppe enthalten ist, und daß dem Divalolacton und der Divalolactonsäure die Formel CH<sub>3</sub>·CH·CH<sub>2</sub>·CH(CO·C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>)·CO·O, bzw. CH<sub>3</sub>·CHOH·CH<sub>2</sub>·CH(C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>)·COOH zukommt. Entgegen den Angaben von FITTIG läßt sich das Divalolacton aus der Divalolactonsäure regenerieren. Behandelt man die genannte S. mit Dimethylsulfat in Ggw. von Natronlauge, so geht sie je nach den Versuchsbedingungen in Divalolacton oder in den Methyläther der Divalolactonsäure, farblose Fl., Kp.<sub>13</sub> 114°, wl. in W., über. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 390—92. [7/8.\*] 512. [28/8.\*])

DÜSTERBEHN.

W. H. Warren, „Sugar Sand“ aus Ahornsafft; eine Quelle für Äpfelsäure. Beim Eindampfen des Saftes des Zuckerahorns (Acer saccharum) scheidet sich, sobald der Saft Sirupkonsistenz angenommen hat, in wechselnder Menge eine sandige, unl. Substanz aus, die „sugar sand“ und „niter“ genannt wird. Bei Anwendung genügender Sorgfalt können im Verlauf einer Saison aus dem Saft von ca. 1000 Ahornbäumen 16—25 Pfund dieser Substanz gewonnen werden. Vf. berichtet über eine Unters. von aus Vermont stammendem Material. Dieses enthielt: SiO<sub>2</sub> 7,74, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0,05, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,39, Ca 17,16, Mg 0,03, Feuchtigkeit 2,60, Äpfelsäure 51,48, Invert-

zucker 2,31, Rohrzucker 3,46, ätherl. Substanz 0,37, CO<sub>2</sub> 0,66, organische Verunreinigungen 2,35, Unbestimmtes (Differenz von 100) 11,40%.

Für die Gewinnung von Äpfelsäure aus „sugar sand“ ist es ratsam, zunächst saures Calciummalat, Ca(C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>O<sub>5</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, darzustellen. Zu diesem Zweck löst man, bei einem Ca-Gehalt des Ausgangsmaterials von ca. 17%, 27 g kryst. Oxalsäure in 300 ccm W., erwärmt auf dem Wasserbade auf nicht mehr als 60°, setzt allmählich in kleinen Anteilen 100 g „sugar sand“ zu und erwärmt 1 Stde. lang auf 60°. Dann filtriert man durch einen Buchnertrichter, wäscht den Niederschlag säurefrei, konz. Filtrat und Waschwässer auf dem Wasserbade bis zu beginnender Krystallisation und kühlt dann in Eiswasser. Die Krystalle werden am besten abzentrifugiert und mit wenig kaltem Wasser gewaschen. Ausbeute ca. 96% der theoretischen Menge. Zur Darstellung der Äpfelsäure verwendet man am besten durch einmaliges Umkrystallisieren gereinigtes, gut lufttrockenes, Calciummalat. Dieses enthält 9,66% Ca. Eine Lösung von 100 g dieses Salzes fügt man allmählich unter Rühren einer auf 60° erwärmten wss. Lösung von 30 g reiner Oxalsäure hinzu, erwärmt einige Zeitlang auf dem Wasserbade, prüft dann die klare Lsg. sowohl auf Ca als auch auf Oxalsäure und entfernt einen event. vorhandenen Überschub durch Zusatz einer kleinen Menge der entsprechenden Lsg. Das Filtrat konzentriert man zuerst auf dem Wasserbade, dann im Luftbade bei nicht mehr als 100°. Das die geschmolzene S. enthaltende Gefäß setzt man in einen Vakuumexsiccator, in dem es allmählich zu einer schneeweißen, krystallinischen Masse erstarrt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 1205—11. Juli. St. Louis. Missouri. Lab. of Biological Chemistry of Washington Univ. Medical School.)

ALEXANDER.

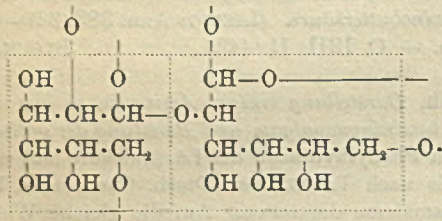
Emil Fischer und Helmuth Scheibler, *Zur Kenntnis der Waldenschen Umkehrung. VI. Verwandlungen der β-Aminobuttersäure.* (LIEBIGS Ann. 383. 337—63. 18/8. [8/7.] Chem. Inst. d. Univ. Berlin. — C. 1911. II. 442.) BLOCH.

Emil Fischer und Reinhart Groh, *Darstellung einiger Aminosäuren aus den Phenylhydrazonen der Ketosäuren mit Aluminiumamalgam und Bereitung der optisch-aktiven γ-Aminovaleriansäure.* Aus dem Phenylhydrazon der Lävulinsäure läßt sich die γ-Aminovaleriansäure bequemer als nach TAFEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 19. 2415) durch Reduktion mit Aluminiumamalgam darstellen. Auf die gleiche Weise lassen sich die Phenylhydrazone der Brenztraubensäure und des Acetessigesters in Alanin, bezw. β-Aminobuttersäure überführen; letztere dürfte auf diese Weise bequemer und billiger darzustellen sein als aus Crotonsäure. Bei den Phenylhydrazonen der gewöhnlichen Ketone (Aceton) gelingt die Rk. ebenfalls. — Die γ-Aminovaleriansäure wurde über das Chininsalz ihrer Benzoylverb. in die opt.-akt. Komponenten gespalten. — *γ-Aminovaleriansäure; Darst.* aus dem rohen Phenylhydrazon der Lävulinsäure in A. mit W. und Al-Amalgam; farblose Krystalldrusen (aus Ä.). — *β-Aminobuttersäure, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N; Darst.* aus rohem Acetessigesterphenylhydrazon (gewonnen aus Acetessigester, Phenylhydrazin und dem dreifachen Volumen Ä. unter Kühlung) in A. mit W. und Al-Amalgam; man verseift den Ester durch Kochen der alkal. Fl. — Aus rac. *Benzoyl-γ-aminovaleriansäure* (dargestellt besser mit NaHCO<sub>3</sub> als in alkal. Lsg.) und Chinin fällt zuerst das Chininsalz der l-Benzoyl-γ-aminovaleriansäure (Nadeln) aus. l-Benzoyl-γ-aminovaleriansäure, C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N, Nadeln (aus W.); F. 131° (133° korr.); schwerer l. in W. als die Racemverb.; [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> in alkoh. Lsg. (0,1756 g gel. zu 1,7569 g) = —21,9°. Die linksdrehende Benzoylverb. entspricht der rechtsdrehenden Aminosäure; sie liefert, mit 20%ig. HCl im Quarzkolben gekocht, daher *d-γ-Aminovaleriansäure*, C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N; Krystalle; schm. gegen 209° (214° korr.) (auch der Racemkörper verhält sich entgegen früherer Angabe so); [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> in wss. Lsg. (0,1354 g gel. zu 1,3562 g) =

+12,0°. — Aus der ersten Mutterlauge des Chininsalzes der l-Benzoylverb. wurde in der gleichen Weise die l- $\gamma$ -Aminovaleriansäure dargestellt und mit  $[\alpha]_D^{20} = -10,7^\circ$  erhalten. (LIEBIGS Ann. 383. 363—72. 18/8. [8/7.] Chem. Inst. d. Univ. Berlin.) BLOCH.

A. H. Koelker, *Über die biologisch wichtige d- $\alpha$ -Aminobuttersäure und über das l- $\alpha$ -Aminobutyrylglycin*. Vorläufige Mitteilung. Um zu entscheiden, welche Form entspricht (vgl. auch S. 603), hat Vf. das peptidspaltende Ferment der Hefe auf racemisches  $\alpha$ -Aminobutyrylglycin einwirken lassen. Die Spaltung verläuft asymmetrisch. Die drei Prodd. der Hydrolyse d- $\alpha$ -Aminobuttersäure, Glycin und l- $\alpha$ -Aminobutyrylglycin ließen sich direkt durch fraktionierte Krystallisation aus W. und aus W. + A. darstellen. Für d- $\alpha$ -Aminobuttersäure ergab sich  $\alpha_D^{20} = +9,0^\circ$  (in 3,75%ig. wss. Lsg.), für l- $\alpha$ -Aminobutyrylglycin  $\alpha_D^{20} = -86,5^\circ$  (in 5,01%ig. wss. Lsg.). (Ztschr. f. physiol. Ch. 73. 312—13. 10/8. [28/6.] Physiolog. chem. Lab. der JOHNS HOPKINS Univ.) KEMPE.

H. de Mosenthal, *Beobachtungen über Baumwolle und nitrierte Baumwolle*. Die Verss. des Vf. ergaben im Gegensatz zu früheren Befunden (Journ. Soc. Chem. Ind. 26. 443; C. 1907. II. 687), daß Lsgg. von Nitrocellulose nicht dialysierbar sind. Das früher festgestellte Durchdringen der Nitrocellulose durch pflanzliche u. tierische Membranen ist auf Defekte der letzteren zurückzuführen. Als Lösungsmittel diente Aceton. Bei Unters. einer größeren Zahl von Hausenblasen ergab sich, daß sie Aceton durch mkr. Öffnungen passieren ließen, während sie gegen W.



und A. dicht waren. Schließlich wurden ausgesuchte dickere Blasen und Pergamentpapier verwendet. Eine acetondichte Befestigung des Papiers an den unteren Rand des Glasdialysators ließ sich mit einer Lsg. von Gelatine in Eg. erreichen. Ebenso wenig wie Dialyse der Nitrocellulose konnte im PFEFFERSchen Osmometer mit verschiedenen

Membranen ein osmotischer Druck beobachtet werden. — Das Absorptionsspektrum von Nitrocellulosen ist kontinuierlich und zeigt im Ultraviolett eine mit der Konzentration wachsende Verkürzung. Da sich Lsgg. von Acetylcellulose ebenso verhalten, ist zu schließen, daß der Cellulose *rest ultraviolettes Licht absorbiert*. Die Absorption ist allgemein, nicht selektiv oder bandenförmig begrenzt. Schließlich wird die Konstitution der Cellulose diskutiert. Vf. befürwortet nebenstehende Formel, bei der die einzelnen Hexosekomplexe durch Acetalbindungen verknüpft sind. (Journ. Soc. Chem. Ind. 30. 782—86. 15/7. [12/6.]) HÖHN.

H. Ost, F. Westhoff und L. Gessner, *Zellstoffviscose und Stärkeriscose*. Da der Verlauf des Reifungsprozesses der Zellstoffviscose wie die ganze Chemie der Cellulose noch recht unklar ist, haben die Vff. ihn von neuem studiert und zur weiteren Erläuterung die Stärkeriscose herangezogen. Die Stärke bildet eine der Zellstoffviscose analoge Verb., die viel beständiger ist und den Verlauf des Reifens sicherer zu verfolgen gestattet. — Beim Übergießen mit NaOH von mehr als 2% Gehalt wird Stärke sofort verkleistert, was vielleicht dem Mercerisieren des Zellstoffs entspricht. Zur Darst. von Stärkeriscose suspendiert man 10 g Kartoffelstärke in 20—25 ccm CS<sub>2</sub>, gibt mindestens 2 Mol. NaOH als 10—20%ig. Lauge auf ein-



mal zu und läßt bei Zimmertemp. stehen, wobei der homogene Kleister mit feiverteilten Schwefelkohlenstofftröpfchen nach einigen Stdn. in gelbes, fadenziehendes Xanthogenat übergeht, das sich beim Durchkneten mit k. W. zu einer viscosen Fl. löst; der überschüssige  $CS_2$  verdunstet. A. und gesättigte Salzlsgg. fällen aus der Lsg. lederartiges Xanthogenat, Mineralsäuren u. starke Essigsäure machen unveränderte Stärke neben  $CS_2$  und  $H_2S$  frei; sehr verd. Essigsäure greift das Xanthogenat zunächst nicht an u. zers. nur die beigemengten Thiocarbonate unter Entw. von  $H_2S$ . Beim Stehen wird Stärkeviscose dünner, sie „reift“, koaguliert aber auch nach Monaten nicht; zum Verspinnen scheint sie sich nicht zu eignen. Durch Erhitzen wird sie zers. — Zur Darst. guter Stärkeviscose dürfen Menge u. Konzentration der NaOH sehr schwanken; 24-stdg. Einw. genügt. 2–3 Mol. NaOH geben in 5–20%ig. Lsg. gute Viscososen, mehr NaOH bildet nur mehr Thiocarbonat; eine 50%ig. Lauge gibt weder Natronstärke, noch Viscose. — Zur Isolierung des festen Xanthogenats verrührt man die rohe Viscose mit allmählich zugesetztem A., oder man läßt besser in dünnem Strahl unter Rühren in viel k. A. eintropfen. Zum Trocknen knetet man die zähe M. mit A., dann mit Ä. und evakuiert; das entstehende voluminöse Prod. läßt sich bald pulverisieren. Farblose Präparate färben sich dabei wieder gelb, ohne aber ihr Gewicht zu verändern. — Bei Titration des Gesamt- und des Xanthogennatriums in den rohen Lsgg. mit  $H_2SO_4$ , bezw. Essigsäure, wie es CROSS und BEVAN für Zellstoffviscose angeben, erhielten die Vf. bei beiden Viscososen unscharfe Resultate. Den S bestimmt man nach CARIUS, da man bei der Oxydation mit Hypochlorit oder -bromit zu wenig findet. Zur Best. der Stärke zers. man mit HCl, verjagt  $H_2S$  u.  $CS_2$ , verzuckert die Stärke nach SACHSSE und bestimmt die Glucose mit FEHLINGScher Lsg.

Durch wiederholtes Lösen und Ausfällen erleidet Stärkexanthogenat hydrolytische Zers., so daß eine feste Substanz von konstanter Zus. nicht darstellbar ist; außerdem treten Veränderungen beim Stehen ein. Um zunächst die letzteren auszuschließen, wurde das Xanthogenat aus frischen Viscososen bald nach der Darst. ausgefällt und durch 3–4-maliges Lösen und Fällen gereinigt. Die so erhaltenen Xanthogenatgemische sind auch bei gleicher Darst. und Reinigung wechselnd zusammengesetzt; sie enthalten auf einem  $C_6H_{10}O_5$ -Stärkerest 1,85–0,83, meist 1,35 bis 1,25 Atome S, und 1,92–0,65, meist 1,3–1,2 Atome Na. Zweifellos bildet die Stärke zunächst eine Dinatriumverb.,  $[C_6H_7O_5(ONa)_2]_n$ , worin eine NaO-Gruppe mit  $CS_2$  reagiert unter B. des normalen Xanthogenats,  $[C_6H_7O_5(ONa)(O-CS-SNa)]_n$ , das auf einen  $C_6$ -Rest je 2 Atome S und Na enthält. Die Hydrolyse beim Lösen und Fällen verläuft nach 2 Richtungen, unter Abspaltung des Alkoholatnatriums und unter Verseifung und Abspaltung der Thiocarbonatgruppe. Die beiden hydrolytischen Spaltungen verlaufen mit verschiedenen Geschwindigkeiten; meist sinkt der Na-Gehalt etwas schneller als der S-Gehalt. Die Xanthogenate lösen sich nach 4-maliger Fällung noch klar in W. zu zähen Fl. und enthalten keine durch Jodlsg. nachweisbare Stärke. Bei der Zers. durch alkoh. HCl fällt die berechnete Menge Stärke aus, die, mit A. und Ä. gereinigt, sich mit Jodlsg. tiefblau färbt, nicht reduziert und, in W. bei 2 Atm. gel., dieselbe Drehung  $[\alpha]_D = +196^\circ$  zeigt wie frische Stärke.

Die Viscosität einer aus 21,6 g Stärke und 160 ccm 10%ig. NaOH bereiteten, durch 3-maliges Fällen gereinigten und schließlich in 400 g W. gel. Viscose betrug anfangs 130 Englergrade, fiel dann rasch, später langsamer und nach 25 Tagen auf 9. Ähnlich verhält sich rohe Stärkeviscose; Zusatz von NaOH oder von Essigsäure bis zur Phenolphthaleinneutralität vermindert die Viscosität, noch mehr und rascher Erwärmen. Bei diesem „Reifen“ der Stärkeviscose finden ähnliche hydrolytische Vorgänge statt wie beim wiederholten Lösen u. Ausfällen junger Viscose, doch geht die Hydrolyse weiter. Durch 12-tägiges Stehen und 3-maliges Fällen

entsteht aus dem normalen primären Xanthogenat ein auf einen  $C_6H_{10}O_6$ -Rest nur noch je ca.  $\frac{1}{3}$  Atom S und Na enthaltendes; nach 2 Mon. ist noch keine Stärke abgeschieden, sondern anscheinend noch als Xanthogenat, nur sehr dünnfl., gel. Die Ursache der Viscositätsabnahme beim Reifen ist nun aber nicht die hydrolytische Zers. des ursprünglichen Xanthogenats, sondern lediglich die Einw. der NaOH auf die Stärke. Bei längerem Stehen mit wss. NaOH erleidet die Stärke eine erhebliche Veränderung, die sich in der mit der Einwirkungsdauer der Lauge wachsenden Dünflüssigkeit ihrer Xanthogenatlgg. äußert, durch die gewöhnlichen Rkk. aber nicht nachweisbar ist; die Stärke wird nicht in Dextrine verwandelt. Es muß angenommen werden, daß durch die Einw. des Ätznatrons das große Stärkemolekül,  $(C_6H_{10}O_6)_n$ , eine Verkleinerung erleidet. In Übereinstimmung damit vermögen lösliche Stärke und hochmolekulare Dextrine mit NaOH und  $CS_2$  von vornherein nur sehr dünnfl. Xanthogenatlgg. zu bilden. Die Vorgänge beim Reifen der Zellstoffviscose bestehen demnach außer in der Abspaltung von NaO- und  $Na_2CO$ -Resten in einer Verkleinerung des Faktors  $n$  des Stärkemoleküls.

**Zellstoffviscose.** Zur Darst. tränkt man 5 g Verbandwatte oder andere gereinigte Cellulose mit 17,7%ig. NaOH, preßt nach einigen Stdn. auf 20–21 g Gewicht ab, so daß auf 1 Mol.  $C_6H_{10}O_6$  ca. 2,5 Mol. NaOH in der Cellulose verbleiben, und übergießt die gelockerte Alkalicellulose mit 3 ccm  $CS_2$ . Nach 1–2 Stdn. beginnen die Fasern gelb zu werden und zu verschleimen und sind nach 24 Stdn. zu einer schwarzbraunen Gallerte zusammengefallen; da diese in W. wl. ist, verührt man schon nach 8 Stdn. mit viel W. oder NaOH. Die sehr zähfl. Lsg. hält sich ohne überschüssiges NaOH nur 4–6 Tage, worauf sie unter Abscheidung von Cellulosegallerte fest wird; bei Siedebitze koaguliert sie sofort. Gegen A., Salzlgg. und SS. verhält sie sich wie Stärkeviscose. Mit freiem NaOH ist die Lsg. dünnflüssiger und haltbarer, z. B. mit 6–9 g freiem NaOH in 100 ccm auf 2 g Cellulose 3 Mon.; mit mehr NaOH nimmt die Haltbarkeit wieder ab. — Primär scheint wie bei der Stärkeviscose ein Xanthogenat,  $[C_6H_9O_5(ONa)(OCS_2Na)]_m$ , zu entstehen, das aber beim Lösen in W. und Füllen durch A. weitergehende Hydrolyse als das Stärkexanthogenat erleidet; zur Isolierung des primären Reaktionsprod. knetet man deshalb die aus Zellstoff,  $CS_2$  und NaOH erhaltene M. direkt mit 75%ig. u. 95%ig. A. und Ä. aus u. trocknet das noch gefärbte Prod. im Vakuum. Nach 1-maligem Lösen in W. u. Füllen mit A. enthielten 3 Xanthogenate 0,62 bis 1,92 Atome S und 1,34–2,01 Atome Na, nach der 4. Fällung nur noch 0,26 bis 0,67 Atome S und 0,23–0,48 Na. Bei einem u. demselben Präparat verläuft die Hydrolyse durch wiederholtes Lösen und Füllen mit ähnlicher Regelmäßigkeit wie bei Stärkeviscose, geht nur weiter; schließlich werden die Prodd. in W. unl. und bestehen aus freier Cellulose.

Beim Reifen der rohen Zellstoffviscose nimmt die anfangs sehr große Zähflüssigkeit stark ab, steigt dann aber wieder an. Verss. der Vff. zeigen, daß die anfängliche Abnahme der Viscosität, welche bei Viscososen aus jungen Alkalicellulosen am stärksten ist, von der Einw. der NaOH auf die Cellulose herrührt; das spätere Wiederansteigen der Viscosität ist wahrscheinlich durch die allmähliche kolloidale Abscheidung freier Cellulose bedingt. — Die Xanthogenate erleiden beim Reifen der Zellstoffviscose ähnliche Hydrolyse wie beim Lösen u. Füllen. Nach 1–2-tägigem Reifen erhält man durch 1-malige Fällung Xanthogenatgemische etwa der Formel  $[C_{12}H_{18}O_8(ONa) \cdot OCS_2Na]_{m/2}$ , nach 5 Tagen kurz vor dem Koagulieren ca.  $[C_{24}H_{36}O_{16}(ONa) \cdot OCS_2Na]_{m/4}$ . Während also CROSS u. BEVAN in dem Vorgang des Reifens einen progressiven Wiederaufbau des durch die Vorbehandlung mit NaOH hydratisierten oder partiell hydrolysierten Cellulosemoleküls sehen, halten die Vff. die Umwandlung des primären  $C_6$ -Xanthogenats in das  $C_{24}$ -Xanthogenat

beim Reifen zunächst nur für eine hydrolytische Abspaltung von NaO- u. NaS<sub>2</sub>CO-Gruppe; unabhängig davon findet durch Einw. des Alkalis eine Verkleinerung des ursprünglichen Cellulosemoleküls statt, die mit der Bereitung der Natroncellulose beginnt und in der Viscose fortschreitet, als Ursache des Dünnerwerdens der Lsg.

Die sogenannte Hydratcellulose. Mercerisierte und aus junger Viscose regenerierte Cellulosen nehmen wohl mehr hygroskopisches W. auf als frische Cellulose, sind aber, bei 120—125° getrocknet, wasserfrei und nach der Formel C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub> zusammengesetzt. (Vg. OST, WESTHOFF, Chem.-Ztg. 33. 197; C. 1909. I. 1231.) Dasselbe ist nach neueren Verss. auch bei alten Alkalicellulosen und aus alten Viscosen gefällter Cellulose der Fall. Daraus ist zu schließen, daß der Name *Hydratcellulose* keine Berechtigung hat. Der meist höhere Gehalt an hygroskopischem W. ist nicht zufällig, kann jedoch rein physikalische Ursachen haben; wohl aber bestehen andere Unterschiede. Mercerisierte, nur kurze Zeit mit starker NaOH behandelte Cellulose besitzt größere Reaktionsfähigkeit, vielleicht infolge der starken Quellung; unterliegt sie aber länger der Einw. starker NaOH, als Alkalicellulose oder in der Viscoselsg, so verliert sie unter allmählicher Verkleinerung des Moleküls nach Verss. von F. KLEIN erheblich an Reaktionsfähigkeit. Bei den obigen Verss. der Vf. ist diese Molekülverkleinerung nicht bis zu den bekannten Stärkedextrinen und Hydrocellulosen fortgeschritten, und es ist fraglich, ob auf diesem Weg dieselben Hydrolyseprodd. entstehen können wie durch Mineralsäuren, da die Alkalien das Reduktionsvermögen der Kohlenhydrate bald zerstören. Analog der nicht reduzierenden „alkalisierten Cellulose“ verhalten sich gewisse Stärkedextrine. Hydrolysiert man Stärkekleister mit Malzauszug bei 70° u. reinigt die Prodd. durch wiederholtes Füllen mit 40%ig. A., so erhält man *Erythro-dextrine*, die in W. l. sind und sich mit Jod tief violett färben, also echte Dextrine, aber ohne oder fast ohne Reduktionsvermögen. Ein anderes, mit Malzauszug bei 50° dargestelltes, durch 80%ig. A. fraktioniertes *Achro-dextrin* hatte eine der Formel C<sub>42</sub>H<sub>72</sub>O<sub>36</sub> = (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>)<sub>7</sub>·H<sub>2</sub>O entsprechende Zus., während sich bei obigen Erythro-dextrinen keine Bindung von W. nachweisen ließ, obwohl auch diese zweifellos Prodd. einer echten Hydrolyse sind. — Die Bezeichnung „*Hydratcellulosen*“ läßt man am besten auch für die übrigen Celluloseabkömmlinge, welche SCHWABE in seinem Buch: „Die Chemie der Cellulose“, unter dieser Rubrik beschreibt, fallen. (LIEBIGS Ann. 382. 340—60. 18/7. [8/5.] Hannover. Techn.-chem. Lab. der Techn. Hochschule.)

HÖHN.

Arthur Hopwood und Charles Weizmann, *Synthese von Polypeptiden der α-Amino-n.-nonylsäure mit Glycin, Alanin, Valin, Leucin, Asparagin und Asparaginsäure*. Nach früher (Journ. Chem. Soc. London 99. 571; C. 1911. I. 1409) angewandten Verf. wurden Dipeptide der α-Amino-n.-nonylsäure dargestellt, die wahrscheinlich unter den Abbauprodd. einiger pflanzlichen Proteine (Beta, Pelargonium) vorkommen. — α-Brom-n.-nonylchlorid, C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>OClBr = C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>Br·COCl, aus α-Bromnonylsäure u. PCl<sub>5</sub> bei 1-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade, farblose Fl., Kp.<sub>9</sub> 103—110°, Kp.<sub>15</sub> 118—125°. — α-Brom-n.-nonylglycin, C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>NBr = C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>Br·CO·NH·CH<sub>2</sub>·CO<sub>2</sub>H, aus α-Bromnonylchlorid und Glycin in Ggw. von wss. NaOH, rhombische Prismen u. Tafeln aus Bzl., F. 115,5—117°, ll. in A., Ä., zl. in h. W., A.; ll. in Alkali. — α-Amino-n.-nonylglycin, C<sub>11</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> = H<sub>2</sub>N·C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>·CO·NH·CH<sub>2</sub>·CO<sub>2</sub>H, aus α-Bromnonylglycin bei 1-stdg. Erhitzen mit konz. wss. NH<sub>3</sub> auf 100°, monokline Nadeln und rhombische Tafeln aus einer durch Kochen von NH<sub>3</sub> befreiten Lsg. in alkoh. NH<sub>3</sub>, F. 215—216° (Zers.) nach dem Sintern bei 205°, zl. in W., fast unl. in A., Bzl., ll. in NH<sub>3</sub>, NaOH, Mineralsäuren; Phosphorwolframsäure fällt aus der schwefelsauren Lsg. einen im Überschuß l. weißen Nd.; das Dipeptid wird weder durch Pankreas, noch durch Bacillus subtilis oder B. pyocyaneus ge-

spalten. —  $\beta$ -Naphthalinsulfo- $\alpha$ -amino-n.-nonoylglycin, rhombische Prismen u. Tafeln aus W., F. 203–206° unter B. einer zähen, gelben Fl., die bei 213–215° in eine braune, bewegliche Fl. übergeht. —  $\alpha$ -Bromisohexoyl- $\alpha$ -amino-n.-nonoylglycin,  $C_{17}H_{31}O_4N_2Br = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot C_8H_{16} \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ , aus  $\alpha$ -Amino-n.-nonoylglycin u.  $\alpha$ -Bromisohexoylbromid in Ggw. von wss. NaOH, Nadeln u. rhombische Tafeln aus Bzl., F. 83–96°, aus verd. A., F. 116–119°, zl. in h. W., ll. in A., Ä., h. Bzl.; ll. in  $NH_3$ , NaOH; gibt mit konz. wss.  $NH_3$  bei 100° *Leucyl- $\alpha$ -amino-n.-nonoylglycin*,  $C_{17}H_{33}O_4N_3 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot C_8H_{16} \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ , rhombische Tafeln u. Nadeln aus alkoh.  $NH_3$ , F. 214–222° (Zers.) nach dem Sintern bei 206°, fast unl. in W., A.; ll. in  $NH_3$ , NaOH, Mineralsäuren; wird durch Phosphorwolframsäure gefällt, der Nd. im Überschuß wieder gelöst.

$\alpha$ -Brom-n.-nonoylalanin,  $C_{12}H_{22}O_3NBr = C_8H_{16}Br \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ , aus Alanin und  $\alpha$ -Bromnonoylchlorid in Ggw. von wss. NaOH, rhombische Tafeln aus Bzl., F. 135,5–138°, ll. in A., Ä., h. Bzl., wl. in k. Bzl., wl. in h. W.; ll. in  $NH_3$ , NaOH; gibt beim Erhitzen mit wss.  $NH_3$   $\alpha$ -Amino-n.-nonoylalanin,  $C_{12}H_{24}O_3N_2 = H_2N \cdot C_8H_{16} \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ , Prismen aus A., F. 209–214° (Zers.), wl. in W., zl. in verd. A. —  $\alpha$ -Brom-n.-nonoylvalin,  $C_{14}H_{26}O_3NBr = C_8H_{16}Br \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CH_3)_2$ , aus Valin u.  $\alpha$ -Bromnonoylchlorid in Ggw. von NaOH, hexagonale Tafeln aus Bzl. oder rhombische Tafeln aus verd. A., F. 156–159°, wl. in h. W., zl. in verd. A., ll. in A., Ä.; gibt mit  $NH_3$  bei 100°  $\alpha$ -Amino-n.-nonoylvalin,  $C_{14}H_{28}O_3N_2 = H_2N \cdot C_8H_{16} \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CH_3)_2$ , rhombische Tafeln aus A., F. 223–225° (Zers.) nach dem Sintern bei 208°, wl. in W., A. —  $\alpha$ -Bromisovaleryl- $\alpha$ -amino-n.-nonoylvalin,  $C_{19}H_{35}O_4N_2Br = (CH_3)_2CH \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot C_8H_{16} \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CH_3)_2$ , aus  $\alpha$ -Aminononoylvalin u.  $\alpha$ -Bromisovalerylbromid in Ggw. von wss. NaOH, Nadeln aus Bzl., F. 179–181°, wl. in h. W., ll. in A., Ä., h. Bzl.; das Br ließ sich nicht gegen  $NH_3$  austauschen (FISCHER, SCHENKEL, LIEBIGS Ann. 354. 12; C. 1907. II. 458). —  $\alpha$ -Brom-n.-nonoylleucin,  $C_{15}H_{28}O_3NBr = C_8H_{16}Br \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ , aus d,l-Leucin u.  $\alpha$ -Bromnonoylchlorid in Ggw. von wss. NaOH, rhombische Tafeln u. Nadeln aus Bzl., F. 130–132,5°, wl. in h. W., ll. in A., Ä., h. Bzl.; gibt mit wss.  $NH_3$  bei 100°  $\alpha$ -Amino-n.-nonoylleucin,  $C_{15}H_{30}O_3N_2 = H_2N \cdot C_8H_{16} \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ , Nadeln und rhombische Tafeln aus A., F. 237–238° (Zers.) nach dem Erweichen bei 234°, wl. in W., zl. in A.

$\alpha$ -Brom-n.-nonoylasparagin,  $C_{13}H_{25}O_4N_2Br = C_8H_{16}Br \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ , aus l-Asparagin u.  $\alpha$ -Bromnonoylchlorid in Ggw. von wss. NaOH, rhombische Prismen aus A., F. 163–164° (Zers.), zl. in h. W., ll. in h. A., unl. in Ä., Bzl.; beim Erhitzen mit wss.  $NH_3$  entsteht  $\alpha$ -Amino-n.-nonoylasparagin,  $C_{13}H_{28}O_4N_3 = H_2N \cdot C_8H_{16} \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ , Nadeln aus alkoh.  $NH_3$ , F. 251 bis 256° (Zers.) nach dem Sintern bei 236°, wl. in W., A. —  $\alpha$ -Brom-n.-nonoylasparaginsäure,  $C_{13}H_{22}O_5NBr = C_8H_{16}Br \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ , aus Asparaginsäure und  $\alpha$ -Bromnonoylchlorid in Ggw. von wss. NaOH, Nadeln aus W., F. 153,5–155,5° (Zers.), wl. in W., ll. in A., Ä. Essigester, unl. in Bzl., PAe.; gibt mit wss.  $NH_3$   $\alpha$ -Amino-n.-nonoylasparaginsäure,  $C_{13}H_{24}O_5N_2 = H_2N \cdot C_8H_{16} \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ , monokline Nadeln aus A., F. 231–234° (Zers.), sll. in W., wl. in h. A., ll. in  $NH_3$ , NaOH, Mineralsäuren, und verhält sich gegen Phosphorwolframsäure wie alle beschriebenen Dipeptide. (Journ. Chem. Soc. London 99. 1577–85. August. Manchester. VICTORIA Univ.) FRANZ.

Emil Fischer und Burckhardt Helferich, *Über neue synthetische Glucoside*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2522; C. 1910. II. 1457.) Aus der krystallisierten Acetobromglucose haben die Vff. nach der bei anderen Glucosiden angewendeten Methode auch die nachfolgenden Glucoside dargestellt. Da die freie Glykolsäure das für die Bindung des Bromwasserstoffs nötige Silberoxyd neutralisiert, so wurde

statt ihrer der Äthylester benutzt (vergl. auch MAUTHNER, Journ. f. prakt. Ch. [2] 82. 271; C. 1910. II. 1138). Der bei der Kupplung entstehende Tetraacetylglucosidoglykolsäureester läßt sich einerseits zur Glucosidoglykolsäure verseifen, andererseits in deren Amid verwandeln. Mit Ausnahme des Cetylglucosids u. der Glucosidoglykolsäure werden alle diese Glucoside von Emulsin gespalten, gehören also zur  $\beta$ -Reihe. Für die Glucosidoglykolsäure folgt dasselbe aus der Beziehung zu ihrem durch Emulsin spaltbaren Amid. Die Indifferenz des Cetylglucosids gegen Emulsin ist höchstwahrscheinlich bedingt durch seine sehr geringe Löslichkeit in W. Aus der Bildungsweise darf man aber auch hier die Zugehörigkeit zur  $\beta$ -Reihe mit ziemlich großer Sicherheit ableiten. — Pentabenzoylglucose liefert mit Eg.-HBr ein analoges Bromderivat, wie das Pentaacetat. Bei der Behandlung dieser Bromverb. mit Methylalkohol und Silberoxyd tauscht diese ebenfalls das Brom gegen Methoxyl aus, und durch darauffolgende Abspaltung der Benzoylgruppen erhält man  $\beta$ -Methylglucosid. Die Bromverb. erhält daher den Namen  $\beta$ -Benzobrom-d-glucose.

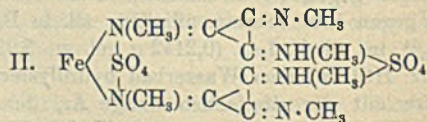
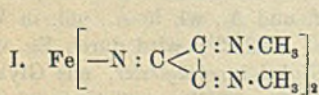
*Tetraacetyl- $\beta$ -benzyl-d-glucosid*,  $C_{21}H_{28}O_{10} = C_6H_7 \cdot C_6H_7 \cdot O_6 \cdot (C_2H_5O)_4$ ; aus Acetobromglucose in Ä. mit Benzylalkohol und  $Ag_2O$ ; Nadeln (aus h. 50%ig. A.); schm. unscharf bei 96—101° (korr.); sll. in Methylalkohol, Ä., Aceton, l. in k. A., wl. in W.;  $[\alpha]_D^{22}$  in alkoh. Lsg. (0,1094 gel. zu 5,2800 g) = -49,51°; gibt mit  $Ba(OH)_2$ -Lsg. oder mit  $NH_3$   $\beta$ -Benzyl-d-glucosid,  $C_{13}H_{18}O_6 = C_6H_7 \cdot O \cdot C_6H_{11}O_5$ ; bitter schmeckende, biegsame Nadelchen (aus wenig h. Essigester); wasserhaltige Nadeln (aus W.); schm. trocken bei 123—125° (korr.); sll. in W. und A., zwl. in Aceton, swl. in Chlf., Bzl. u. Ä.;  $[\alpha]_D^{20}$  in wss. Lsg. (0,1545 g gel. zu 3,5474 g) = -55,59°; wird durch h. verd. HCl rasch hydrolysiert. — *Tetraacetyl- $\beta$ -cyclohexanol-d-glucosid*,  $C_{20}H_{30}O_{10}$ ; entsteht aus Cyclohexanol in gleicher Weise wie die Benzylverb. aus Benzylalkohol; Nadeln (aus 25%ig. A.); F. 120—121° (korr.); sll. in Chlf., Bzl. und Ä., swl. in W.;  $[\alpha]_D^{21}$  in alkoh. Lsg. (0,1297 g gel. zu 5,6072 g) = -29,41°; gibt bei der Verseifung mit  $Ba(OH)_2$   $\beta$ -Cyclohexanol-d-glucosid,  $C_{12}H_{22}O_6 = C_6H_{11} \cdot O \cdot C_6H_{11}O_5$ ; bitter schmeckende Nadelchen (aus Essigester); schm., getrocknet, unscharf bei 133—137° (korr.); sll. in W., A. und Aceton, weniger l. in Chlf., Bzl. u. Ä.;  $[\alpha]_D^{20}$  in wss. Lsg. (0,2323 g gel. zu 2,3711 g) = -41,43°. — *Tetraacetyl- $\beta$ -geraniol-d-glucosid*,  $C_{24}H_{36}O_{10}$ ; entsteht aus Geraniol; Nadelchen (aus A. + W.); F. 29—30°; sll. in Aceton, Ä. und Essigester;  $[\alpha]_D^{22}$  in alkoh. Lsg. (0,1349 g gel. zu 5,6725 g) = -25,17°; gibt mit  $Ba(OH)_2$   $\beta$ -Geraniol-d-glucosid,  $C_{18}H_{28}O_6 = C_{10}H_{17} \cdot O \cdot C_6H_{11}O_5$ ; bittere, wasserhaltige (+  $1H_2O$ ) Nadeln (aus Essigester); ist trocken hygroskopisch; schm. gegen 58°; sll. in A., schwerer l. in Aceton u. Essigester, swl. in Ä.;  $[\alpha]_D^{27}$  in wss. Lsg. (0,1640 g gel. zu 2,1572 g) = -37,25°; wird beim Erwärmen mit verd. Mineralsäuren rasch hydrolysiert. — *Tetraacetyl- $\beta$ -cetyl-d-glucosid*,  $C_{30}H_{52}O_{10}$ ; aus Cetylalkohol; Nadeln (aus Methylalkohol); F. 71—73° (korr.); sll. in A., Ä., Aceton, ll. in h. PAe.; wird beim Kochen mit Eg. u. konz. HCl hydrolysiert;  $[\alpha]_D^{20}$  in alkoh. Lsg. (0,0871 g gel. zu 4,7006 g) = -19,69°; gibt mit A. und NaOH  $\beta$ -Cetyl-d-glucosid,  $C_{22}H_{44}O_6 = C_{16}H_{33} \cdot O \cdot C_6H_{11}O_5$ ; biegsame Nadelchen (aus wenig Essigester); dendritenförmig verwachsene Nadeln (aus Ä.); beginnt gegen 78° zu sintern, schm. bei etwa 110° zu durchsichtigen Tröpfchen, die gegen 145° zusammenfließen; sll. in Bzl., Chlf. und A., wl. in Ä., unl. in W.;  $[\alpha]_D^{24}$  in alkoh. Lsg. (0,2142 g gel. zu 5,6301 g) = -22,02°; wird durch Eg. und konz. HCl auf dem Wasserbad hydrolysiert. — *Glykolsäureäthylester*, aus Glykolsäure mit der dreifachen Menge A., der 10%  $H_2SO_4$  enthält. — *Tetraacetyl- $\beta$ -d-glucosidoglykolsäureäthylester*,  $C_{18}H_{28}O_{13}$ ; Nadeln (aus A.); F. 83—84° (korr.); sll. in h. Ä., Aceton und Essigester, l. in Bzl., zwl. in W.;  $[\alpha]_D^{24}$  in alkoh. Lsg. (0,1308 g gel. zu 5,5634 g) = -39,94°; gibt mit  $Ba(OH)_2$   $\beta$ -d-Glucosidoglykolsäure,  $C_8H_{14}O_8 = C_6H_{11}O_8 \cdot O \cdot CH_2CO_2H$ ; zu Drusen vereinigte, wl. Blättchen (aus Ä.); F. 165—167°

(korr.); schmeckt ziemlich stark sauer; zll. in heißem Methylalkohol, l. in A.;  $[\alpha]_D^{21}$  in wässriger Lsg. (0,1683 g gel. zu 1,8733 g) =  $-44,11^\circ$ ; reduziert Fehlingsche Lsg. nicht; wird durch verd. HCl auf dem Wasserbad hydrolysiert. — Na·C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>O<sub>8</sub>; mkr. Blättchen (aus Methylalkohol). — Ca(C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>O<sub>8</sub>)<sub>2</sub>, sowie Zn-, Ba-, Pb- und Hg-Salz sind amorph. — Aus dem Tetraacetyler in Methylalkohol und NH<sub>3</sub>-Gas entsteht  $\beta$ -D-Glucosidoglykolsäureamid, C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>O<sub>7</sub>N; sechsseitige, wl. Prismen (aus absol. A.); schm. bei 167° (korr.); schmeckt süß mit bitterem Nachgeschmack; sl. in W., zll. in Methylalkohol;  $[\alpha]_D^{18}$  in wss. Lsg. (0,2111 g gel. zu 2,0995 g) =  $-42,80^\circ$ ; wird durch Kochen mit verd. HCl leicht hydrolysiert; gibt mit Essigsäureanhydrid ein *Pentaacetat des Amids* (?), C<sub>18</sub>H<sub>25</sub>O<sub>12</sub>N; Nadeln (aus Methylalkohol); F. 146—149° (korr.); sl. in Essigester u. Chlf., schwerer l. in A. u. Bzl., wl. in Ä. u. k. W.; wird durch h. W. zers., durch methylalkoh. NH<sub>3</sub> in das Amid zurückverwandelt.

*Pentabenzoylglucose*;  $[\alpha]_D^{19}$  in Chlf. (0,2696 g gel. zu 3,2347 g) =  $+25,37^\circ$ ; gibt mit h. Eg. und HBr  $\beta$ -Benzobrom-d-glucose, C<sub>34</sub>H<sub>27</sub>O<sub>9</sub>Br = (C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>4</sub>·Br·C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>O<sub>5</sub>; Nadelchen (aus 15 Tln. Amylalkohol); F. 125—128° (korr.); sl. in Aceton, Essigester und Chlf., zll. in Ä. und A., zwl. in Methylalkohol, unl. in W.;  $[\alpha]_D^{20}$  in Toluollsg. (0,2166 g gel. zu 1,9385 g) =  $144,7^\circ$ ; gibt mit Methylalkohol und Ag<sub>2</sub>O *Tetrabenzoyl- $\beta$ -methyl-d-glucosid*, C<sub>35</sub>H<sub>30</sub>O<sub>10</sub> = CH<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>·(C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>4</sub>; Nadelchen (aus Methylalkohol); F. 160—162° (korr.); sl. in Aceton und Essigester, wl. in A., swl. in Ä.;  $[\alpha]_D^{19}$  in Chlf. (0,2062 g gel. zu 2,8826 g) =  $+30,79^\circ$ . (LIEBIGS Ann. 383. 68—91. 1/8. [31/5.] Chem. Inst. Univ. Berlin.) BLOCH.

**Hoyes Lloyd**, *Die Adsorption einiger Substanzen durch Stärke*. Vf. berichtet über Vers., die zu den folgenden Ergebnissen führen: 1. Die *Adsorption von HCl, NaOH u. NaCl durch Stärke* ist bei verschiedenen Stärkesorten (Cassava-, Arrowroot-, Kartoffel-, Reis- und Maisstärke) verschieden, aber nicht in dem Maße, wie bei den großen Unterschieden in der Größe der Stärkekörner erwartet werden sollte. 2. Die Adsorption ist keine Funktion der Oberfläche der Körner pro Gewichtseinheit. 3. Die adsorbierte Menge ist bei NaOH bedeutend größer, als bei HCl oder NaCl. 4. Für die Adsorption von HCl trifft, mit Ausnahme der Maisstärke, das gewöhnliche Adsorptionsgesetz für Lsgg. bis ca. 0,4-n. zu. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 1213—26. Juli.) ALEXANDER.

**Ernald George Justinian Hartley**, *Die Konstitution der organischen Ferrocyanide*. Der Stickstoff des *Tetramethylferrocyanids* (I.) (Journ. Chem. Soc. London 97. 1725; C. 1910. II. 1373) wird bei der Zers. durch konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> als NH<sub>3</sub> und Methylamin (bezw. Isonitril) abgespalten, der des *sauren Hexamethylferrocyanulfats* (II.) nur als Methylamin. Demnach müssen in der letzteren Verb. alle N methyliert sein, und umgekehrt alle sechs eingetretenen Methyle an N gebunden sein; gleichzeitig ist es hiernach sehr wahrscheinlich, daß auch in der ersteren alle CH<sub>3</sub> am N haften. Diese Verhältnisse lassen sich am besten unter Benutzung der BROWNINGschen Formeln (Journ. Chem. Soc. London 77. 1238; C. 1900. II. 1151) ausdrücken:



Nach diesen Formeln ist auch das Auftreten stereoisomerer Formen (BRIGGS, S. 273) möglich. (Journ. Chem. Soc. London 99. 1549—53. August. Oxford. FOX-COMBE Lab.) FRANZ.

A. Michaelis und Arwed Günther, *Über Diphenylstibinverbindungen*. Während früher HASENBÄUMER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 2910; C. 99. I. 128) durch Erhitzen von Triphenylstibin in Xylollsg. mit  $\text{SbCl}_3$  auf  $240^\circ$  ein Monophenylchlorstibin,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SbCl}_2$ , vom F.  $79^\circ$  erhalten hat, haben Vf. (vgl. auch Diss. GÜNTHER, Rostock 1904) bei dieser Rk. stets das *Diphenylchlorstibin*,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SbCl}$ , erhalten; letzteres bildet sich (nach Verss. gemeinsam mit LETTERMANN) noch leichter durch Einw. von Quecksilberdiphenyl auf eine h. Bzl.-Lsg. von  $\text{SbCl}_3$  und wird am besten in Form von Diphenylstibinoxyd isoliert. Das Diphenylchlorstibin bildet weiße Krystalle, F.  $68^\circ$ ; zers. sich bei raschem Erhitzen im offenen Reagensrohr unter Feuererscheinung; ll. in A., Bzl., Ä., wl. in PAe.; wird von W. nicht verändert; schm. beim Erhitzen unter demselben zu einer klaren Fl.; riecht in der Kälte schwach, beim Erhitzen sehr heftig u. stechend; bewirkt auf der Haut einen schmerzhaften Ausschlag. — *Diphenylstibinoxyd*,  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Sb}]_2\text{O}$ , B. aus dem Chlorid mit wss.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; weiße Nadeln, aus h. A., F.  $78^\circ$ ; riecht in der Kälte schwach, beim Erhitzen stark und unangenehm. Gibt beim Einleiten von  $\text{H}_2\text{S}$  in seine alkoh. Lsg. *Diphenylstibinsulfid*,  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Sb}]_2\text{S}$ ; weiße Nadeln, aus h. A., F.  $69^\circ$ . — *Diphenylstibintrichlorid*,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SbCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$ , B. aus Diphenylstibinchlorid und trockenem Chlor; Nadeln, aus h., verd. HCl, F.  $176^\circ$ . — *Diphenylstibinsäure*,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SbO}\cdot\text{OH}$ , B. aus Diphenylstibintrichlorid in h., verd. NaOH durch Fällen mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2316—20. 23/9. [18/7.] Rostock. Chem. Inst. der Univ.)  
BUSCH.

K. J. Oechslin, *Chininester von Phenylarsinsäurederivaten*. Die nachstehend beschriebenen Verbb. wurden dargestellt in der Hoffnung, daß sie sich als Heilmittel gegen Surra würden verwenden lassen. — Suspensiert man p-Benzarsinsäure,  $\text{HO}_2\text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{AsO}_3\text{H}_2$ , in trockenem Chlf. und behandelt mit  $\text{PCl}_5$ , so entsteht *p-Dichlorarsinobenzoessäure*,  $\text{HO}_2\text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{AsCl}_2$ . Unterwirft man diese in Chlf.-Lsg. der Einw. von  $\text{PCl}_5$  und erwärmt das Reaktionsprod. mit einer Lsg. von Chinin in Chlf., so erhält man den *Chininester der p-Dichlorarsinobenzoessäure*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{ON}_2\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{AsCl}_2$ ; eine Verb., die zwar ein wirksames Gift gegen Trypanosomen darstellt, die sich aber gleichzeitig auch für das an Trypanosomiasis erkrankte Tier als stark toxisch erwies. — Durch Diazotierung von Di-p-aminodiphenylarsinsäure,  $(\text{NH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{AsO}_2\text{H}$ , Behandlung des Prod. mit CuCN nach SANDMEYER u. Verseifung des gebildeten Dinitrils wurde *Di-p-benzarsinsäure*,  $(\text{HO}_2\text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{AsO}_2\text{H}$ , dargestellt; graues Pulver, das sich aus h. konz. HCl unkristallisieren läßt. Erwärmt man dasselbe mit  $\text{POCl}_3$  und  $\text{PCl}_5$ , destilliert das resultierende Chlorid,  $(\text{Cl}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{AsCl}_2$ , im Vakuum, kocht mit einer Lsg. von Chinin in Chlf. und behandelt mit  $\text{H}_2\text{O}$ , so erhält man *Di-p-benzarsinsäuredichininester*,  $(\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{ON}_2\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{AsO}_2\text{H}$ , weißes Pulver, ll. in A. und verd. HCl, unl. in Ä. (The Philippine Journ. of Science 6. Section A. 23—34. Januar. Manila.)  
HENLE.

Frédéric Reverdin, *Nitrierung der Nitrobenzoylderivate (o, m und p) des p-Anisidins*. Im Anschluß an die von dem Vf. (vgl. unter anderem REVERDIN, DE LUC, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1849; C. 1910. II. 303) ausgeführten Nitrierungsverss. der Benzoylverb. des p-Aminophenols und des p-Anisidins wird das Verhalten der drei Nitrobenzoylderivate des p-Anisidins bei der Nitrierung untersucht, um den Einfluß der bereits vorhandenen Nitrogruppen auf die Natur der Nitrierungsprodd. und auf die Leichtigkeit der B. höher nitrirter Verb. festzustellen. — *o-Nitrobenzoyl-p-anisidin*,  $\text{H}_3\text{C}\cdot\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NO}_2$ . Aus p-Anisidin, o-Nitrobenzoylchlorid und Na-Acetat in A. Gelbe Nadeln aus A., F.  $170^\circ$ , ll. in A. u. in Essigsäure, wl. in h. Bzl., l. in k. Aceton. — *m-Nitrobenzoyl-p-anisidin*. Analog der o-Verb. mittels m-Nitrobenzoylchlorid. Gelbgrünliche Nadeln aus A., F.  $174,5^\circ$ , wl. in k. A., Eg. und Bzl. — *p-Nitrobenzoyl-p-anisidin*. Aus 1 Mol. p-Nitrobenzoyl-

chlorid und 2 Mol. *p*-Anisidin in Ä. Grünlichgelbe Nadeln, F. 197°; in A. weniger l. als die *o*- u. *m*-Verb., l. in h. Eg., wl. in Bzl. — Die Nitrierungsverss. der drei Nitroverb. werden nach 4 Verff. ausgeführt: 1. Durch Einw. von HNO<sub>3</sub> von D. 1,52 für sich, 2. durch Behandlung mit HNO<sub>3</sub> von D. 1,4 für sich, 3. durch Einw. von HNO<sub>3</sub> von D. 1,52 auf die in Eg. suspendierten Verb., und 4. durch die 3. analoge Einw. von HNO<sub>3</sub> von D. 1,4.

Nitrierung von *o*-Nitrobenzoyl-*p*-anisidin. Nach dem Verf. 1 entsteht bei der Endtemp. 35° und 70° das *o*-Nitrobenzoyl-2,3,6-trinitro-*p*-anisidin, CH<sub>3</sub>·O·C<sub>6</sub>H(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>·NH·CO·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·NO<sub>2</sub>. Weiße Nadeln aus Aceton, F. 255°, l. in h. Essigsäure und A., wl. oder unl. in Bzl. — Das Verf. 2 gibt bei einer Endtemp. von 70° ein Gemisch, das bei der Verseifung 2,3- und 2,5-Dinitro-*p*-anisidin liefert. — Nach dem Verf. 3 wird bei einer Endtemp. von 50° neben anderen Prodd. das *o*-Nitrobenzoyl-2,3-dinitro-*p*-anisidin, CH<sub>3</sub>·O·C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·NH·CO·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·NO<sub>2</sub>, erhalten. Gelbe Nadeln aus A., F. 223°, wl. in h. A., l. in Essigsäure und Aceton. — Nach dem Verf. 4 (Endtemp. 80°) entsteht *o*-Nitrobenzoyl-3-nitro-*p*-anisidin, CH<sub>3</sub>·O·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)·NH·CO·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·NO<sub>2</sub>. Orangefarbene Nadeln, F. 172°; wl. in A. u. Essigsäure, l. in Aceton und h. Bzl.

Nitrierung von *m*-Nitrobenzoyl-*p*-anisidin. Nach Verf. 1 (Endtemp. 35–70°) wird neben anderen Prodd. das bereits früher beschriebene *m*-Nitrobenzoyl-2,3,6-trinitro-*p*-anisidin als Hauptprod. erhalten. — Verf. 2 (Endtemp. 60–70°) liefert ein Gemisch von nicht näher charakterisierten Verb. — Nach Verf. 3 (Endtemp. 50–60°) wird als Hauptprod. das *m*-Nitrobenzoyl-2,3-dinitro-*p*-anisidin, CH<sub>3</sub>·O·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·NH·CO·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·NO<sub>2</sub>. Blaßgelbe Nadeln, F. 218°; wl. in A., l. in w. Eg. und k. Aceton; gibt mit HNO<sub>3</sub> (D. 1,52) das *m*-Nitrobenzoyl-2,3,6-trinitro-*p*-anisidin. — Nach Verf. 4 (Endtemp. 80°) entsteht neben dem eben beschriebenen Prod. vom F. 218° das *m*-Nitrobenzoyl-3-nitro-*p*-anisidin, CH<sub>3</sub>·O·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)·NH·CO·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·NO<sub>2</sub>. Orangefarbene Krystalle, F. 165–166°; l. in h. A., k. Essigsäure und Aceton; liefert bei der Nitrierung die Verb. vom F. 218°.

Nitrierung von *p*-Nitrobenzoyl-*p*-anisidin. Verf. 1 liefert bei einer Endtemp. von 40, bzw. 50° neben dem unten beschriebenen Derivat vom F. 208° das *p*-Nitrobenzoyl-2,3,6-trinitro-*p*-anisidin, CH<sub>3</sub>·O·C<sub>6</sub>H(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>·NH·CO·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·NO<sub>2</sub>. Weiße Nadeln, F. 253°, swl. in A., sl. in Aceton. — Nach Verf. 2 (Endtemp. 50°) wird das *p*-Nitrobenzoyl-3-nitro-*p*-anisidin, CH<sub>3</sub>·O·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)·NH·CO·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·NO<sub>2</sub>, erhalten. Orangefarbene Nadeln aus Essigsäure, F. 204°; wl. in h. A., ll. in h. Essigsäure u. in Aceton; gibt mit HNO<sub>3</sub> (D. 1,52) in essigsaurer Lsg. bei 42° das in folgenden Verss. beschriebene Prod. vom F. 208°. — Nach Verf. 3 (Endtemp. 70°) entsteht neben anderen Prodd. das *p*-Nitrobenzoyl-2,3-dinitro-*p*-anisidin, CH<sub>3</sub>·O·C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·NH·CO·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·NO<sub>2</sub>. Gelbe Krystalle aus Essigsäure, F. 203°, l. in h. A. und in Eg., sl. in k. Aceton. — Verf. 4 (Endtemp. 100°) liefert als Hauptprodukt das *p*-Nitrobenzoyl-3-nitro-*p*-anisidin neben höher nitrierten Verb. — Bezüglich der schwefelsauren Verseifung ist folgendes zu bemerken. Alle Derivate des *o*-Nitrobenzoyl-*p*-anisidins, sowie die im Kern trinierten Verb. der drei Nitrobenzoyl-*p*-anisidine werden nach der üblichen Methode (1–1½-stdg. Erwärmen mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf dem Wasserbade) leicht verseift. Bei den im Kern mono- und dinitrierten Derivaten des *m*- und *p*-Nitrobenzoyl-*p*-anisidins tritt die Verseifung schwieriger ein. Sie gelingt, indem man zu der schwefelsauren oder schwefelsauren-essigsaurigen Lsg. tropfenweise W. hinzufügt und längere Zeit (8–12 Stdn.) erhitzt. — Das von dem Vf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1527; C. 1909. I. 1809) beschriebene Nitrobenzoyl-2,3-dinitro-*p*-anisidin vom F. 194–195° ist ein Gemisch gewesen und daher zu streichen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2362–69. 23/9. [27/7.]; C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 278–79. 24/7.; Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 32. 124–34. 15/8. Genf. Organ.-chem. Lab. d. Univ.) SCHMIDT.



Rudolf Fabinyi und Tibor Széki, *Über eine Nitrosoverbindung des Oxyhydrochinondimethyläthers und Derivate derselben*. Das früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3682; C. 1907. I. 37) aus Asaronsäure erhaltene Dimethoxynitrosophenol haben Vf. in vorliegender Arbeit in 1,4-Dimethoxy-2,5-chinon übergeführt u. damit seine Konstitution als 2,5-Dimethoxy-4-nitrosophenol oder als 2,5-Dimethoxy-1,4-benzochinonoxim,  $C_9H_9O_4N$ , bewiesen; die durch Ansäuern erhaltenen Nitrosophenolkrystalle besitzen ziegelrote Farbe, die sich bei mehrmaligem Umkrystallisieren aus Eg., schneller beim Verseifen seiner Acetylverb. durch sd., verd. Laugen und Fällen mit HCl in Gelb verwandelt; die so behandelte Nitrosoverb. bildet aus h. Eg. citronengelbe Nadeln und hat dieselbe Zus. wie die roten Krystalle. — 1,2,5-Trimethoxy-4-nitrosobenzol,  $C_9H_{11}O_4N = (CH_3O)_3C_6H_2 \cdot NO$ , B. aus Dimethoxynitrosophenol in 5% ig. NaOH mit Dimethylsulfat; schwach rötlichgelbe Nadeln, aus A., F. 191°; ll. in w. Eg. — 4-Amino-2,5-dimethoxyphenol,  $(CH_3O)_2C_6H_4(NH_2)(OH)$ , B. aus Dimethoxynitrosophenol in h. verd. Ammoniak mit  $H_2S$ ; blätterige Krystalle, aus absol. A., F. 157°; wenig beständig an feuchter Luft; oxydiert sich leicht, wobei es sich schmutziggelb färbt; hält sich im trockenen Zustande beliebig lange unverändert; l. in w. Bzl. oder Chlf.; an der Luft färben sich diese Lsgg. dunkelblau, später schlägt die Farbe in Lila um; l. in h. W. mit dunkelroter, ins Braune übergehender Farbe. Acetylamino dimethoxyphenol,  $C_{10}H_{13}O_4N$ , B. mit Essigsäureanhydrid; aus A., F. 180°; l. in Chlf., w. Bzl., h. W. Diacetylverb.  $C_{12}H_{15}O_6N$ , B. durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und essigsauerm Na; aus A., F. 190°; l. in k. Chlf., w. Bzl. und h. W. Dipropionylderivat,  $C_{14}H_{19}O_6N$ , B. mit Propionsäureanhydrid u. propionsauerm Na; aus A., F. 131°. — 4-Amino-2,5-dimethoxyphenol gibt in 50% ig.  $HNO_3$  bei 5°, Zufügen von W. und Stehenlassen bei Zimmertemp. das 2,5-Dimethoxy-1,4-chinon,  $C_8H_8O_4$ ; gelbe Krystalle, F. über 260° (Zers.).

2,5-Dimethoxy-4-oxyphenylaminoameisensäureäthylester,  $C_{11}H_{15}O_5N = (OCH_3)_2C_6H_3(OH)(NH \cdot CO_2C_2H_5)$ , B. aus trockenem Dimethoxyaminophenol mit überschüssigem chlorkohlensauren Äthyl in absol. A. unter Erwärmen; blätterige Krystalle, aus Bzl., F. 143°; ll. in A., Bzl., Eg., Chlf. Das Na-Salz bildet verfilzte, weiße Nadeln aus sd. A.; sl. in k. W. — 2,5-Dimethoxy-4-acetoxyphenylaminoameisensäureäthylester,  $C_{13}H_{17}O_6N = (CH_3O)_2 \cdot C_6H_3(O \cdot CO \cdot CH_3)(NH \cdot CO_2C_2H_5)$ , B. aus obiger Verb. durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat; weiße Krystalle, aus h. A., F. 135°. — 2,5-Dimethoxy-carboxymethoxyphenylaminoameisensäureäthylester,  $C_{13}H_{17}O_7N = (CH_3O)_2 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_2 \cdot COOH)(NH \cdot CO_2C_2H_5)$ , B. aus Dimethoxyphenylaminoameisensäureäthylester und Bromessigsäureäthylester mit Natriumalkoholatlg. bei Wasserbadtemp.; aus A., F. 108°; ll. in k. Bzl., Chlf., Ä.; aus h. W. umkrystallisierbar; das Na-Salz ist sl. in W. — 2,5-Dimethoxy-4-acetylaminophenyl-oxyessigsäure,  $C_{12}H_{15}O_6N = (CH_3O)_2 \cdot C_6H_3(NH \cdot CO \cdot CH_3)(O \cdot CH_2 \cdot COOH)$ . B. ebenso aus 2,5-Dimethoxy-4-oxyacetanilid; weiße Krystalle, aus A., F. 172°. — Einige der beschriebenen Aminophenoläther besitzen mehr oder weniger stark ausgesprochene antipyretische Eigenschaften, jedoch nicht in größerem Maße wie das Phenacetin. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2293—98. 23/9. [10/7.] Kolozsvár. Chem. Lab. der Kgl. F. J.-Univ.)

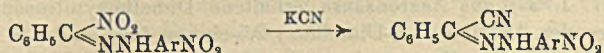
BUSCH.

G. Ponzio, *Umwandlung von Nitroaldehyden in Cyanaldehyde*. Die früher (Gazz. chim. ital. 39. II. 546; C. 1910. I. 818) angegebene Methode zur Darst. der Nitrohydrazone des Phenyleyanformaldehyds nach dem Schema:



lieferte in guter Ausbeute nur die p-Nitrohydrazone. Die isomeren o- u. m-Nitrohydrazone des Phenyleyanformaldehyds lassen sich ebenfalls in guter Ausbeute,

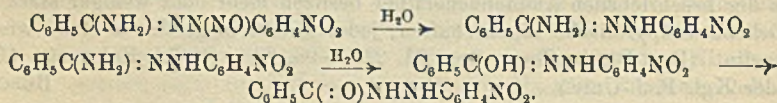
allerdings auf einem etwas umständlicheren Wege, durch Einw. von Cyankalium auf die Nitrohydrazone des Phenylnitroformaldehyds gewinnen, gemäß dem Schema:



Experimenteller Teil. *o*-Nitrophenylhydrazon des Phenylcyanformaldehyds,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CN})\text{:NNHC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ , bereits früher (l. c.) in geringen Mengen erhalten, entsteht ausschließlich beim 2-stünd. Erhitzen von etwas überschüssigem KCN in sehr wenig W. mit der alkoh. Lsg. des Hydrazons am Rückflußkühler. Rote Nadeln (aus Aceton), F. 187°. — Die isomere *m*-Verb. wurde aus dem bisher unbekanntem *m*-Nitrophenylhydrazon des Phenylnitroformaldehyds,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{NO}_2)\text{:NNHC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ , ziegelrote Prismen (aus A. + Chlf.), F. 132° unter Zers., swl. in k., wl. in w. A., fast unl. in Ä. u. Lg., bereitet, zu dessen Darst. man eine alkoh. Lsg. von Phenylmononitromethan nach Zusatz der theoretischen Menge sehr verd. NaOH in eine sehr verd. gekühlte Lsg. von mit überschüssigem, krystallisiertem Natriumacetat versetztem *m*-Nitrophenyldiazoniumsulfat tropfen läßt. Das daraus mittels KCN gewonnene *m*-Nitrophenylhydrazon des Phenylcyanformaldehyds,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CN})\text{:N}_2\text{H}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ , bildet (aus Bzl.) gelbe Prismen, F. 197—198°, swl. in A., l. in Bzl., fast unl. in Ä., unl. in Lg., l. in Alkalien nach vorherigem Zusatz von A. unter Gelbfärbung. Das analog erhaltene *p*-Nitrophenylhydrazon des Phenylcyanformaldehyds,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{NO}_2)\text{:NNHC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ , F. 208—209°, zeigte die früher (l. c.) angegebenen Eigenschaften. Das ebenfalls bereits beschriebene *o*-Chlor-*p*-nitrophenylhydrazon des Phenylcyanformaldehyds,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CN})\text{:NNHC}_6\text{H}_3(\text{Cl})\text{NO}_2$ , F. 182°, wurde aus dem *o*-Chlor-*p*-nitrophenylhydrazon des Phenylnitroformaldehyds gewonnen. Das noch nicht bekannte *o,p*-Dinitrophenylhydrazon des Phenylnitroformaldehyds,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{NO}_2)\text{:NNHC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$ , wurde aus dem Na-Salz des Phenylmononitromethans durch *o,p*-Dinitrophenyldiazoniumsulfat in Ggw. von Natriumacetat erhalten und ergab gelbbraune Nadeln (aus Chlf. + A.), F. 152° unter Zers., l. in Aceton, fast unl. in A., unl. in Lg., mit KCN das *o,p*-Dinitrophenylhydrazon des Phenylcyanformaldehyds,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CN})\text{:NNHC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$ , F. 246°, wie bereits früher (l. c.) beschrieben. (Gazz. chim. ital. 41. I. 787—93. 30/8. [Februar.] Sassari. Chem.-pharmazeut. und toxiolog. Univ.-Inst.)

ROTH-Cöthen.

G. Ponzio und C. Gastaldi, *Einwirkung von salpetriger Säure auf substituierte Hydrazidine*. Bei Einw. von salpetriger Säure auf das Benzenyl-*p*-nitrophenylhydrazidin,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{NH}_2)\text{:NNHC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ , entsteht das Benzenyl-*p*-nitrophenylnitrosohydrazidin,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{NH}_2)\text{:NN}(\text{NO})\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ , das mit W. das Benzenyl-*p*-nitrophenylhydrazidin neben Benzoyl-*p*-nitrophenylhydrazin,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ , zurückbildet, nach dem Schema:



Experimenteller Teil. *Benzenyl-p*-nitrophenylnitrosohydrazidin,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{NH}_2)\text{:NN}(\text{NO})\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ . B. a) aus der salzsauren Lsg. des Benzenyl-*p*-nitrophenylhydrazidins durch  $\text{KNO}_2$ , b) aus der Lsg. der Base in Eg. durch Isoamylnitrit und c) am besten aus der Lsg. der Base in verd. Essigsäure durch eine verd.  $\text{KNO}_2$ -Lsg. unter Eiskühlung. Gelbliche Blättchen,  $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_5$  (aus Aceton durch k. W.), F. 127° unter Zers., l. in Aceton, fast unl. in A., Ä., Chlf., Bzl., Essigsäure, unl. in PAe., SS. und Alkalien. Liefert beim Kochen mit W. unter B. von  $\text{NH}_3$  ein Gemisch von Benzenyl-*p*-nitrophenylhydrazidin,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{NO}_2)\text{:NNHC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ , und

*Benzoyl-p-nitrophenylhydrazin*,  $C_6H_5CONHNHC_6H_4NO_2$ , Blättchen, F. 193°. (Gazz. chim. ital. 41. I. 793—96. 30/8. [Mai.] Sassari. Chem.-pharmazeut. Univ.-Inst.)  
ROTH-Cöthen.

F. Bodroux, *Einwirkung einiger aromatischer Ketone auf das Mononatriumderivat des Benzyleyanids*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. 758—61. 5/8. — C. 1911. II. 202.)  
DÜSTERBEHN.

J. Aloy und Ch. Rabaut, *Über die p-Oxyphenylglyoxylsäure, p-Oxyphenyl-essigsäure und p-Oxyphenylglykolsäure*. Zur Darst. der p-Oxyphenylglyoxylsäure oxydierten Vf. *p-Acetylaminobenzol*,  $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$ , durch  $KMnO_4$  in alkal. Lsg. zu *p-Acetylaminophenylglyoxylsäure*,  $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot COOH$ , schwach gelbliche Krystalle, F. 186—187°, wl. in k. W., l. in A. und Alkalien mit gelber Farbe. Phenylhydrazon, gelber Nd., F. 200—202° unter Zers., unl. in W., l. in verd. A. und Alkalien. Durch längeres Kochen mit verd. HCl wurde sodann die p-Acetylaminophenylglyoxylsäure zur *p-Aminophenylglyoxylsäure* verseift und durch Diazotieren der letzteren die p-Oxyphenylglyoxylsäure gewonnen. — Durch 4-stdg. Kochen der p-Oxyphenylglyoxylsäure mit konz. HJ, Kp. 127°, am Rückflußkühler erhält man die p-Oxyphenylessigsäure. Die gleiche S. entsteht auch bei der Behandlung der p-Oxyphenylglyoxylsäure mit Sn oder Zn u. HCl, oder durch Behandeln der p-Methoxyphenylglykolsäure mit HJ nach CZAPLICKI, KOSTANECKI und LAMPE. Die *p-Methoxyphenylglykolsäure*,  $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CHOH \cdot COOH$ , F. 93°, stellten Vf. durch Diazotieren der p-Methoxyphenylaminoessigsäure (S. 20) dar. — Die p-Oxyphenylglykolsäure läßt sich aus der p-Oxyphenylglyoxylsäure durch Einw. von Na-Amalgam gewinnen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. 762—64. 5/8.)  
DÜSTERBEHN.

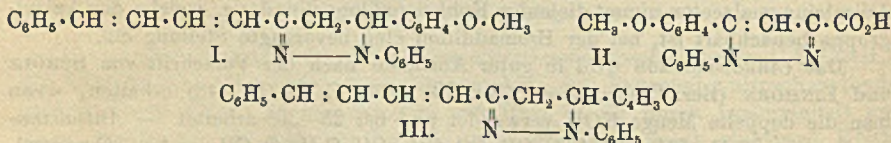
H. Bauer und H. Dieterle, *Über die Bromide des Anisalcinnamalacetons*. (III. Mitteilung zur Natur der Kohlenstoffdoppelbindung.) (Vgl. BAUER, Journ. f. prakt. Ch. [2] 72. 201; C. 1905. II. 1418 und das folgende Ref.) Bei der Einw. von 1 Mol. Brom auf Anisalcinnamalacetone entsteht nur ein Dibromid, dem die Formel  $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$  zukommt. Es tauscht in Übereinstimmung mit den Beobachtungen, welche HELL und BAUER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 1128; C. 1904. I. 1290) bei den Bromiden des Isoeugenoläthyläthers gemacht haben, das  $\alpha$ -ständige Br-Atom gegen Oxyalkyl aus. Das mittels Methylalkohol entstehende *Phenylanisylbrommethoxyheptadienon*,  $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ , gibt bei der Oxydation *Anisaldehyd* und die von E. FISCHER beschriebene  $\gamma$ -Phenyl- $\alpha, \beta, \gamma$ -trioxybuttersäure,  $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ , bezw. deren Lacton. Aus den Mutterlaugen des obigen Dibromids lassen sich geringe Mengen eines Tetrabromids isolieren, das auch aus 2 Mol. Br und Anisalcinnamalacetone entsteht. In dem Tetrabromid sind 2 Bromatome an die der Anisylgruppe benachbarte Äthylenbindung addiert; es gibt mit Methylalkohol einen Tribromhydrinäther, der mit der beim Bromieren des obigen Monobromhydrinäthers entstehenden Verb. identisch ist. — In dem Anisalcinnamalacetone nimmt diejenige Kohlenstoffdoppelbindung, welche der Anisylgruppe benachbart ist, bei der Bromaddition eine bevorzugte Stellung ein.

Das *Cinnamalacetone* wird in guter Ausbeute nach der Vorschrift von SCHOLZ und EINHORN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28. 1726; C. 95. II. 448) erhalten, wenn man die doppelte Menge KOH verwendet und bei 25—30° arbeitet. — *Anisalcinnamalacetone*,  $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . Aus Cinnamalacetone in A. mittels Anisaldehyd und 10%ig. KOH oder aus Anisalacetone und Zimtaldehyd in A. in Ggw. von KOH. Gelbe Blättchen aus A. oder  $CS_2$ , F. 138 bis 139°; färbt sich mit konz. HCl dunkelcarmoisinrot, mit konz.  $H_2SO_4$  gelb. — *Anisalcinnamalacetondibromid*. Aus dem Keton in Eg. + Ä. mittels 1 Mol. Br.

Nadeln aus  $\text{CS}_2$ , F. 139—140°, l. in Aceton u.  $\text{CS}_2$ , fast unl. in Ä., unl. in W. — *Anisalcinnamalacetontetrabromid*,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$ . Analog dem Dibromid mittels 2 Mol. Br. Nadeln, F. 155—156°; ll. in  $\text{CS}_2$ , Aceton und A., wl. in PAe., fast unl. in Ä. — *1-Phenyl-7-anisyl-6-brom-7-methoxyheptadienon-(5)*,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$ . Beim Kochen des Dibromids mit Methylalkohol. Hellgelbe Tafeln aus Methylalkohol; meist l., unl. in W., l. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit blauvioletter, in konz. HCl mit gelber Farbe. — *Verb.*  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$ . Aus dem Dibromid und Mg-Acetat in A. Schwach gelbe Prismen aus A., F. 78—79°; ll. in h. A., Ä., Aceton, wl. in PAe., unl. in W. — *Dibromid des 1-Phenyl-7-anisyl-6-brom-7-methoxyheptadienons-(5)*,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$ . Aus dem Monobromhydrinäther in Eg. mittels Br oder beim Kochen des Tetrabromids mit Methylalkohol. Nadeln aus  $\text{CS}_2$ ; ll. in sd. Methylalkohol, l. in Aceton, PAe., A. und Ä. — *Verb.*  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CBr} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$ . Beim Kochen des Tribromhydrinäthers mit Pyridin. Gelbbraune Blättchen, F. 174—175°; zl. in A. und Ä., wl. in PAe., unl. in W. Gibt bei der Oxydation mit  $\text{KMnO}_4$  Benzoesäure und Anissäure. — Der Monobromhydrinäther gibt bei der Oxydation mit  $\text{KMnO}_4$  in Aceton Anisaldehyd und das Lacton der  $\gamma$ -Phenyl- $\alpha, \beta, \gamma$ -trioxybuttersäure. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2691—97. 23/9. [14/8.] Stuttgart. Lab. f. reine u. pharmaz. Chem. d. techn. Hochschule.)

SCHMIDT.

H. Bauer und H. Dieterle, *Beitrag zur Pyrazolinunlagerung ungesättigter Hydrazone*. Zur Charakterisierung der im vorhergehenden Ref. beschriebenen ungesättigten Ketone wurden ihre Phenylhydrazone dargestellt. Nach AUWERS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 4320; 42. 4411; C. 1909. I. 183; 1910. I. 183) lassen sich die Hydrazone von ungesättigten Aldehyden und Ketonen durch Kochen mit Eg. in Pyrazolinderivate überführen. Die Rk. ist aber, wie AUWERS gezeigt hat, keine allgemeine. Die Vf. bestätigen diese Beobachtung. — Das Anisalcinnamalacetone gibt mit Phenylhydrazin kein Hydrason, sondern direkt das Pyrazolinderivat I., dessen Konstitution durch die Oxydation zu Benzoesäure und 1-Phenyl-5-anisylpyrazol-3-carbonsäure (II.) sichergestellt ist. Die leichte Pyrazolinbildung findet nicht statt, wenn man den Anisalrest durch den Benzalrest ersetzt. Das Benzalcinnamalacetone gibt ein Hydrason, das beim Kochen mit Eg. nicht in ein Pyrazolinderivat übergeht. — Da bei der Einw. von Phenylhydrazin auf Anisalcinnamalacetone die dem Anisalrest benachbarte Doppelbindung an der Pyrazolinbildung beteiligt ist, so ist anzunehmen, daß diejenigen Derivate des Ketons, welche diese Doppelbindung nicht mehr besitzen, keine Pyrazolinbildung zeigen. Dementsprechend liefern der Bromhydrinäther und der Tribromhydrinäther des Anisalcinnamalacetons keine Pyrazolinderivate; dagegen wird beim Ersatz des Anisylrestes durch den Furylrest, beim Furalcinnamalacetone, wieder ein Pyrazolinderivat erhalten.



*1-Phenyl-3-cinnamalmethyl-5-anisylpyrazolin (I.)*. Aus Anisalcinnamalacetone u. Phenylhydrazin in sd. Eg. Gelbe Krystalle aus A., F. 155—156°, meist ll.; l. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit grüngelber Farbe. Die alkoh. Lsg. fluoresciert grün. — *1-Phenyl-5-anisylpyrazolon-3-carbonsäure (II.)*. Aus dem obigen Pyrazolin mittels 2%<sub>ig</sub>. wss.

KMnO<sub>4</sub>-Lsg. auf dem Wasserbade. Nadeln aus W., F. 178—179°; ll. in A., Ä., CS<sub>2</sub>, sd. W. — Cu(C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Grüne Nadeln aus A. — *Phenylhydrazon des 1-Phenyl-7-anisyl-6-brom-7-methoxyheptadienons-(5)*, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH : CH·CH : CH·C( : N·NH·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)·CHBr·CH(O·CH<sub>3</sub>)·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·O·CH<sub>3</sub>. Aus dem 1-Phenyl-7-anisyl-6-brom-7-methoxyheptadienon-(5) und Phenylhydrazin in Eg. auf dem Wasserbade. Kristalle aus Eg., F. 201—202,5°, l. in A., Ä., Aceton; wl. in PAe. — *Phenylhydrazon des Dibromids des 1-Phenyl-7-anisyl-6-brom-7-methoxyheptadienons-(5)*, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH : CH·CHBr·CHBr·C( : N·NH·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)·CHBr·CH(O·CH<sub>3</sub>)·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·O·CH<sub>3</sub>. Gelbe Nadeln aus A., F. 181—182°. — *Phenylhydrazon des Benzalcinnamalacetons*, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH : CH·CH : CH·C( : N·NH·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)·CH : CH·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. Aus Benzalcinnamalacetone in A. mittels Phenylhydrazin. Gelbbraune Plättchen aus A., F. 111—112°, ll. in A. und Aceton, l. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit carmoisinroter Farbe. — *Furfuralcinnamalacetone*, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH : CH·CH : CH·CO·CH : CH·C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O. Aus Cinnamalacetone und Furfurol in wss.-alkoh. NaOH. Gelbe Blättchen aus A., F. 97—98°, ll. in h. A., weniger l. in Ä. und PAe.; l. in konz. HNO<sub>3</sub> mit roter Farbe. — *1-Phenyl-3-cinnamalmethyl-5-furylpyrazolin (III)*. Aus dem eben beschriebenen Keton und Phenylhydrazin in Eg. Gelbe Nadeln aus A., F. 165—166°; swl. in A., ll. in Ä.; wird durch wss. KMnO<sub>4</sub>-Lsg. zu Benzoesäure und 1-Phenylpyrazol-3,4-dicarbonssäure oxydiert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2697—2702. 23/9. [14/8.] Stuttgart. Lab. f. reine u. pharmaz. Chem. d. techn. Hochschule.) SCHMIDT.

George Gerald Henderson und Maggie Millen Jeffs Sutherland, *Beiträge zur Chemie der Terpene*. Teil IX. *Die Oxydation des Camphens mit Hydroperoxyd*. (Teil VIII: Journ. Chem. Soc. London 97. 1620; C. 1910. II. 1052.) Die Prodd. der Oxydation des Camphens, in 4 Tln. Eg. gel., mit 3 Mol. 30%ig. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bei mehrtägigem Erhitzen auf 60° lassen sich mittels Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und Ä. in eine saure und eine neutrale Gruppe zerlegen. Die aus der alkal. Lsg. freigemachten Säuren werden durch wiederholte fraktionierte Krystallisation aus PAe. und dann aus Methylalkohol getrennt; hierbei erhält man als Hauptprod. eine neue S., Camphylsäure, in sehr geringer Menge eine zweite feste S., F. ca. 70°, und eine fl. Säure, Kp.<sub>20</sub> 153°. *Camphylsäure*, C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>, farblose Prismen aus PAe., F. 95°, sll. in A., Ä., PAe. und anderen organischen Fl., swl. in k. W.; langsam mit Wasserdampf flüchtig; verhält sich gegen Br u. KMnO<sub>4</sub> gesättigt. Ag·C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>, krystallinischer Nd., unl. in W. Beim Kochen mit Acetanhydrid wird Camphylsäure in die isomere *Isocamphenilansäure* umgelagert. — *Camphylsäurechlorid*, C<sub>6</sub>H<sub>15</sub>·COCl, aus Camphylsäure u. PCl<sub>5</sub> in PAe., farblose Fl., Kp.<sub>17</sub> 110°, liefert bei mehrstündigem Erhitzen mit Br auf 90° ein gebromtes Chlorid, das durch W. in *Bromcamphylsäure*, C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>Br, Prismen aus PAe., F. 210°, sll. in A., Ä., wl. in PAe., unl. in W., verwandelt wird. Als einmal beim Bromieren die Temp. auf ca. 200° gesteigert wurde, trat Umlagerung in das *Bromisocamphenilansäurechlorid* ein. — *Oxycamphylsäure*, C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>, aus Bromcamphylsäure beim Erhitzen mit wss. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Prismen aus PAe., F. 245°, sll. in A., Ä., zl. in W., PAe.; enthält kein tertiäres OH in α-Stellung.

Aus der äth. Lsg. der neutralen Prodd. läßt sich mittels Natriumdisulfid der *Isocamphenilanaldehyd*, C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>·CHO, isolieren; *Semicarbazone*, C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>ON<sub>3</sub>, Prismen aus Methylalkohol, F. 191—192°, ll. in h. Methylalkohol; ist mit dem Semicarbazone aus Camphenilanaldehyd identisch. — Die übrigen neutralen Verb. werden durch fraktionierte Dest. getrennt. Die erste und größte Fraktion, Kp.<sub>15</sub> 85—88° besteht aus *Camphenilon*, C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O. Die sehr viel kleinere zweite Fraktion, Kp.<sub>15</sub> 94—100°, enthält eine *Verb.* C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>, farblose Fl., Kp.<sub>14</sub> 94—96°; wird durch alkal. KMnO<sub>4</sub> leicht zu Camphenilon oxydiert; ist indifferent gegen h. wss. NaOH, Phenylcarbidimid u. Benzoylchlorid; liefert beim Erhitzen mit 2 Tln. Phthalsäureanhydrid den Ester C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>, Prismen aus Ä. u. PAe., F. 163—164°, ll. in A., Ä., swl. in PAe.,

Chlf., l. in wss.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Aus dem Ester erhält man bei der Hydrolyse mit wss.  $\text{NaOH}$  den mit Dampf flüchtigen Alkohol,  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}$ , krystallinische, wachsartige M., F. 94–95°, sll. in A., Ä., unl. in W. — Aus der dritten, sehr kleinen Fraktion,  $\text{Kp}_{15}$  ca. 250°, konnte etwas Camphenglykol,  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}(\text{OH})_2$ , isoliert werden. (Journ. Chem. Soc. London 99. 1539–49. August. The Glasgow and West of Scotland Technical College. Chem. Department.)

FRANZ.

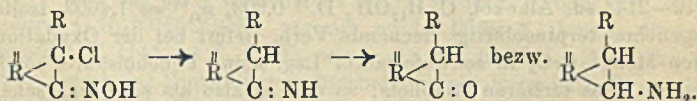
O. Wallach, *Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle*. 103. Abhandlung. *Untersuchungen in der Fenchonreihe*. I. Über den Kohlenwasserstoff  $\text{C}_9\text{H}_{16}$  aus Fencholsäure. Die durch Einw. von  $\text{KOH}$  auf Fenchon entstehende Fencholsäure (Dihydrofencholensäure = Methyl-(1)-isopropyl-(3)-cyclopentancarbonsäure) läßt sich, wie bereits mitgeteilt (LIEBIGS Ann. 369. 63; C. 1909. II. 2001) in eine Base abwandeln, die unter  $\text{NH}_3$ -Abspaltung einen KW-stoff  $\text{C}_9\text{H}_{16}$  liefert, für den — wenn man von der Möglichkeit der B. einer Methenverb. absieht — die Formeln I. und II. in Betracht kommen. Obwohl die physikalischen Eigenschaften dieses KW-stoffs nicht dazu veranlassen können, so hat Vf. dennoch untersucht, ob er einheitlich ist, und tatsächlich hat sich herausgestellt, daß auch in diesem Falle ein Gemisch isomerer KW-stoffe vorliegt, das mit den heutigen Hilfsmitteln nicht zu trennen ist. Der Nachweis, daß es sich um ein Gemisch handelt, wurde einerseits erbracht durch oxydativen Abbau des KW-stoffs in schwach alkal. Fl., sowie ferner durch Darst. und Abwandlung der durch Addition von  $\text{NOCl}$  an den KW-stoff entstehenden Prodd.

A. Abbau des Kohlenwasserstoffs durch Permanganat. Bei der Oxydation des KW-stoffs  $\text{C}_9\text{H}_{16}$  durch  $\text{KMnO}_4$  in 2%iger, anfangs eiskalter Lsg. entsteht nur wenig Glykol, der beim Erwärmen mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ein carvonähnlich riechendes, erst nach längerer Zeit an Semicarbazid gehendes Öl liefert; ferner entstehen geringe Mengen Isobuttersäure, sowie zwei Ketonsäuren. Von diesen liefert die eine ein gut krystallisierendes Semicarbazon, Nadeln (aus Methylalkohol), F. 173–175°; daraus regeneriert ist sie ein farbloses, in der Kälte krystallinisch erstarrendes Öl, F. 19°, das sehr schwach rechtsdrehend ist. Oximsäure, Tafeln (aus Methylalkohol), F. 118–119°. Bei der Oxydation mit Hypobromit entsteht aus ihr  $\beta$ -Isopropylglutarsäure, so daß sie als  $\beta$ -Isopropyl- $\gamma$ -acetylbuttersäure (III.) anzusprechen ist, die nur aus dem KW-stoff I. ( $\Delta^5$ -Methyl-(1)-isopropyl-(3)-cyclopenten) entstanden sein kann. Das Hauptprod. der Oxydation des KW-stoffs  $\text{C}_9\text{H}_{16}$  ist jedoch die zweite Ketonsäure, deren sich ölig oder amorph ausscheidendes Semicarbazon, F. 138–140° (schnell erhitzt 150–152°), äußerst ll. in A. und auch l. in Ä. und W. ist; aus dem Semicarbazon regeneriert, hat sie  $\text{Kp}_{16}$  175–180°,  $D_{16}$  1,047 und ist linksdrehend,  $[\alpha]_D = -6,15^\circ$ . Oximsäure ölig. Durch Oxydation mit Hypobromit geht diese Ketonsäure in eine Dicarbonsäure,  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4$ , über, die nach der Reinigung durch das (rechtsdrehende) Anhydrid, F. 64–66°, linksdrehend  $[\alpha]_D = -15,82^\circ$  in Ä.;  $p = 13,63\%$ ,  $t = 17^\circ$ , bei 92–93° schm. und danach als  $l$ - $\alpha$ -Isopropylglutarsäure erscheint. Der dieser zugrunde liegenden Keton-säure kommt also Formel IV. zu, und diese ist nur herleitbar aus der Formel II. für den KW-stoff. Die einzige Tatsache, die noch nicht zu der Auffassung der Dicarbonsäure als  $\alpha$ -Isopropylglutarsäure stimmt, ist die, daß die aus dem Anhydrid bereitete Anilsäure in ihrem Hauptanteil linksdrehend ist und einen niedrigeren F., 129–130°, hat, als er für die Anilsäure aus  $\alpha$ -Isopropylglutarsäure angegeben wird; das mag aber daran liegen, daß die aktive Anilsäure niedriger schm. als die inaktive.

B. Nitrosochloride aus dem Kohlenwasserstoff  $\text{C}_9\text{H}_{16}$  und deren Abwandlung, mitbearbeitet von Friedr. Ritter. Wenn man den nach dem Verf. von BOUVEAULT dargestellten KW-stoff in Portionen von je 10 g (12,5 cem) mit

20 cem Eg., 20 cem Methylalkohol und 10 cem frisch dargestelltem Äthylnitrit gemischt auf 0° bis -10° abkühlt und unter Umschütteln eine Lsg. von 8 cem konz. HCl (D. 1,185) in 8 cem Eg. tropfenweise einträgt, so erhält man etwa 40% festes und daneben öliges Nitrosochlorid. Das feste Nitrosochlorid ist nicht einheitlich, es ist aber bisher auch nicht gelungen, es durch Umkrystallisieren in zwei verschiedene Modifikationen zu zerlegen. Löst man das rohe Nitrosochlorid unter gelindem Erwärmen in Chlf. und gibt etwas Methylalkohol hinzu, so scheidet sich beim Abkühlen, das nur sehr langsam erfolgt, ein recht beständiges Nitrosochlorid vom F. 115° (bei schnellerem Erhitzen 118°) ab, das stark linksdrehend,  $[\alpha]_D = -272^\circ$  (in Chlf.;  $p = 19,45\%$ ,  $t = 15^\circ$ ), ist; das Isomere ist dagegen außerordentlich unbeständig und zers. sich alsbald unter HCl-Abspaltung und B. flüssiger Verbb. Das feste Nitrosochlorid setzt sich nicht ganz leicht mit reinem oder nur wenig mit A. verd. Piperidin um; das *Nitropiperidid*, F. 160—161°, ist linksdrehend,  $[\alpha]_D = -142,6^\circ$  (in Methylalkohol;  $p = 1,55\%$ ,  $t = 18^\circ$ ). Die HCl-Abspaltung aus dem Nitrosochlorid mittels Na-Acetat in Eisessigsig. oder mittels Dimethylanilin stößt auf Schwierigkeiten und liefert nur verhältnismäßig geringe Mengen flüchtiger Prodd.; diese enthalten neben einem nur sehr langsam sich mit Semicarbazid verbindenden Keton  $C_9H_{14}O$  eine gesättigte, N-haltige Substanz,  $C_9H_{15}ON$ , Kp. 250—252°, welche leichter an Semicarbazid geht; Semicarbazon Blättchen, F. 171—173°. Das ungesättigte Keton  $C_9H_{14}O$ , Kp. 192—196°, gibt in methylalkoh. Lsg. mit Semicarbazid ein Semicarbazon, Nadelchen, F. 210—212°, aus dem es regeneriert gegen  $KMnO_4$  sich ungesättigt erweist und einen an Thujon erinnernden Geruch besitzt. Geht man nicht von mehrfach umkrystallisiertem, festem Nitrosochlorid aus, so entsteht neben diesem hochschm. Semicarbazon noch ein niedriger schm., löslicheres, F. 149—150°, von gleicher Zus. wie das hochschm., das beim Zerlegen ein carvon-, aber auch etwas menthonartig riechendes Keton vom Kp. 204—206° liefert.

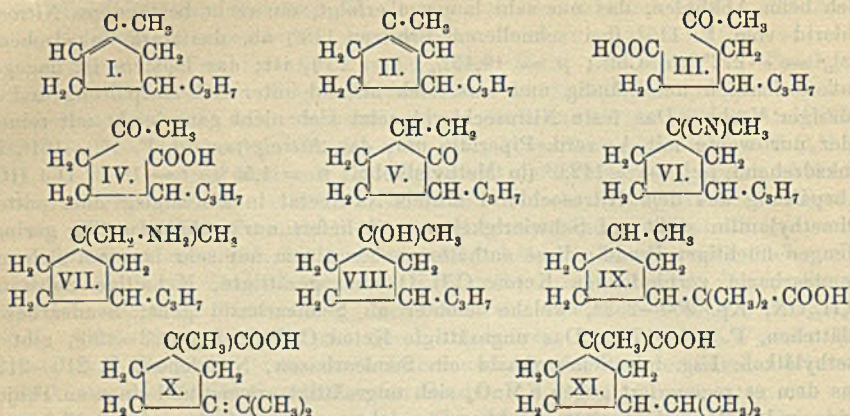
Zu besseren Ergebnissen kommt man, wenn man bei der HCl-Abspaltung aus den Nitrosochloriden die B. der veränderlichen, ungesättigten Verbb. vermeidet; das erreicht man dadurch, daß man die Nitrosochloride in Eisessigsig. mit Zink direkt zu gesättigten Ketonen (bezw. Alkoholen) reduziert, wobei allerdings gleichzeitig auch Basen auftreten. Diese Rk., die sich auch auf analog gebaute Verbb. wird übertragen lassen, liefert wohl intermediär ein Imin, das zum Teil hydrolytisch zerfällt unter B. von gesättigtem Keton, zum Teil zu gesättigter, primärer Base reduziert wird:



Die B. ungesättigter Verbb. läßt sich auch auf diese Weise nicht ganz vermeiden, man kann diese nach beendetem Vers. jedoch mit Hilfe von  $KMnO_4$  beseitigen.

Auf die beschriebene Weise wurden 30 g festes Nitrosochlorid, in 450—500 cem Eg. gel., in fünf Portionen mit im ganzen etwa 50 g Zinkstaub unter schließlichem Erwärmen auf dem Wasserbade reduziert; ein durch das Reduktionsprod. geleiteter Wasserdampfstrom nahm Essigsäure und Keton mit, während die basischen Prodd., Kp. 185—190°, im Kolbenrückstand blieben. Das durch Schütteln mit 1%ig.  $KMnO_4$ -Lsg. in der Kälte von ungesättigten Anteilen befreite Keton  $C_9H_{14}O$ , Kp. 184°, D.<sup>20</sup> 0,887,  $n_D^{20} = 1,4402$ , erwies sich aber als ebenso wenig einheitlich wie der Ausgangs-KW-stoff; es lieferte zwei verschiedene Semicarbazone, von denen nur das höherschm., F. 197—198°, bisher in reinem Zustande erhalten wurde. Das aus diesem regenerierte Keton lieferte ein Oxim vom F. 78° und bei der Oxydation

mit  $\text{KMnO}_4$  in 4%ig. Lsg. (2 Atome O) eine Ketonsäure, deren Semicarbazon sich in Anteile vom F.  $164^\circ$  und F.  $140\text{--}142^\circ$  zerlegen ließ. Alle die angegebenen Eigenschaften weisen auf das *Dihydropulegenon* (*Dihydrocampherphoron*) hin, u. die Identität der beiden Ketone wurde dadurch bewiesen, daß ihre Oxime keine Schmelzpunktsdepression ergaben. Durch die B. von Dihydrocampherphoron V. ist aber der Beweis erbracht, daß im Ausgangs-KW-stoff,  $\text{C}_9\text{H}_{16}$ , auf das  $\Delta^1$ -Methyl-(1)-isopropyl-(3)-cyclopenten (II.) enthalten gewesen sein muß.



II. Über einige neue Derivate der Fencholsäure, mitbearbeitet von Ludwig Oldenberg. *Fencholsäurenitril*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{N}$  (VI.). B. aus dem Fencholsäureamid durch Einw. von  $\text{P}_2\text{O}_5$ ; farblos, Kp.  $217\text{--}218^\circ$ ,  $D_{10}^{19}$  0,8660,  $n_D^{19} = 1,4433$ ,  $\alpha_D = +5,45^\circ$  (aus d-Fenchon). — *Base*  $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{NH}_2$  (VII.), aus Fencholsäurenitril. B. aus dem Nitril durch Reduktion mittels Na in absolut alkoh. Lsg.; Kp.  $204^\circ$ ,  $D_{20}^{20}$  0,8500,  $n_D^{20} = 1,4545$ . Zieht aus der Luft sehr rasch  $\text{CO}_2$  an; Chlorhydrat, F.  $172\text{--}173^\circ$ . *Phenylharnstoff*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ , mit Phenylisocyanat dargestellt, Krystalle (aus A.), F.  $104\text{--}105^\circ$ ; *Fenchylharnstoff*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NHC}_6\text{H}_7$ , mit Fenchylisocyanat dargestellt, rosettenförmig angeordnete Kryställchen (aus Eg. + A.), F.  $127\text{--}128^\circ$ ; *Benzoylverb.*,  $\text{C}_9\text{H}_{17}\cdot\text{CH}_2\text{NH}\cdot\text{COOC}_6\text{H}_5$ , F.  $81\text{--}82^\circ$ . Die Behandlung der Base mit salpetriger Säure ( $\text{NaNO}_2$  und Essigsäure in wss. Lsg.) lieferte ein von  $174\text{--}220^\circ$  sd. Reaktionsprod., aus dem sich als Hauptprod. ein bei  $212\text{--}214^\circ$  sd. Alkohol,  $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{OH}$ ,  $D_{18}^{18}$  0,903,  $n_D^{18} = 1,4603$ , isolieren ließ. Diese angenehm terpineolartig riechende Verb. liefert bei der Oxydation mit der berechneten Menge  $\text{CrO}_3$  in schwefelsaurer Lsg. keine Fencholsäure, sondern zeigt das Verhalten eines tertiären Alkohols, so daß es also als sehr wahrscheinlich erscheint, daß auch bei der Umsetzung der Base  $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{NH}_2$ , eines substituierten Cyclopentylmethylamins, mit  $\text{HNO}_2$  eine Ringerweiterung unter B. eines p- oder m-Menthanols-(1) stattgefunden hat. Darauf deuten auch die Eigenschaften des neben dem Alkohol entstehenden KW-stoffes  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$ , der hauptsächlich bei  $175\text{--}176^\circ$  siedet und  $D_{20}^{20}$  0,824,  $n_D^{20} = 1,4571$ ,  $\alpha_D = +32,13^\circ$  hat, hin; die physikalischen Eigenschaften sind denen des Carvomenthens ähnlich, das chemische Verhalten ist aber etwas abweichend.

Bei der Einw. von  $\text{HNO}_2$  auf Fenchylamin [Amido-(1)-methyl-(1)-isopropyl-(3)-cyclopentan] entsteht ein tertiärer Alkohol, der, wie vorauszusehen war, sehr zur Wasserabspaltung neigt; der bei  $142\text{--}143^\circ$  sd. KW-stoff ist nicht näher untersucht worden, er besteht jedoch sicherlich aus einem Gemisch von  $\Delta^1$ - und  $\Delta^2$ -Methyl-(1)-isopropyl-(3)-cyclopenten, wie solches auch die trockne Dest. des Fenchylaminchlorhydrats liefert. Der bei der Umsetzung entstehende Alkohol  $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}$  (VIII.),



das Methyl-(1)-isopropyl-(3)-cyclopentanol-(1), F. 76°, Kp. 185—187°, ist sehr flüchtig (sublimiert beim Erhitzen in langen, dünnen Nadeln) und deshalb von Interesse, weil er ein niederes Homologes des p-Menthanols-(1), des hydrierten  $\beta$ -Terpineols, vorstellt.

III. Zur Kenntnis des Fenchonitrils, mitbearbeitet von H. Wienhaus. Das aus Fenchonoxim durch Kochen mit Säuren dargestellte Fenchonitril ist ein Gemisch von Isomeren, das unter Umständen sogar fenchonhaltig sein kann; dagegen enthält das durch  $H_2O$ -Abspaltung aus Fencholensäureamid gewonnene Nitril unter Umständen Fencholensäurelactam, durch das der Kp. des Nitrils erhöht wird. Das ist bei Beurteilung der abweichenden Angaben über Kp. und optische Eigenschaften des Fenchonitrils zu berücksichtigen.  $\alpha$ -Fenchonitril gibt nun zwar mit HCl ein krystallisiertes Additionsprod., das in äth. Lsg. linksdrehend ist; dieses D-1-Fenchonitrilchlorhydrat eignet sich aber nicht besonders zur Reindarst. von d- $\alpha$ -Fenchonitril, weil es den Halogenwasserstoff nicht leicht vollständig abgibt u. auch weil das regenerierte Nitril starke Verminderung der optischen Aktivität zeigt. So wurde beobachtet für Fenchonitril:

	aus Fenchonoxim	aus Fencholensäureamid	aus dem Hydrochlorid
Kp. . . . .	217—218°	216—218°	217—219°
D. <sup>20</sup> . . . . .	0,898	0,9005	—
n <sub>D</sub> <sup>20</sup> . . . . .	1,46108	1,4601	—
[ $\alpha$ ] <sub>D</sub> . . . . .	+43,31°	+43,38°	+19,16° (+13,71°)

Fenchonitril gibt nun, wenn man es in Eisessiglg. mit Äthylnitrit und konz. HCl wie üblich behandelt, ein festes *Nitroschlorid*,  $C_{10}H_{15}N \cdot NOCl$ , Krystalle (aus Aceton), F. 123—124°, das sehr stark linksdrehend ist, aber bei Vers., aus ihm HCl abzuspalten oder Nitrolamine darzustellen, stets das Nitril regenerierte, dessen Drehungsvermögen ( $[\alpha]_D = +43,19^\circ$ ) mit demjenigen des Ausgangsmaterials übereinstimmt.

Nichtsdestoweniger hat sich ergeben, daß Nitrile verschiedener Herkunft (aus Oxim, resp. Amid) bei der Oxydation mit  $KMnO_4$  dieselben Oxydationsprodd. liefern. Oxydiert man Fenchonitril bei 0° mit einer 1%ig.  $KMnO_4$ -Lsg., so entsteht neben Verbb. sauren Charakters als erstes Oxydationsprod. das *Dioxydihydrofenchonitril*,  $C_9H_{15}(OH)_2CN$ , farblose, bisweilen tafelförmig ausgebildete Prismen (aus Ä. oder Essigester), F. 86°, das beim Kochen mit NaOH ziemlich schnell zur *Dioxydihydrofencholensäure*,  $C_9H_{15}(OH)_2COOH$ , verseift wird. Diese S., kurze, dünne Prismen (aus Essigester), F. 111°, ist ll. in W., wl. in Ä. und h. Chlf. Beim Erwärmen mit verd.  $H_2SO_4$  liefert das Dioxynitril wahrscheinlich ein Ketonitril, Krystalle aus Lg., F. 62—63°, flüchtig mit Wasserdampf, das ein bei 204—206° schm. Semicarbazon gibt. Bei der weiteren Oxydation des Dioxynitrils mit  $KMnO_4$  entsteht u. a. eine Ketonitrilcarbonsäure,  $C_{10}H_{15}O_3N$ , deren Semicarbazon bei 190—192° (Zers.), deren Oxim bei 260—262° (Zers.) schmilzt. Durch Weiterführung des Abbaues des kryst. Dioxynitrils hofft Vf. die Frage nach der Konstitution der  $\alpha$ -Fencholensäure zur Entscheidung zu bringen.

IV. Überführung der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Fencholensäure,  $C_{10}H_{16}O_2$ , in die zugehörigen gesättigten Dihydrofencholensäuren. Als Resultat der Reduktionsverss. hat sich ergeben, daß als reduzierte  $\alpha$ -Fencholensäure wahrscheinlich die von MAHLA beschriebene, aus Fenchimin dargestellte Dihydrofencholensäure (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 3779) gelten muß, während das Reduktionsprod. der  $\beta$ -Fencholensäure identisch ist mit Fencholsäure. Die Lage der Äthylenbindung in der  $\alpha$ -Fencholensäure ist noch unbestimmt; der Dihydro- $\alpha$ -fencholensäure kommt

wahrscheinlich Formel IX. zu. Die Beziehung der  $\beta$ -Fencholensäure zu Fencholensäure ergibt sich aus den Formeln X. und XI.

$\beta$ -Fencholensäure, F. 71°,  $[\alpha]_D = +25,85^\circ$  (in Ä.;  $p = 37,14\%$ ,  $t = 19^\circ$ ) bleibt, wenn unter gleichen Bedingungen wie  $\alpha$ -Fencholensäure mit HCl behandelt, unverändert; bei der Oxydation mit 2% ig.  $\text{KMnO}_4$ -Lsg. bei 0° entsteht aus ihr reichlich Aceton. Das sowohl aus dem Säurechlorid durch Umsetzung mit  $\text{NH}_3$  als auch durch Erhitzen von  $\beta$ -fencholensaurem Ammon auf 180° darstellbare Amid ist rechtsdrehend; das aus ihm durch Wasserabspaltung entstehende  $\beta$ -Fencholensäurenitril gibt weder mit HCl noch mit  $\text{NOCl}$  eine feste Verb. Wird  $\beta$ -fencholensaures Natrium bei Ggw. von kolloidalem Palladium mit Wasserstoff reduziert, das Reduktionsprod. durch Behandlung mit  $\text{KMnO}_4$  von ungesättigten Verb. befreit und die gewonnene gesättigte Säure ins Amid verwandelt, so schm. dieses bei 92—93° und gibt mit Fencholensäureamid keine Schmelzpunktsdepression. Schneller als die  $\beta$ -Fencholensäure läßt sich  $\alpha$ -Fencholensäure auf dem angegebenen Wege reduzieren; das aus der gesättigten Säure gewonnene Amid schmolz bei 129°. Dagegen zeigte das in methylalkoh. Lsg. mittels Palladium u. Wasserstoff reduzierte  $\alpha$ -Fencholensäureamid nach Befreiung von ungesättigten Anteilen den F. 133—134°, also etwa den gleichen F., wie die höchstschmelzenden Anteile des nicht einheitlichen Dihydrofencholenamids aus MAHLASchem Fenchimin, so daß also die Identität beider Verb. wahrscheinlich ist. (LIEBIGS Ann. 379. 182—215. [16/1.] Göttingen. Chem. Inst. der Univ.)

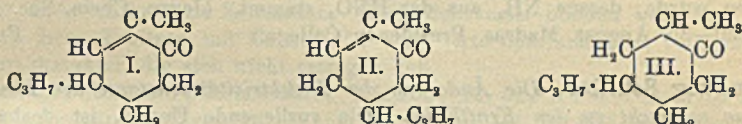
HELLE.

O. Wallach, *Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle*. 104. Abhandlung. *Über  $\Delta^8$ -Methyl-(1)-isopropyl-(5)-cyclohexanon-(2)* (sogen. *Isocampher*) und *über Methyl-(1)-isopropyl-(5)-cyclohexanon*. ANGELI u. RIMINI haben angegeben, daß die Nitrimine aus Campher- u. Fenchonoxim durch Einw. von konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in dasselbe ungesättigte Keton  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$  übergehen, das sie als *Isocampher* bezeichnet haben. Dieser Name kann aber verlassen werden, nachdem sich herausgestellt hat, daß das Keton das  $\Delta^8$ -Methyl-(1)-isopropyl-(5)-cyclohexanon-(2) (I.) ist. Von MAHLA und TIEMANN ist es später als zweifelhaft hingestellt worden, ob die auf dem angegebenen Wege aus Campher-, bzw. Fenchonoxim gewonnenen Ketone  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$  wirklich identisch sind. Um diese Frage zur Entscheidung zu bringen, hat Vf. die Ketone nochmals genau untersucht, gleichzeitig aber auch, um die physikalischen Eigenschaften der aus dem ungesättigten, der m-Reihe angehörenden Ketone gewonnenen hydrierten Verb. mit solcher der p-Reihe zu vergleichen; dabei ergab sich, daß die Angaben über das Keton  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$  und seine Reduktionsprod. recht lückenhaft, zum Teil sogar nicht exakt waren.

*Fenchonnitrimin* krystallisiert man zweckmäßig aus der doppelten Menge w. Holzgeist, der man wenig W. zusetzt, um; es schm. dann bei 59—60° u. ist rechtsdrehend,  $[\alpha]_D = +25,83^\circ$  (in Methylalkohol;  $p = 7,80\%$ ,  $t = 20^\circ$ ). Die Verb. ist ziemlich leicht flüchtig mit Wasserdampf. Campher- und Fenchonnitrimin liefern bei der Zers. durch konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  keineswegs direkt ein Keton, sondern eine  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Verb., die in Berührung mit W. unter Abspaltung eines Ketons zerfällt; auch bei vorsichtigem Arbeiten verharzt dabei ein großer Teil der Substanz, und die Ausbeute an Keton ist daher recht mangelhaft. Das Rohketon ist nie ganz einheitlich, es enthält je nach dem Ausgangsmaterial Fenchon oder Campher beigemischt; im übrigen aber erhält man, ob man nun vom Campher oder vom Fenchon ausgeht, dasselbe identische Prod. Das aus dem Semicarbazon, kleine Kryställchen (aus sd. absol. A.), F. 214°, mittels verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  regenerierte (dabei partielle Verharzung) Keton gibt mit methylalkoh.  $\text{NH}_2\text{OH}$ -Lsg. ein gut krystallisierendes Oxim, F. 105°, das in methylalkoh. Lsg. linksdrehend ist, gleichgültig, ob man vom Campher oder Fenchon ausgegangen war.

Wie schon ANGELI u. RIMINI festgestellt haben, entsteht aus dem Keton bei der Oxydation mit  $\text{KMnO}_4$  neben Essigsäure eine S.  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4$ , F.  $96^\circ$ , die sie als  $\alpha$ -Isopropylglutarsäure erkannt und mit der von W. H. PERKIN auf synthetischem Wege gewonnenen S. identifiziert haben. Die von ANGELI und RIMINI erhaltene  $\alpha$ -Isopropylglutarsäure ist, weil völlig identisch mit der PERKINSCHEN S., optisch inaktiv, obwohl man das Auftreten von optisch aktiver S. erwarten sollte, wenn man von optisch aktivem Material ausgeht. Nichtsdestoweniger ist die Beobachtung von ANGELI und RIMINI richtig, denn auch Vf. erhielt bei der Oxydation des aus aktivem Semicarbazon regenerierten ungesättigten Ketons mit  $\text{KMnO}_4$  bei  $0^\circ$  völlig inaktive Isopropylglutarsäure.

Für das aus dem reinen Semicarbazon regenerierte, mit Wasserdampf übertriebene und schnell getrocknete (aber nicht nochmals dest.) Keton fand Vf. Kp.  $216^\circ$ , D.<sup>20</sup> 0,9260,  $n_D^{20} = 1,4758$ ; es sd. also niedriger als das entsprechende Keton der p-Reihe, das Carvotanacetone (II.). Wie dieses, verbindet es sich mit  $\text{H}_2\text{S}$ , das Additionsprod. wurde aber bisher nur ölförmig erhalten; ebensowenig war in alkoh.-alkal. Lsg. mit Benzaldehyd ein festes Kondensationsprod. zu erzielen. Im Geruch erinnert der Isocampher an Pinocarvon.



Reduziert man das in feuchtem Ä. gel. Keton mit metall. Na, so entsteht neben etwas Pinakon der gesättigte Alkohol, der mit Wasserdampf übertrieben und durch Schütteln mit Permanganatlsg. bei niedriger Temp. von ungesättigten Verbb. befreit, durch  $\text{CrO}_3$  in Eg.-Lsg. zum *Methyl-(1-isopropyl-(5)-cyclohexanon-(2))* (III.) oxydiert wird. Das aus dem Semicarbazone, F.  $162-163^\circ$ , regenerierte Keton erinnert im Geruch an Menthon, gleichzeitig aber auch etwas an Amylacetat und an die gesättigten cyclischen Hexanone mit Acetyl in der Seitenkette; es hat Kp.  $211-212^\circ$ , D.<sup>21</sup> 0,8885,  $n_D^{20} = 1,4466$ . Durch Reduktion mittels Na in äth. Lsg. geht das Keton in den gesättigten Alkohol  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{OH}$ , Kp.  $215-216^\circ$  (ohne jegliche Zers.), D.<sup>21</sup> 0,889,  $n_D^{21} = 1,4563$ , über, der angenehm, wie Tetrahydrocarveol u. Terpeneol, riecht. Ein Vergleich der eben genannten Verbb. der m-Reihe mit denen der p-Reihe, also Tetrahydrocarvon u. Tetrahydrocarveol, zeigt deutlich, daß auch bei den gesättigten m-Verbb. Kp. und D. etwas niedriger liegen, als bei den Isomeren der p-Reihe.

II. Über die Verbindungsfähigkeit ungesättigter Nitrile mit Nitrosylchlorid, mitbearbeitet von Friedrich Henjes. Aus dem Verhalten des Fenchonitrils gegen  $\text{NOCl}$  ließ sich schließen, daß die Ggw. der CN-Gruppe in dem ungesättigten Komplex die Additionsfähigkeit einer Äthylenbindung zu  $\text{NOCl}$  in positivem Sinne zu beeinflussen vermag. Einige vorläufige Verss. haben die Richtigkeit dieser Annahme erwiesen. *Menthonitrilnitroschlorid*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{N}\cdot\text{NOCl}$ . B. In eine stark abgekühlte Lsg. von 5 ccm Menthonitril in 10 ccm Eg. werden 5 ccm Äthylnitrit u. alsdann eine Mischung von 3 ccm konz.  $\text{HCl}$  u. 3 ccm Eg. langsam eingetragen; Krystalle (aus Methylalkohol), F.  $96-97^\circ$ . Liefert mit Piperidin ein *Nitrolpiperidid* vom F.  $83-85^\circ$ ; beim Vers.,  $\text{HCl}$  abzuspalten oder die Verb. in Eg.-Lsg. mit Zink zu reduzieren, wurde Menthonitril regeneriert. — *Citronellanitrilnitroschlorid*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{N}\cdot\text{NOCl}$ . Citronellanitril addiert  $\text{NOCl}$  unter denselben Bedingungen wie Menthonitril; das Additionsprod. schm. bei  $106^\circ$ . Das zugehörige *Nitrolpiperidid* schm. bei  $88-90^\circ$ , das *Nitrol-p-toluidid* nach geeigneter Reinigung und Krystallisation aus absol. A. bei  $107-108^\circ$ . Bei anderen Umsetzungsverss.

wurde Citronellanitril regeneriert. — Camphonitril u. Pulegensäurenitril lieferten bei gleicher Behandlung blaugrüne Öle, aus denen sich keine festen Produkte abschieden; ebensowenig entstand aus dem Nitril der  $\beta$ -Fencholensäure eine feste Verbindung. (LIEBIGS Ann. 379. 215—28. [16/1.] Göttingen. Chem. Inst. d. Univ.)

HELLE.

John Lionel Simonsen, *Einige Reaktionen des Gumkino. Kinomethyläther*,  $C_{18}H_{20}O_7 = C_{15}H_{11}O_4(OCH_3)_3$ , aus Kino (Malabar) in A. bei Einw. von Methylsulfat und konz. wss. KOH, fast farbloses, amorphes Pulver aus A. durch W. gefällt, schm. nicht bis  $300^\circ$ , ll. in den meisten organischen Fll., unl. in Alkali; ist in Naphthalin mindestens dimolekular. — *Acetylkino*,  $C_{15}H_{11}O_4(O_2C_2H_3)_3$ , aus Kino und Acetanhydrid bei 1-stünd. Erhitzen mit Natriumacetat, bräunliches Pulver aus Eg. durch W. abgeschieden, ll. in den meisten Fll. — Beim Kochen von Kino mit verd. HCl wurde kein *Kinoin* (vgl. WHITE, Pharmaceutical Journ. [4] 16. 676; C. 1903. I. 1413) neben *Kinorot* erhalten. In der Kalischmelze zerfällt Kino in Brenzcatechin und Protocatechusäure; Phloroglucin wurde nicht beobachtet. Permanganat oxydiert Kinomethyläther zu Veratrumsäure. Kino oder Kinorot werden durch verd.  $HNO_3$  zu Oxalsäure oxydiert, die zum Teil als Ammoniumquadroxalat erhalten wurde, dessen  $NH_3$  aus der  $HNO_3$  stammt. (Journ. Chem. Soc. London 99. 1530—35. August. Madras. Presidency College.)

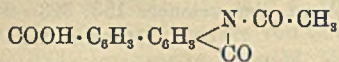
FRANZ.

Ludwig Schiller, *Die Änderung der Dielektrizitätskonstante des Kautschuks bei Zug senkrecht zu den Kraftlinien*. Die vorliegende Unters. ist deshalb von Interesse, weil es möglich scheint, aus der Art der bei der Deformation zu konstatierenden *Doppelbrechung* für lange Wellen einen Schluß auf den *molekularen Zustand der deformierten Materie* zu ziehen. Zu diesem Zwecke wurde die Dielektrizitätskonstante einer Kautschukplatte in gedehntem und nicht gedehntem Zustande gemessen, und zwar durch Best. der Kapazität eines Kondensators, der aus der Platte u. ihren metallischen Begrenzungen bestand. Die Kapazität dieses Kondensators wurde mit der eines ähnlichen Kondensators verglichen, der eine Substanz angenähert gleicher Dicke u. bekannter DE. enthielt. Die Versuchsanordnung kann ohne die der Abhandlung beigegebenen Abbildung nicht näher beschrieben werden. Zunächst ergab sich, daß Kautschuk entsprechend der allgemeinen Annahme bei der Deformation keine Volumänderung erleidet; seine POISSONSche Konstante besitzt nach verschiedenen Richtungen verschiedene Werte. Die DE. nimmt bei Zug senkrecht zu den Kraftlinien ab, und zwar ergab sich eine Abnahme von 3,67 auf 3,51 bei einer Dehnung um 30%. Die Anwendung der WIENERSchen Theorie der DE. von Mischkörpern führt zu dem Schluß, daß der deformierte Zustand nicht lediglich in der Anisotropie der Anordnung selbst ungeändert bleibender Molekeln bestehen kann. Vielmehr ist anzunehmen, daß entweder die Molekeln in der Zugrichtung gestreckt werden, oder daß an und für sich gestreckte, vorher isotrop angeordnete Molekeln sich mit ihrer Längsachse in die Zugrichtung stellen. (Ann. der Physik [4] 35. 931—82. 1/9. [29/6.] Leipzig. Physik. Inst. der Univ.)

SACKUR.

Fritz Mayer, *Beiträge zur Kenntnis von Diphenylderivaten*. Für die vorliegende Arbeit war der Gedanke maßgebend, mit Hilfe der von ULLMANN beschriebenen Darst. von symm. Diphenylderivaten aus Jodiden mittels Cu die Darst. von Pyren zu bewirken. Bei der Ausführung der Verss., deren Ziel nicht erreicht werden konnte, hat Vf. eine Reihe von Diphenylderivaten dargestellt. — *vic-Acetyl-aminoisophthalsäure* (2-Acetylaminobenzol-1,3-dicarbonensäure),  $C_{10}H_6O_5N$ , B. aus 16,3 g vic-m-Acetylidin in 1 l W., in dem 25 g Magnesiumsulfat aufgelöst waren, mit 63 g  $KMnO_4$  bei  $75-80^\circ$ ; sehr stark blau fluoreszierende Nadeln, aus W., erweicht

bei 195—200°, zers. sich 205—206°. Gibt beim Erwärmen mit wenig Essigsäureanhydrid die *Verbindung*  $C_{10}H_7O_4N$  (nebenstehend); schwach gelbe Krystalle, zers. sich bei 217—218°; l. in Soda. Gibt beim Um-



krystallisieren aus W. die Dicarbonsäure, wobei diese rein erhalten wird. Die Acetaminoisophthalsäure gibt mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (3 Vol. konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 2 Vol. W.) bei Siedetemp. Aminoisophthalsäure. — *Jodisophthalsäure* (2-Jodbenzol-1,3-dicarbonsäure),  $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{J}$ , B. aus Aminoisophthalsäure in wss. Sodalg. mit  $\text{NaNO}_3$  Eintropfelnlassen der Reaktionsflüssigkeit in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  unter Kühlung und Behandeln der Diazolsg. mit einer wss. Jodjodkaliumlg., zuletzt bei 80°; wird von nebenbei gebildeter Oxyisophthalsäure durch Verestern, Behandeln mit  $\text{NaOH}$  und Wiederverseifen getrennt; Nadeln, aus W., zers. sich bei 205—222° je nach dem Erhitzen. Methyl ester: Nadeln, F. 50°. — *Diphenyl-2,6,2',6'-tetracarbonsäuretetramethylester*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_8$ , B. aus Jodisophthalsäureester und Naturkupfer C bei 140—200°; weiße Nadeln, aus Methylalkohol, F. 125—126°. Gibt beim Verseifen die *Tetracarbonsäure*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_8$ ; weiße, irisierende Blättchen, ist bei 350° noch nicht geschm.; swl. in k., leichter in h. W. Gibt beim Erwärmen mit  $\text{PCl}_5$  und wenig  $\text{POCl}_3$  auf 170° das Chlorid; F. 189 bis 190° unter vorherigem Erweichen. Reduktionsverss. blieben bei dem Chlorid erfolglos. Beim Erhitzen mit Cu auf 350° resultierte eine amorphe, rote Substanz mit Säurecharakter, die sich nicht reinigen ließ.

*1-Methyl-2-jodbenzol-3-carbonsäure*,  $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3\text{J}$ , B. aus 3 Tln. 1-Methyl-2-aminobenzol-3-carbonsäuremethylester, 15 ccm W., 3 ccm 40%ig.  $\text{HCl}$  mit 1,7 g  $\text{NaNO}_3$  in 5 ccm W. unter starker Kühlung, Behandeln der Diazolsg. mit einer Lsg. von 20 g  $\text{KJ}$  in 30 ccm W. und Verseifen des Esters; Nadeln, aus Bzl. oder Methylalkohol, erweicht bei 135°, schm. bei 145—146°. — Der bei 280—290° übergehende Ester gibt mit der gleichen Menge Naturkupfer C bei 220° nach dem Verseifen mit verd.  $\text{NaOH}$  die *2,2'-Dimethyldiphenyl-6,6'-dicarbonsäure*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_4$ ; weiße Krystalle, aus Eg., F. 230° unter starkem, vorherigem Sintern. — Verss., aus dem öligen *o-Jodzimsäuremethylester*, den man aus *o-Aminozimsäuremethylester* (gelbe Nadeln, F. 65°) erhalten kann, durch Verschmelzen mit Kupfer zu dem Diphenylderivat zu gelangen, schlugen fehl. — *o-Jodbenzaldehyd*, B. durch Diazotierung von *o*-Aminobenzaldehyd nach BAMBERGER und DEMUTH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 1338; C. 1901. I. 1316) und Zers. mit  $\text{KJ}$ ; gibt mit Anilin auf dem Wasserbade *o-Jodbenzalanilin*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{NJ}$ ; weiße Nadeln, aus Methylalkohol, F. 75—76°. — *Diphenyl-o,o'-dialdehyd*, B. aus *o*-Jodbenzaldehyd mit Naturkupfer C bei 210—220°. *Dioxim*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$ ; gelbe Nadeln, aus Methylalkohol oder Eg., F. 175—176°. — *Diphenyl-2,2'-diacrylsäure*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_4 = \text{COOH} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{COOH}$ , B. aus Diphenyl-*o,o'*-dialdehyd mit der 3-fachen Menge Essigsäureanhydrid u. der gleichen Menge Natriumacetat bei 145°; weiße Krystalle, aus Eg., F. 286° unter Aufschäumen. Gibt bei der Oxydation in  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  mit 1%ig.  $\text{KMnO}_4$ -Lsg. *Diphensäure*. Bei den Verss., aus der Diphenyldiacrylsäure unter Abspaltung der Carboxylgruppe Pyren zu erhalten, wurde nur eine ölige Substanz erhalten u. eine geringe krystallinische Ausscheidung, die ein Pikrat vom F. 140° lieferte. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2298—2305. 23/9. [11/7.] Frankfurt a. M. Chem. Lab. d. physikal. Vereins und d. Akad.)

BUSCH.

**E. Caille**, *Über ein Verfahren der Friedel-Craftsschen Reaktion, welches die Darstellung der  $\alpha$ -Naphthalinketone mit Ausschluß der  $\beta$ -Isomeren ermöglicht.* Man erhält ausschließlich  $\alpha$ -Naphthalinketone in einer Ausbeute von 60—80%, wenn man in die auf 0° abgekühlte  $\text{CS}_2$ -Lsg. von Naphthalin u. Säurechlorid allmählich frisch sublimiertes  $\text{AlCl}_3$  einträgt, nach beendigter Rk. (ca. 24 Stdn.) die abgeschiedene, krystallinische  $\text{AlCl}_3$ -Additionsverb. möglichst rasch abfiltriert u. durch  $\text{HCl}$

und Eis zers. Dargestellt wurden auf diese Weise das Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Isobutyl- und Phenyl-naphthylketon. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 393—94. [7/8.\*]) DÜSTERBEHN.

**P. Breteau**, *Reduktionsmethode in Gegenwart von fein verteiltem Palladium*. (II.) (Forts. von S. 874.) (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences, siehe C. 1911. I. 651.) Nachzutragen ist folgendes. Bei der elektrolytischen Reduktion des *Phenanthrens* mit Hilfe einer Kathode aus schwammigem Pd entsteht gleichfalls *Tetrahydrophenanthren*. Zur Herst. der Palladiumkathode verwendet man einen rauen Zylinder aus iridiumhaltigem Platinnetz, während die Anode aus einer Platindrahtspirale besteht. Man taucht die beiden Elektroden in eine schwefelsaure Lsg. von Palladiumsulfat, die 1,5% Pd enthält, und elektrolysiert so lange mit Hilfe eines Stromes von 8 Amp. und 4 Volt, bis sich eine genügend starke Schicht von schwammigem Pd auf der Kathode niedergeschlagen hat. Zur Reduktion des *Phenanthrens* bringt man diese Kathode zusammen mit einer Lsg. von 2,5 g *Phenanthren*, in 140 ccm A., 19 ccm W. und 7 ccm  $H_2SO_4$  in eine poröse Zelle. Als Anode dient ein Stück Bleiblech, welches sich in 20%ig.  $H_2SO_4$  befindet. Man elektrolysiert mit Hilfe eines Stromes von 10 Amp. u. 8 Volt. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. 764—70. 5/8.) DÜSTERBEHN.

**P. Bertolo**, *Über das Hydrazon des Artemisins*. Diese bisher nicht rein erhaltene Verb. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 10. H. 115; C. 1901. II. 937) entsteht glatt in folgender Weise: 10 g Artemisin in 400 ccm verd. 50%ig. Essigsäure werden gleichmäßig in 5 Kölbchen verteilt und nach Zugabe von je 2 g Phenylhydrazin im Dunkeln stehen gelassen. Gelbliche Nadeln (aus 60%ig. A.),  $C_{15}H_{13}O_3N_2HC_6H_5$ , F. bei raschem Erhitzen 144—145°, bei langsamem 221—222°, unl. in W., wl. in wasserfreien Solvenzien,  $[\alpha]_D = +180^\circ$ ; l. in konz. HCl und  $H_2SO_4$  unter Grünfärbung; die schwefelsaure Lsg. färbt sich mit etwas  $HNO_3$  ziegelrot; unl. in konz. sd. KOH. Das Artemisinhydrazon erwies sich gegen Reduktionsmittel ziemlich beständig. (Gaz. chim. ital. 41. I. 705—8. 30/8. 1911. [24/8. 1910.] Catania. Chem. pharmazeut. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

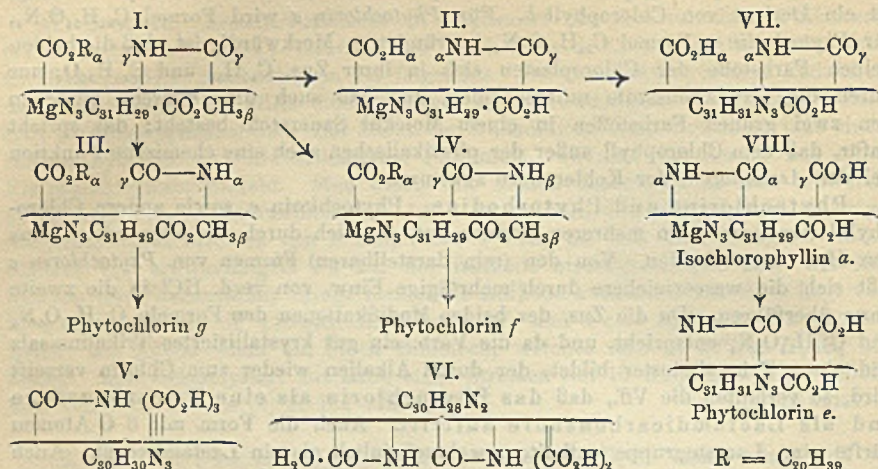
**Richard Willstätter**, *Untersuchungen über Chlorophyll*. XVI. *Über die ersten Umwandlungen des Chlorophylls* von Richard Willstätter und Max Utzinger. (Vgl. WILLSTÄTTER, ISLER, HUG, LIEBIGS Ann. 380. 154. 177; C. 1911. I. 1590. 1592.) Die beiden Chlorophyllkomponenten. Die Auffassung der Vff. von den Chlorophyllderivaten ist nun vor allem dadurch beeinflusst und geändert, daß das Chlorophyll in Übereinstimmung mit der alten Annahme von STOKES als ein Gemisch von zwei Farbstoffen erkannt ist: vom blaugrünen Chlorophyll *a* und dem gelbgrünen Chlorophyll *b*. Die Formeln für die vor längerer Zeit beschriebenen Verbb. sind je nach der Zugehörigkeit zu den beiden Chlorophyllkomponenten abzuändern. Die beiden Farbstoffe enthalten (nach WILLSTÄTTER und ISLER) Magnesium und Phytol in annähernd gleichen Mengen und sind auch im Phytochromin nahe verwandt; sie sind Derivate eines und desselben Kerns, die auf verschiedenen Oxydationsstufen stehen, und sie lassen sich beide zu dem nämlichen Porphyrin abbauen. Für die kristallisierten *Methylchlorophyllide* (Chlorophyll, in welchem der Phytolrest durch Methyl ersetzt ist) ergibt die Analyse den einfachsten Ausdruck: für Chlorophyllid *a*  $C_{36}H_{37}O_{5,5}N_4Mg$ , für Chlorophyllid *b*  $C_{36}H_{35}O_{6,5}N_4Mg$ . Die BORODINSCHEN Krystalle zeigen nach dem Trocknen im Vakuum bei 105°, wobei sie gebundenen Ä. und W. abgeben, die Zus.  $C_{37}H_{39}O_{6,5}N_4Mg$  und sind als isomorphes Gemisch der mit den zwei Methylverbb. korrespondierenden *Äthylchlorophyllide* zu betrachten. — Das mit SS. erzeugte *Phäophytin* und das

mit Alkali gebildete *Chlorophyllin* enthalten die ganze Chlorophyllsubstanz, sie sind Derivate der Chlorophylle *a* und *b*. Alle anderen Phylline und die entsprechenden Porphyrine sind Derivate von Chlorophyll *a*. Von diesem leitet sich auch das einer der Phäophytinspaltungsprodd. ab, das Phytochlorin *e*, das andere, Phytorhodin *g*, ist ein Derivat von Chlorophyll *b*. Für *Phytochlorin e* wird Formel  $C_{54}H_{34}O_6N_4$ , für *Phytorhodin g* Formel  $C_{34}H_{34}O_4N_4$  begründet. — Merkwürdig ist, daß die beiden gelben Farbstoffe der Chloroplasten sich in ihrer Zus.  $C_{40}H_{36}$  und  $C_{40}H_{36}O_2$  nur durch die Oxydationsstufe unterscheiden, und daß auch die Differenz zwischen den zwei grünen Farbstoffen in einem Molekül Sauerstoff besteht; das spricht dafür, daß dem Chlorophyll außer der physikalischen auch eine chemische Funktion bei der *Assimilation* der Kohlensäure zukommt.

Phytochlorine und Phytorhodine. Phytochlorin *e*, sowie andere Chlorophyllderivate treten in mehreren Formen auf, die sich durch das Plus oder Minus von  $H_2O$  unterscheiden. Von den (rein darstellbaren) Formen von *Phytochlorin e* läßt sich die wasserreichere durch mehrtägige Einw. von verd. HCl in die zweite Form überführen. Da die Zus. der beiden Modifikationen den Formeln  $C_{34}H_{36}O_6N_4$  und  $C_{34}H_{34}O_6N_4$  entspricht, und da die Verb. ein gut krystallisiertes Trikaliumsalz und einen Trimethylester bildet, der durch Alkalien wieder zum Chlorin verseift wird, so vermuten die Vf., daß das Phytochlorin als eine Tricarbonsäure und als Lactamdicarbonsäure auftritt. Auch die Form mit 6 O-Atomen dürfte eine Lactamgruppe enthalten, wahrscheinlich als ein Lactamhydrat. Auch die Trikaliumverb. fassen die Vf. als Salz der Lactamform auf (vielleicht gilt Ähnliches auch für den Trimethylester). Es wird so erklärt, daß die beiden Modifikationen von Phytochlorin *e* nicht wesentlich verschieden sind. Hauptsächlich spricht dafür die Beziehung zu den Phäophorbiden und zum Chlorophyll. Die Frage der Form des dritten Carboxyls im Phytochlorin ist mit der Frage nach der Form des dritten Carboxyls im Chlorophyll verknüpft. Im Chlorophyll und Äthyl- oder Methylchlorophyllid ist keine freie Carboxylgruppe nachweisbar. Ein Carboxyl ( $\alpha$ ) bildet mit Phytol im Chlorophyll, mit niedrigen Alkoholen in den krystallisierten Alkylchlorophylliden eine leicht verseifbare Estergruppe; ein zweites Carboxyl ( $\beta$ ) ist mit Methylalkohol verbunden zu einer schwer verseifbaren Estergruppe. Daß ein drittes Carboxyl ( $\gamma$ ) latent vorhanden ist, dafür spricht die B. von Chlorophyllintrikalium und Chlorophyllintrimethylester (vgl. WILLSTÄTTER, FRITZSCHE, LIEBIGS Ann. 371. 51; C. 1910. I. 832). Dieses Carboxyl ist in der Form eines Lactams anzunehmen, gebunden an ein N-Atom, welches die Vf. mit  $\gamma$  bezeichnen.

Bei der *Einw. von Alkalien auf Chlorophyll und Chlorophyllide* schlägt die grüne Farbe zuerst in intensives Braun um (Gelbbraun bei Komponente *a*, Rot bei *b*), dann kehrt in einigen Minuten im alkal. Medium die ursprüngliche Chlorophyllfarbe zurück (vgl. auch MOLISCH, Ber. Dtsch. Botan. Ges. 14. 16; C. 96. I. 828). Die Vf. erklären dieses Verhalten als ein Umlactamisieren, als eine Öffnung des vorhandenen Lactamringes u. erneutes Schließen eines ähnlichen, aber alkali-beständigen Ringes aus einer anderen Aminogruppe mit einem der bei der Verseifung freiwerdenden Carboxyle  $\alpha$  od  $\gamma$ , z. B. I. und II. Während der „braunen Phase“ dürfte die komplexe Bindung des Magnesiums unterbrochen sein. Analoge „braune Phasen“ gehen aus den Phäophytinen u. den Phäophorbiden Phytochlorin *e* u. Phytorhodin *g* hervor; auch in diesen Spaltprodd. wird daher ein Carboxyl lactamartig gebunden sein. — An die Stelle des normalen Phytochlorins *e*, das in 3%ig. HCl l. ist, treten nach Umwandlungen, die das Chlorophyll beim Stehen in den Lsgg. erleidet, zwei schwächer basische, erst in 10%ig. HCl lösliche Phytochlorine. Aus rohen Extrakten wird infolge einer Veränderung des Chlorophylls das *Phytochlorin f* durch die Phäophytinhydrolyse erhalten, welches genau halb so viel NH

bindet, wie das isomere Chlorin *e* und daher wahrscheinlich eine Dilactammonocarbonsäure vorstellt:  $[C_{31}H_{29}N_2](CONH)[C(OH)_2NH]CO_2H$ ; aus gereinigten, z. B. petroläth. Chlorophyllsgg. entsteht ein in den basischen Eigenschaften ähnliches, aber von ihm verschiedenes, sehr unbeständiges *Phytochlorin g*.



Die Veränderungen des Chlorophylls in den Lsgg. verraten sich dadurch, daß die braune Phase mit Alkalien nicht mehr auftritt. Daher ist es wahrscheinlich, daß der Lactamring des Chlorophylls sich in einen neuen beständigen umgeformt hat, und zwar je nach den Bedingungen in verschiedener Weise (vgl. I., III. und IV.). Dann führt die Eliminierung des Mg u. Verseifung nicht zum *Phytochlorin e*, sondern zu den isomeren Chlorinen. Diese Annahme machen die Vff. durch Formeln (vgl. Original) deutlich. — Die *Phytochlorine e, f* u. *g* werden beim Erhitzen mit konz. alkoh. KOH zu den Porphyrinen abgebaut, die früher aus den Phyllinen bei der Abspaltung von Mg erhalten worden sind. Diese Umwandlung besteht in der Abspaltung von Carboxylen, in der Öffnung ihrer Lactamgruppe und wahrscheinlich noch in einer Veränderung, welche die Zus. nicht beeinflußt, aber das Molekül beständiger macht und die Neigung zur Lactambildung aufhebt. Die Endprodd. dieses Abbaus sind aus *Phytochlorin e* *Phylloporphyrin*, das in der Stellung des Carboxyls davon verschiedene *Pyrroporphyrin* aber aus den *Phytochlorinen f* und *g*. Da die Lactamringe der *Phytochlorine* sehr beständig zu sein scheinen, so ist wahrscheinlich im *Phylloporphyrin* Carboxyl  $\alpha$ , im *Pyrroporphyrin*  $\gamma$  erhalten.

Das *Phytorhodin g* weist nach der B. der Salze und des Trimethylesters drei saure Gruppen auf. Für die Entstehung dieser Verb. mit 7 Atomen O bei der Verseifung des Methylphäophorbids (das nach STOLL nur 6 Atome O enthält), geben die Vff. Formulierungen an. *Phytorhodin g* kann eine Tricarbonsäure sein u. das siebente O-Atom als Bestandteil einer Lactamgruppe enthalten (V.), oder es existieren in ihm vielleicht zwei Carboxyle frei und zwei in Form von Lactamgruppen, die mit 1 Mol. H<sub>2</sub>O verbunden sind. *Phytorhodin g* läßt sich, da es durch Erhitzen mit Alkalien in amorphe, unl. Prodd. verwandelt wird, nicht zu den Porphyrinen abbauen; aber diese Umwandlung (zum *Pyrroporphyrin* als Endprod.) ist mit dem an Stelle von *Rhodin g* mitunter auftretenden, schwach basischen *Phytorhodin i* gelungen, dem Analogon der *Phytochlorine f* und *g*.

Die *Chlorophylline*. Wird der Abbau des Chlorophylls in umgekehrter Reihenfolge der Rkk. geführt, als bei der Darst. von *Phytochlorin e* und *Phyto-*



rhodin *g*, wird nämlich zuerst durch Alkali vorsichtig verseift, dann die komplexe Magnesiumverb. gespalten, so gelangt man nicht zu den bisher als normal betrachteten Spaltungsprodd., sondern Chlorophyll *a* bildet das unbeständige Phytochlorin *g*, Chlorophyll *b* ein neues, schwächer basisches Rhodin. In der Hitze hingegen, am besten beim Eintragen des reinen isolierten Chlorophylls oder der Chlorophyllide in konz. Pyridinlg. in sd. alkoh. KOH, entsteht ein neues Chlorophyllin (Isochlorophyllin), welches beim Eliminieren des komplex gebundenen Mg mittels SS. nun wieder reines Phytochlorin *e* liefert. Ähnlich verschieden verläuft die Verseifung des Phäophytins, aber bei diesem ist das Resultat nur dann der kalten Verseifung des Chlorophyll analog, wenn das Phäophytin durch Lösungsmittel (Ä.) verd. wird. Unverdünnt wird Phäophytin in der Kälte analog verseift wie Chlorophyll in der Hitze. Daher rührt der Unterschied zwischen den beiden Wegen des Abbaues. — Der verschiedene Verlauf der Hydrolyse wird durch die Lactamtheorie der braunen Phase erklärt: 1. Bei der Verseifung in der Kälte wird zuerst die Lactamgruppe geöffnet, dann verbindet sich überwiegend das freierwende Carboxyl  $\gamma$  (I.) mit dem N-Atom  $\alpha$  zu einem neuen Lactam (II.), ehe das durch Verseifung des Esters langsamer freierwende Carboxyl  $\alpha$  dazu imstande ist. Die Spaltung mit S. ergibt dann das nämliche Phytochlorin *g* (VII.), das auch aus der Phäophytinspaltung eines beim Stehen umlactamisierten Chlorophylls hervorgeht. 2. Bei der Verseifung in der Hitze wird das Carboxyl aus seiner Estergruppe sehr rasch frei (vgl. I.) und kann infolgedessen dem Carboxyl  $\gamma$  in der B. des Lactams mit dem N-Atom  $\alpha$  zuvorkommen (VIII.). Wenn aber ein Umlactamieren des Chlorophylls beim Stehen stattgefunden hat, so kann das veränderte Chlorophyll nicht mehr Phytochlorin *e* liefern. — Das Wesentliche der Erklärung liegt also in der Annahme, daß unter verschiedenen Bedingungen verschiedene neue Lactamringe an Stelle eines ursprünglich vorhandenen gebildet werden. — Chlorophyllinsalz und Isochlorophyllinsalz liefern mit konz. Alkalien bei höherer Temp. verschiedene Phylline; Isochlorophyllin liefert als Endprod. *Phyllophyllin*. (Ein Schema im Original macht den Abbau des Chlorophylls durch Alkalien anschaulich.)

Zur Betrachtung des Hämins. Die Schwierigkeit, in hochmolekularen N-haltigen Verb. Carboxyle nachzuweisen, zeigt sich auch beim *Hämin*. Zur Annahme von PILOTY (LIEBIG Ann. 377. 314; C. 1911. I. 152) wird bemerkt, daß Phenole eine Esterifizierung durch Alkohole bei Ggw. von HCl und Verseifbarkeit der Alkyläther nicht zeigen. Zudem zeigt die Formel von PILOTY die Hydroxylgruppen gar nicht als Phenolhydroxyle, besonders ist das eine Hydroxyl das eines sekundären Alkohols von aliphatischem Charakter. Wenn die Carboxyle im Hämin wirklich latent sind, so sind sie wahrscheinlich wie die latenten Carboxyle in Chlorophyllderivaten der Ort der Salzbildung, indem die Lactamgruppen als saure Gruppen reagieren. Die Formel von PILOTY scheint auch nicht geeignet, die B. der komplexen Eisenverb. zu erklären, denn die räumlichen Verhältnisse lassen nicht die Absättigung der Nebervalenzen des Eisens an den Lactamgruppen zu.

Experimenteller Teil. 1. Krystallisiertes Chlorophyll nach BORO-DIN, MONTEVERDE, WILLSTÄTTER u. BENZ. Es wird eine verbesserte Darstellungsmethode angegeben. Die Analyse des getrockneten Präparates (vgl. auch S. 1142) ergibt, daß sich das Chlorophyllid zusammensetzt aus dem Chlorophyllid *a* von der Formel  $C_{37}H_{39}O_{5.5}N_4Mg$  und Chlorophyllid *b*,  $C_{37}H_{37}O_{6.5}N_4Mg$  (oder vielleicht  $C_{37}H_{39}O_{6.5}N_4Mg$ ); Menge von *a*:*b* etwa 2,5:1; *a* dürfte aus ungefähr gleichen Teilen von  $C_{37}H_{38}O_5N_4Mg$  (Lactam) und  $C_{37}H_{40}O_6N_4Mg$  (Lactamhydrat) bestehen, wahrscheinlich verbunden zu einem Halbhydrat. — Zur Identifizierung von Jodalphyl nach FEIST (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 2094; C. 1900. II. 537) ist bei Ggw. von Äthyljodid nicht alkoh., sondern unverd. Dimethylanilin anzuwenden;

mehr empfiehlt sich eine 10%ig. alkoh. Trimethylaminlg. Bei Dimethylanilin kann man die *Trennung von Methyl- und Äthyljodid* auf die verschiedene Reaktionsgeschwindigkeit mit den Alkyljodiden, die bei  $\text{CH}_3\text{J}$  viel größer ist, oder auch auf die verschiedene Löslichkeit der quaternären Jodide, besonders in Chlf. gründen; Trimethylphenylammoniumjodid ist swl. in k., wl. in h. Chlf., zwl. in h. Aceton u. in k. A.; *Dimethyläthylphenylammoniumjodid* (F. 136°) ist spielend l. in Chlf., ll. in h. Aceton und k. A. — *Tetramethylammoniumjodid*,  $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{NJ}$ , ist in W. wl., in Aceton und Chlf. spurenweise, in absol. A. swl. (1 g heiß in 1060 g); *Trimethyläthylammoniumjodid*,  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{NJ}$ , ist in W. sl., in Aceton beträchtlich, in Chlf. k. zll., w. ein wenig schwerer, in A. ll. (1 g k. in 1,23 g). Jodsilberzahl des getrockneten *Äthylchlorophyllids* 68,0. — Die verschiedenen Darst. von Äthylchlorophyllid geben je nach dem Verhältnis der Komponenten *a* u. *b* verschieden gefärbte Krystalle (bisweilen auch keilförmige und stumpfzettförmige Blätter); wird in wasserfreien äthyl- und methylalkoh. Lsgg. in einigen Stunden so umgewandelt, daß beim Verseifen mit Alkali die braune Phase fehlt, und daß sie in Ä. sl. wird. Mit Holzgeist wird  $\frac{1}{2}$  Mol.  $\text{CH}_3\text{OH} + \frac{1}{2}$  Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  aufgenommen; die umgewandelte Substanz liefert bei der Verseifung des Mg-freien Derivats Phytochlorin *g*. Das mit SS. entstehende *Äthylphäophorbid* krystallisiert in zwei Fraktionen; Komponente *a* und *b* treten in gewissen Verhältnissen zu Fraktion I. zusammen. *a* bildet den Hauptbestandteil der II. Krystallisation; I. bildet blauschwarz bis braunschwarz glänzende, rhombenförmige oft gerundete Täfelchen; ist swl. in k. Ä.; färbt 17%ige HCl schwach, 20%ige stark an; gibt mit alkoh. KOH viel Phytorhodin *g* neben Phytochlorin *e*; II. bildet Krystallnadeln, die in der Aufsicht rötlich violettgrau, in der Durchsicht hellbraun sind; ist in Ä. zll.; gibt mit Alkali überwiegend Phytochlorin *e*. — Es werden Mol.-Gew.-Best. von Äthylchlorophyllid, Äthylphäophorbid, Phäophytin aus Sambucus, Phylloporphyrinmethylester, Phytochlorin-*e*-methylester und -trimethylester und Phytorhodin-*g*-trimethylester angeführt.

2. Chlorophylline der Reihe *a*. *Verseifung des Chlorophylls a in der Kälte*. *Chlorophyllin*. (Vgl. auch S. 1143 u. 1144.) Es wurde aus der petroläth. Lsg. der reinen Komponente *a* mit methylalkoh. KOH ein *Kaliumsalz des Chlorophyllins*,  $\text{K}_2 \cdot \text{C}_{34}\text{H}_{31}\text{O}_6\text{N}_4\text{Mg}$ , erhalten; dunkelblau glänzende Blättchen; sind u. Mk. in der Durchsicht rein grün; sl. in W.; zll. in k. Methylalkohol, wl. in k. A., swl. in Pyridin; die Lsgg. sind brillant blaugrün; gibt mit primären Phosphat Chlorophyllin, mit HCl Phytochlorin *g*, mit alkoh. KOH bei 140–150° reines Glaukophyllin, bei 140°, dann 205–210° Rhodophyllin u. Pyrrophyllin. — *Verseifung des Chlorophylls a in der Wärme*. *Isochlorophyllin*; dieses gibt mit HCl reines Phytochlorin *e*; das K-Salz gibt mit alkoh. KOH bei 150° ein Phyllin, das noch dem Chlorophyllin sehr nahe steht. — Kalkverb.,  $\text{Ca}_{1,5} \cdot \text{C}_{34}\text{H}_{31}\text{O}_6\text{N}_4\text{Mg}$ ; hellgrüne, unl. Flocken. — Die Verseifung der Rohechlorophylle in der Hitze führt ebenfalls zum Isochlorophyllin.

3. Phytochlorine. *Verseifung von Phäophytin und Äthylphäophorbid*. Beide geben mit konz. alkoh. KOH in der Kälte und Wärme Phytochlorin *e* und Phytorhodin *g*; in äth. Lsg. tritt Phytochlorin *g* u. Phytorhodin *i* oder eine ähnliche Verb. auf; die Pyridinlg. der Ausgangsstoffe wird beim Eintragen in sd. alkoh. KOH in der ersten Richtung, mit k. Lauge in der zweiten Richtung verseift. — *Phytochlorin e* (vgl. auch S. 1143 und 1144); Lactamhydrat; violette Krystalle; geht beim Stehen der salzsauren Lsg. oder bei wiederholtem Überführen in HCl in die hell-, olivgrünen und braunen, schwarz glänzenden Blättchen der Anhydroform des Lactams über. Das Lactamhydrat ist schwerer l. als das Lactam, swl. in k. A. und in Aceton, fast unl. in Chlf., wl. in Eg., ll. in Ameisensäure mit blauer Farbe, in Pyridin mit Olivfarbe. Das Lactam ist zll. in k. Eg., zwl. in Aceton, sl. in Pyridin, zll. in k. A. Die Lsgg. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sind blaugrün, in konz. HCl smaragdgrün, wurden beim Verdünnen immer mehr blau. Beide Modifikationen

zeigen stark saure Eigenschaften, gehen aus Ä. schon in 0,001%ig.  $\text{NH}_3$ , vollständig in 0,01%ig, ziemlich leicht in  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  von 0,02%ig; diese Lsgg. zeigen violette Farbe, während die Substanz mit olivgrüner Farbe in  $\text{NH}_3$  usw. geht. Die alkoh. Lsg. gibt mit einer methylalkoh. Lsg. von wasserfreiem  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  zuerst Fällung, dann eine blaugrüne Lsg., die ihrer Farbe nach eine komplexe Bariumverb. enthält. In verd. methylalkoh. Lsg. löst sich Phytochlorin mit olivgrüner Farbe; über der Flamme eingekocht, wird die Lsg. allmählich chlorophyllartig blaugrün, beim Verd. mit Methylalkohol wieder oliv, was die Vf. zur Annahme einer leicht dissoziierenden komplexen Kaliumverbindung führt, die analog der natürlichen Mg-Verb. ist. (Solche komplexe Verbb. der Alkalimetalle sind noch nicht beobachtet.) Mit Essigsäureanhydrid gibt Phytochlorin ein Derivat mit schwächer basischen und ohne saure Eigenschaften (Salzsäurezahl 13), blauschwarz glänzende, in der Durchsicht braune, rhombische Täfelchen. Mit  $\text{CrO}_3$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entsteht ein Gemisch, aus welchem Methyläthylmaleimid und das Imid der Hämaminsäure isoliert wurden. Beim Kochen mit Diphenylamin und Methylidiphenylamin entsteht neben schwächer basischen Chlorinen Phylloporphyrin, letzteres besser beim Erhitzen mit kristallisierter Phosphorsäure bei  $140^\circ$ , während mit Phosphorsäure bei Wasserbadtemp. ein neues mikrokristallinisches Phytochlorin *h* entsteht, das in Ä. reiner grün l. ist als Phytochlorin *e*, in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und konz.  $\text{HCl}$  grün, in verd.  $\text{HCl}$  rötlich violett, in Eg. rotviolett, in sehr verd.  $\text{NH}_3$  olivgrün; seine Salzsäurezahl ist  $1\frac{1}{4}$ ; unterscheidet sich wahrscheinlich von Phytochlorin *e* durch ein Minus von  $\text{CO}_2$ . — Trikaliumsalz des Phytochlorins *e*, aus dem Lactamhydrat in absol. A. und konz. methylalkoh.  $\text{KOH}$ ; braune, fast rechteckige Blättchen oder stahlblaue, kugelige Aggregate von dünnen, schief abgeschnittenen Prismen. — Caesiumsalz,  $\text{C}_{32,5}\text{C}_{34}\text{H}_{33,5}\text{O}_6\text{N}_4$ ; ist entweder komplex oder eine Mol.-Verb. von Di- und Tricaesiumsalz; stahlblauglänzende, schief abgeschnittene, derbe, u. Mk. olivgrüne Prismen. — Die h. getrocknete Hydratform nimmt 11%  $\text{NH}_3$  auf (4 Mol.), gibt beim Stehen rasch 2 Mole, dann langsam ein weiteres Mol.  $\text{NH}_3$  ab; zurückbleibt ein Monoammoniumsalz, welches leicht W. anzieht. — Trimethylester,  $\text{C}_{37}\text{H}_{42}\text{O}_6\text{N}_4$ ; aus dem Trikaliumsalz u. Dimethylsulfat; stahlblaue, verfilzte Prismen (aus Ä.); F.  $188-190^\circ$ ; zll. in k. A. und Ä., sll. in Chlf. und Eg., gibt bei starker Einw. von methylalkoh.  $\text{HCl}$  einen Ester ( $\text{C}_{36,5}\text{H}_{41}\text{O}_6\text{N}_4$ ?), schwarz glänzende, länglich rhombenförmige Täfelchen vom F.  $204^\circ$ .

Phytochlorin *f*,  $\text{C}_{34}\text{H}_{34}\text{O}_6\text{N}_4$ , (vgl. S. 1143); violettschwarze, in der Durchsicht olivbraune, rhombenförmige Täfelchen (aus Ä.); swl. auch in Aceton, nur ll. in Pyridin und Ameisensäure, in letzterer mit blauer Farbe; die äth. Lsg. ist grün, weniger olivstichig als bei *e*; Salzsäurezahl 10; die Lsg. darin ist rein blau; geht aus der äth. Lsg. in  $\text{NH}_3$  mit reingrüner Farbe; löst sich fast in  $\frac{2}{1}$ -n.  $\text{NH}_3$ , fällt in braunen Flocken aus; nimmt, heiß getrocknet, 2 Mol.  $\text{NH}_3$  auf, von welchem im Endzustand  $\frac{1}{2}$  Mol. gebunden bleiben. — K-Salz, rotbraune Flocken. —  $\text{Cs}_{2,5} \cdot \text{C}_{34}\text{H}_{31,5}\text{O}_6\text{N}_4$ ; stahlblau glänzende Prismen. — Mylester; aus dem Cs-Salz und Dimethylsulfat; blau glänzende, rhombenförmige, abgestumpft sechsseitige Tafeln oder kurze, derbe, sechsseitige Prismen mit monoklinen Habitus; sll. in Chlf., ll. in Aceton und Bzl., zwl. in Ä., wl. in k. A.; Salzsäurezahl  $11\frac{1}{2}$ .

Phytochlorin *g* (vgl. auch S. 1144); entsteht aus unversehrtem Chlorophyll bei der Verseifung von Phäophytin in ätherischer Lsg. mit alkoholischer Lauge; aus Chlorophyll *a*; aus verändertem Chlorophyll in petrolätherischer Lösung; aus den in alkoh. Lsgg. gebildeten ll. Derivaten des Äthylechlorophyllids. Die äth. Lsg. ist olivgrün und wird beim Stehen und beim Eindunsten braun und braunrot. Salzsäurezahl 10–11. Beim Abdampfen und kurzem Erhitzen der äth. Lsg. mit A. erfolgt ein charakteristischer Farbenschlag zu einer in indifferenten Lsgg. roten, den Phytorhodinen ähnlichen Verb., die aus Ä. schon in 1%ig.  $\text{HCl}$  u. in schwach

angesäuertes W. mit hell meergrüner Farbe übergeht, sich in verd.  $\text{NH}_3$  mit roter Farbe löst und ein blaues ätherlösliches Chlorhydrat gibt. Neben dieser Verb. entsteht eine in Ä. dunkelgraublau l. Verb., deren  $\text{NH}_4$ -Salz grün ist.

*Abbau der Phytochlorine zu Porphyrinen.* (Vgl. auch S. 1144.) Aus Phytochlorin *g* und alkoh. KOH bei 140–150° bildet sich ein zweicarboxyliges Porphyrin, das dem Glaukoporphyrin nahesteht; Salzsäurezahl 4; die Lsg. in konz. HCl ist grünlichblau, in der Durchsicht sehr wenig rot, in verd. HCl und in h. Eg. rein blau, während sie bei Glaukoporphyrin grünlichviolett, bezw. rot sind; beim Verdünnen der Lsg. in konz. HCl mit  $\frac{1}{3}$  Vol. W. scheidet sich das schwerlösliche Chlorhydrat quantitativ aus. Das K-Salz bildet glänzende, rhombische Krystalle. — Mit alkoh. KOH bei 225–230° entsteht das K-Salz von Pyrroporphyrin in Form rhombischer Täfelchen. — Phytochlorin *f* liefert mit alkoh. KOH bei 140–150° Rhodoporphyrin,  $\text{C}_{33}\text{H}_{38}\text{O}_4\text{N}_4$ . — *Phylloporphyrinmethylester*,  $\text{C}_{33}\text{H}_{38}\text{O}_2\text{N}_4$ ; entsteht mit methylalkoh. HCl; rötlichviolette, in der Durchsicht rötlichbraune, rhombenförmige Tafeln (aus Ä.); dünne, schief abgeschnittene Prismen (aus Aceton); F. 224°; sll. in Chlf. und Eg.; 1 g löst sich in  $\frac{1}{3}$  l warmem Aceton; Salzsäurezahl  $1-1\frac{1}{4}$ , Salzsäurezahl des Pyrroporphyrinmethylesters  $2\frac{1}{2}$ .

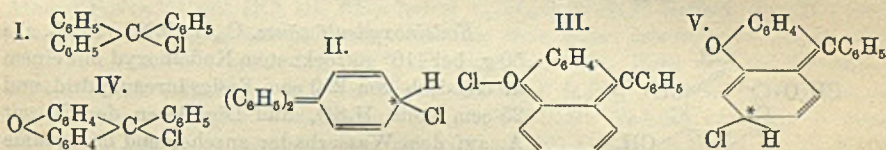
4. *Phytorhodine.* *Phytorhodin g* (vgl. S. 1143); aus Chlorophyll *b* durch die Verseifung des Phäophytins und Phäophorbids in unverd. Zustand mit Alkalien; aus Isochlorophyllin *b* durch S.; gibt möglicherweise bei längerer Einw. von HCl auch eine bei 105° beständige Hydratform (Dilactamhydrat). Bleibt, getrocknet, jahrelang unverändert; sll. in Pyridin mit braunrotem Tingieren, in Ameisensäure smaragdgrün, gelblich tingierend; die Lsg. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ist grün; geht aus äth. Lsg. leicht in 0,001%ig.  $\text{NH}_3$ , vollständig in 0,02%ig.  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ; l. in verd. alkoh. KOH tiefrot, gelbbraun tingierend, in konz. dagegen chlorophyllgrün (komplexe K-Verb.?) beim Verdünnen mit W. verschwindet die grüne Farbe. Wenig methylalkoh.  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  fällt ein flockiges Ba-Salz aus, das sich im Überschub mit tiefergrüner Farbe löst; gibt mit Chromsäure und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Methyläthylmaleimid und das Imid der dreibasischen Hämatinsäure; verbindet sich, heiß getrocknet, mit 5 Mol.  $\text{NH}_3$ , welches im Vakuumexsiccator zu  $\frac{4}{5}$  weggeht. — Trikaliumsalz,  $\text{K}_3 \cdot \text{C}_{34}\text{H}_{31}\text{O}_7\text{N}_4$ ; rhombenförmige, in der Durchsicht olivgrüne Blättchen; swl. in h. A. —  $\text{Cs}_3 \cdot \text{C}_{34}\text{H}_{31}\text{O}_7\text{N}_4$ ; Rosetten rhombenförmiger Tafeln; ll. in h. A. — *Trimethylester*,  $\text{C}_{37}\text{H}_{40}\text{O}_7\text{N}_4$ ; aus dem trockenen K-Salz und Dimethylsulfat; schwarzglänzende, rechteckige und trapezförmige Täfelchen und Prismen (aus Ä.); F. 207–210°; sll. in Chlf. und Pyridin, ll. in Aceton, swl. in k. A.; l. in Eg. braunrot, in Ameisensäure grünlichblau; geht aus Ä. reichlich in 13%ig. HCl.

*Phytorhodin i*,  $\text{C}_{34}\text{H}_{32}\text{O}_8\text{N}_4$  (vgl. S. 1144); braune bis schwarze kugelige Aggregate von mkr. Blättchen (aus Ä.); zll. in Aceton und Chlf.; zwl. in k. A.; die äth. Lsg. ist braunrot, die Lsg. in HCl grün, die in Ameisensäure graublau; Salzsäurezahl 15–16; nimmt nur halb so viel  $\text{NH}_3$  auf wie Phytorhodin *g*. Das K-Salz ist wl. in W. — Das Rhodin gibt mit Alkali bei 150° ein zweicarboxyliges *Porphyrin*,  $\text{C}_{33}\text{H}_{34}\text{O}_5\text{N}_4$ , das dem Rhodoporphyrin nahesteht; es bildet rotviolett glänzende, in der Durchsicht braune rhombenförmige Blättchen; Salzsäurezahl 3–4; die äth. Lsg. ist hellrot, schwach fluoreszierend; die Lsg. in konz. HCl ist blau, grünlich tingierend. — Mit methylalkoh. KOH bei 200° entsteht Pyrroporphyrin. (LIEBIGS Ann. 382. 129–94. 4/7. [1/5.] Chem. Lab. schweiz. Polytechnikum Zürich.) BLOCH.

P. Freundler, *Untersuchungen über die Oxindazole.* (V.) *Konstitution.* (Forts. von S. 874.) (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences, siehe S. 29.) Nachzutragen ist folgendes. *Chlor-5-oxypyhenylindazol* liefert bei der Oxydation mittels  $\text{HNO}_3$  in Eg.-Lsg. *Benzolazochlorbenzoesäure*,  $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}$ , Krystalle aus A., F. 127°. — Die *Dichlor-3,5-amino-2-benzoesäure*, gelblichweiße Blättchen, F. 232° unter Zers.,

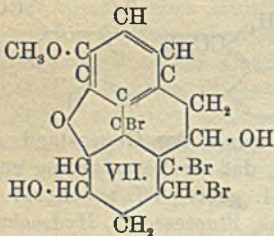
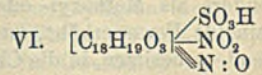
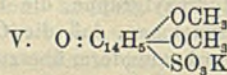
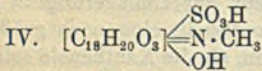
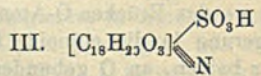
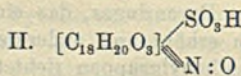
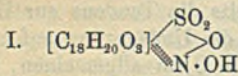
sublimiert unter gewöhnlichem Druck und im Vakuum nahezu unzers. und wird erst beim Erhitzen im Rohr auf 220—250° in CO<sub>2</sub> und Dichloranilin gespalten. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. 778—84. 5/8.) DÜSTERBEHN.

M. Gomberg und C. J. West, *Die Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren auf Oxyarylxanthenole*. (Vorläufige Mitteilung.) GOMBERG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 406; C. 1909. I. 751) hat gezeigt, daß Triphenylcarbinolchlorid u. seine Analogen in zwei tautomeren Formen existieren, einer farblosen benzoiden (I.) und einer salzartigen, gefärbten chinoiden (II.) Form. Der salzartige Charakter dieser „Chinocarbonium“-salze beruht ausschließlich auf der Existenz des C<sup>+</sup>-Atoms. Die Annahme einer Chinocarboniumkonstitution wurde später (GOMBERG, CONE, LIEBIGS Ann. 376. 183; C. 1910. II. 1654) auf die bei der Einw. von SS. auf Xanthenole und Thioxanthenole entstehenden gefärbten sogenannten „Carboxonium“- u. „Carbothionium“-salze übertragen, denen von anderen Autoren im allgemeinen die Konstitution III. zuerteilt wird. Diese Xanthenole geben aber bei geeigneter Behandlung vollkommen farblose Halogenide, und auch ihr sonstiges Verhalten entspricht dem des Triphenylcarbinolchlorids. Nach GOMBERG und CONE sind deshalb die ungefärbten Verbindungen entsprechend der Formel IV., die gefärbten entsprechend der Formel V. konstituiert. Bei den Arylxanthenolhalogeniden ist die Tendenz, sich zu tautomerisieren, u. die Beständigkeit der Chinoidsalze größer, als bei den entsprechenden Salzen der Triphenylmethanreihe. Nach GOMBERG u. CONE ist es das Brücken-O-Atom des Pyronringes, das einerseits die Tendenz zur Umlagerung in die chinoide Form erhöht und andererseits die Umlagerung auf eine der beiden, an O gebundenen Phenylgruppen richtet. Da O im allgemeinen, besonders als Methoxyl- oder Hydroxylgruppe, die Tendenz zur Umlagerung in die chinoide Form erhöht, ist anzunehmen, daß die *Oxyxanthenole* eine noch größere Tendenz besitzen, in die Chinocarboniumform überzugehen, als die Xanthenole selbst.



Die *Einw. von SS. auf Aryloxyxanthenole* war schon der Gegenstand zahlreicher Unterss. Es wird im allgemeinen angegeben, daß sie Veranlassung zur B. gefärbter „Oxonium“-salze von der Konstitution III. gebe. Vff. haben zur Einführung in eine Unters. der Konstitution des Fluorans, Fluoresceins, Hydrochinonphthaleins etc. das Verhalten der Oxyxanthenole eingehend untersucht u. gelangten dabei zu Ergebnissen, die von den Literaturangaben wesentlich abweichen. Sie fanden: 1. Methoxy- und Oxyxanthenole, mit Ausnahme der unter 3. angeführten, geben farblose Carbinolchloride. 2. Diese Carbinolchloride tautomerisieren sich mit äußerster Leichtigkeit zu den Chinocarboniumsalzen bei Ggw. von überschüssiger Säure unter B. saurer Chloride. 3. Enthält einer der beiden Benzolkerne des Xanthenringes eine Hydroxylgruppe in Parastellung zum Carbinol-C-Atom, so tautomerisieren sich die normalen Carbinolhalogenide auch bei Abwesenheit eines Säureüberschusses spontan zur gefärbten Chinoidform. Untersucht wurden: *Phenyl-2-methoxy-, -3-methoxy-, -4-methoxyxanthenol, p-Anisylxanthenol, Phenyl-2-oxy-, -3-oxy-, -4-oxyxanthenol* u. *p-Oxyphenylxanthenol*. Mit Ausnahme von *Phenyl-3-oxyxanthenol*, das ein gelbes, unl. Carbinolchlorid gibt, können aus allen diesen Verbb. nach einer Methode, die später genauer beschrieben werden soll, farblose Carbinolchloride erhalten werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 1211 bis 1213. Juli. Ann Arbor. Mich. Chem. Lab. of the Univ. of Michigan.) ALEXANDER.

Martin Freund und Edmund Speyer, *Untersuchungen über das Kodeinoxyd*. Vff. haben aus dem früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 3310; C. 1911. I. 235) beschriebenen Kodeinoxyd zwei isomere Sulfosäuren, Kodeinoxydsulfosäure (I.) und  $\alpha$ -Kodeinoxydsulfosäure (II.) erhalten, die beide bei der Reduktion die um ein Sauerstoffatom ärmere Kodeinsulfosäure (III.) liefern. Die Stellung der Sulfogruppe ergibt sich daraus, daß die Verb. III. in das von ANDERSON beschriebene Nitrokodein übergeführt werden konnte, und daß sowohl die Kodeinsulfosäure als auch die Kodeinoxydsulfosäure beim Überhitzen mit W. wieder Kodein zurückerhielten. — Bei der Behandlung der alkal. Lsg. von III. mit  $\text{CH}_3\text{J}$  resultiert das Kodeinsulfosäuremethylhydroxyd (IV.), das in Alkali mit  $\text{CH}_3\text{J}$  und A. gekocht Tetramethyläthylendiamin und einen stickstofffreien Körper liefert, den Vff. für ein Derivat des Morphenols (V.) halten (bezüglich der Erklärung seiner Entstehung vgl. das Original). — Aus der  $\alpha$ -Kodeinoxydsulfosäure entsteht mit  $\text{HNO}_3$  eine Nitroverb. VI., aus der mit  $\text{SO}_2$  ein mit dem ANDERSONSchen Nitrokodein isomeres  $\alpha$ -Nitrokodein entsteht; beide Nitrokodeine liefern bei der Reduktion dasselbe Aminokodein. — Legt man die KNORBSche Kodeinformel zugrunde, so wäre für die aus  $\alpha$ -Kodeinoxydsulfosäure mit Brom (vgl. den experimentellen Teil) entstehende, schwefel- u. stickstofffreie Verb. die Formel VII. denkbar. — Das *Morphinoxyd* gab in analoger Weise wie das Kodeinoxyd mit Essigäthydrid und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  behandelt, eine bimolekulare Oxydsulfosäure  $\text{C}_{34}\text{H}_{40}\text{O}_{15}\text{N}_2\text{S}_2$ , die mit schwefeliger S. in eine Verb.  $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{O}_7\text{NS}$  übergeführt wird.



*Kodeinoxydsulfosäure*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{O}_7\text{NS}$  (I.), B. aus 50 g, bei  $110^\circ$  getrocknetem Kodeinoxyd mit einem k. Gemisch von 250 cem Essigsäureanhydrid und 25 cem konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Digerieren der Fl. mit A. auf dem Wasserbade; anscheinend hexagonale Krystalle, zers. sich bei  $272^\circ$ ; unl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln; reduziert in der Hitze FEHLINGSche Lsg.; gibt in alkoh. Suspension mit KOH ein in W. ll. K-Salz;  $[\alpha]_D = -115,4^\circ$  (in 2-n. KOH;  $c = 4,17$ ;  $t = 20^\circ$ ). Gibt mit W.

im Rohr bei  $180^\circ$  Kodein. — *Kodeinsulfosäure*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{NO}_3 \cdot \text{SO}_3\text{H} + 2\text{H}_2\text{O}$  (III.), B. aus Kodeinoxydsulfosäure mit wss. schwefeliger S. auf dem Wasserbade oder in  $10\%$  ig. NaOH mit Natriumhydrolyt; ist dimorph; prismatische Krystalle und seidenartige Nadeln, aus W., die sich gegenseitig ineinander umwandeln lassen; bei langsamem Krystallisieren aus W. bei  $0^\circ$  entstehen einheitlich ausgebildete Prismen; zers. sich oberhalb  $300^\circ$ ; unl. in A., reduziert FEHLINGSche Lsg. nur schwach in der Hitze; gibt beim Erhitzen mit W. unter Druck Kodein; gibt bei der Oxydation mit  $30\%$  ig.  $\text{H}_2\text{O}_2$  in ammoniakal. Lsg. Kodeinoxydsulfosäure; verliert bei  $150^\circ$  das Krystallwasser;  $[\alpha]_D = -136,3^\circ$  (in 2-n. KOH;  $c = 4,23$ ;  $t = 20^\circ$ ). — Die Kodeinsulfosäure gibt in k.  $\text{HNO}_3$  (D. 1,3) nach dem Fällen mit  $\text{NH}_3$  das ANDERSONSche Nitrokodein. Sie ist nach Verss. von HEINTZ, Erlangen, ohne jede physiologische Wrkg. insbesondere ohne Nervenwrkg. — *Kodeinsulfosäuremethylhydroxyd*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}(\text{SO}_3\text{H})\text{NO}_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$  (IV.), B. aus Kodeinsulfosäure in  $96\%$  ig. A. u. KOH (1:1) mit  $\text{CH}_3\text{J}$ ; Nadeln, aus  $96\%$  ig. A. + wenig W., zers. sich bei  $284^\circ$ ; sll. in W.  $[\alpha]_D = -63,2^\circ$

(in W.;  $c = 1,76$ ;  $t = 20^\circ$ ). Beim Kochen der Mutterlauge dieses Körpers mit KOH (1:1) im Überschub erhält man *Tetramethyläthylendiamin* (das Aurat,  $C_8H_{16}N_2 \cdot 2HAuCl_4$  bildet rhombische Tafeln vom F.  $206-207^\circ$ , das Chloroplatinat schm. bei  $245^\circ$ ) und eine *Verbindung*  $C_{18}H_{11}O_6SK$  (V.); diese bildet Blättchen, aus W., zers. sich bei  $295^\circ$ ; eine wss. Lsg. entfärbt  $KMnO_4$ -Lsg. Denselben Körper erhält man auch, wenn man das mit A. versetzte Kodeinsulfosäuremethylhydroxyd mit  $CH_3J$  im Überschub in alkal. Lsg. 24 Stdn. stehen läßt und dann mit Alkali verkocht. Erhitzt man dagegen letzteres direkt mit starker KOH, so entsteht neben Tetramethyläthylendiamin nach Zusatz von HCl ein sehr leicht zersetzliches, aus h. W. in farblosen Blättchen krystallisierendes stickstoffreies Prod.

Beim Verrühren von trockener Kodeinoxydsulfosäure mit konz.  $H_2SO_4$  in der Kälte bis zur Lsg. und Eingießen in W. entsteht eine Verb., die entweder durch Abspaltung von W. gebildet ist und die Zus.  $C_{18}H_{19}O_6NS$  hat oder eine mit der Kodeinsulfosäure isomere  $\beta$ -Kodeinsulfosäure,  $C_{18}H_{21}O_6NS$ , darstellt; langgestreckte, zu Büscheln vereinigte Tafeln, u. Mk., aus verd.  $NH_3 + H_2SO_4$ , zers. sich langsam gegen  $243^\circ$  unter langsamer Schwärzung; unl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln; reduziert nicht FEHLINGSche Lsg.;  $[\alpha]_D = -190,1^\circ$  (in W. unter Zusatz eines Tropfens KOH;  $c = 3,024$ ;  $t = 20^\circ$ ). — Beim Digerieren von  $\beta$ -Kodeinsulfosäure mit der 10-fachen Menge schwefliger S. entsteht eine Verb., welche dieselbe Zus. wie das Ausgangsmaterial hat, und die Vf. als  $\gamma$ -Kodeinsulfosäure bezeichnen; Nadeln, aus  $50\%$  ig. A. (darin swl.), zers. sich gegen  $280^\circ$ ; reduziert nicht FEHLINGSche Lsg. — Beim Erhitzen von Kodeinoxydsulfosäure in W. mit  $10\%$  ig. Kaliumchromatlg., wobei Formaldehydgeruch auftritt und unter Schäumen Lsg. eintritt, entsteht eine Verb., die Vf. *Kodeinoxydsulfosäurehydrat*,  $C_{18}H_{23}O_8NS$ , nennen; Nadeln aus h. W.; l. in verd.  $NH_3$ , krystallisiert auf Zusatz von SS. wieder aus. Wird durch schweflige S. nicht verändert; gibt beim Erhitzen mit W. im Rohr auf  $180^\circ$ , Extrahieren mit Ä. nach dem Versetzen mit NaOH und Behandlung des Ätherrückstandes mit HCl ein *Chlorhydrat*  $C_{17}H_{19}O_3N \cdot HCl$ ; Nadeln, aus W., zers. sich gegen  $310^\circ$ ; gibt mit Soda oder  $NH_3$  die freie Base: prismatische Tafeln oder Nadeln, aus h. W.; schm. bei  $140^\circ$  getrocknet, bei  $180^\circ$ ; färbt sich mit Formalinschwefelsäure violett. — Bei der Einw. von konz.  $H_2SO_4$  auf Kodeinsulfosäure in der Kälte entsteht eine *Verbindung*  $C_{19}H_{18}O_3N \cdot SO_3H$ ; Nadeln, aus  $NH_3 +$  verd. HCl, zers. sich nach dem Trocknen bei  $110^\circ$  bei  $285-290^\circ$ ; vielleicht ist die Methylgruppe in OH übergegangen.

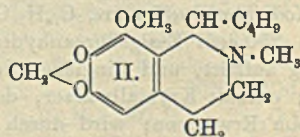
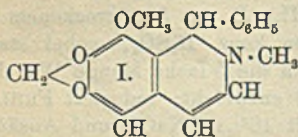
$\alpha$ -Kodeinoxydsulfosäure,  $C_{18}H_{20}O_4N \cdot SO_3H$  (II.), B. aus 50 g trockenem Kodeinoxyd in 250 ccm Essigsäureanhydrid + 25 ccm konz.  $H_2SO_4$ , wobei starke Erwärmung auftritt, und Eingießen der h. Lsg. in die 5-fache Menge W.; Prismen, aus W.; enthält Krystallwasser, das bei  $130^\circ$  entweicht; reduziert FEHLINGSche Lsg. beim Erwärmen; wird durch Kochen mit  $10\%$  ig. NaOH und Ansäuern mit verd.  $H_2SO_4$  oder beim Erhitzen mit  $20\%$  ig. HCl vollständig in die Kodeinoxydsulfosäure verwandelt; gibt mit schwefliger S. leicht Kodeinsulfosäure, mit W. im Rohr bei  $160^\circ$  Kodein; spaltet beim Kochen mit Kaliumchromatlg. Formaldehyd ab. — *Nitro- $\alpha$ -kodeinoxydsulfosäure*,  $C_{18}H_{20}O_4N_2S$  (VI.), B. aus  $\alpha$ -Kodeinoxydsulfosäure mit konz.  $HNO_3$  (D. 1.4) unter Wasserkühlung; gelbliche Tafeln, aus wenig W., zers. sich bei  $167-170^\circ$ . Gibt beim Erwärmen mit schwefliger S. bis zur Lsg., Einengen zur Entfernung der  $SO_2$  u. Füllen mit  $NH_3$   $\alpha$ -Nitrokodein,  $C_{18}H_{20}NO_3NO_2$ ; vierseitige Tafeln, u. Mk., aus A., F.  $197^\circ$ . —  $\alpha$ -Kodeinoxydsulfosäure gibt in h. W. mit Bromwasser nach dem Kochen des sich abscheidenden gelben Perbromids mit A. eine *Verbindung*  $C_{15}H_{17}O_4Br_3$  oder  $C_{15}H_{15}O_4Br_3$  (VII. ?); Nadeln, resp. Säulen, aus  $50\%$  ig. A., F.  $258-260^\circ$  (Zers.); wl. in  $50\%$  ig. A., l. in A. unter Zusatz einiger Tropfen NaOH.

Anhang: Über Amino- und Oxykodein. Aminokodein,  $C_{18}H_{20}NO_3NE_3$ , B. aus

Nitrokodein oder  $\alpha$ -Nitrokodein in 20%ig.  $H_2SO_4$  beim Elektrolysieren in einem Bleibecker bei einer Kathodenoberfläche von ca. 3 qdm und 20 Amp. Stromstärke ohne Kühlung bis zur Entfärbung oder bei der Reduktion mit Zn und verd. HCl; Tafeln, aus A., F. 228°; zll. in W., worin es stark alkal. Rk. zeigt; krystallisiert auf Zusatz von NaOH sofort wieder aus; ll. in überschüssiger HCl; beim Füllen mit  $NH_3$  erhält man das Chlorhydrat,  $C_{18}H_{20}NO_3 \cdot NH_3 \cdot HCl$ : Nadeln, zers. sich nach dem Trocknen unscharf bei 290°; enthält bei 110° getrocknet, 2 Mol. W., das es bei 160° verliert; gibt mit starker NaOH das freie Aminokodein. — Das Aminokodein gibt mit Essigsäureanhydrid *Diacetylamino-kodein* (vgl. VONGERICHTEN, WEILINGER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 1857; C. 1905. II. 52) und beim Diazotieren in schwefelsaurer Lsg. mit  $NaNO_2$  unter Eiskühlung und Verkothen der Diazolsg. das *Oxykodein*,  $C_{18}H_{21}O_4N \cdot H_2O$ ; fast farblose Tafelchen, aus Methylalkohol, bläht sich zwischen 176 und 185° stark auf, verliert hierbei W. und schm. dann glatt bei 234°; schm. nach vorheriger Trocknung bei 160° ohne vorherige Sinterung bei 234°.  $C_{18}H_{21}O_4N \cdot HCl + 2H_2O$ : farblose Nadelchen, aus W.; gibt in wss. Lsg. mit Soda und Ammoniak die freie Base; durch überschüssiges Alkali wird die zuerst entstehende Fällung gel. — In einer Anmerkung weist Vf. darauf hin, daß das Aminokodein bereits von KAPPELMEIER (Inaug.-Diss., München 1911; vgl. WIELAND, KAPPELMEIER, S. 963) beschrieben und diazotiert wurde, aber unter anderen Bedingungen, wobei auch ein von dem Vf. vorliegender Arbeit verschiedenes Prod. erhalten wurde. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2339—53. 23/9. [14/7.] Frankfurt a. M. Chem. Inst. des Physik. Vereins und der Akad.)

BUSCH.

Martin Freund und Karl Lederer, *Zur Kenntnis des Kotarnins*. (VI. Mitteilung über Kotarnin.) (V.: vgl. FREUND, REITZ, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2229; C. 1906. II. 438; vgl. auch LEDERER, Inaug.-Diss., Gießen 1909.) *n*-Methyl- $\alpha$ -phenylhydrotarkonin (1-Phenyl-2-methyl-6,7-methylenedioxy-8-methoxyl-1,2-dihydroisochinolin),  $C_{18}H_{17}O_3N$  (I), B. aus 10,5 g Tarkoninjodmethylat und einer GRIGNARDschen Lsg. von 9,45 g Brombenzol, 1,5 g Mg und ca. 100 g absol. Ä., zuletzt durch  $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen, u. Zers. mit W. u. HCl; weiße, zu Büscheln vereinigte, spießige Krystalle aus A., fängt bei 97° an, leicht zu sintern, ist bei 102° geschm.; bräunt sich allmählich an der Luft. Gibt in alkoh. Lsg. das von FREUND (l. c.) dargestellte  $\alpha$ -Phenylhydrokotarnin. —  $\alpha$ -Butylhydrokotarnin (1-Butyl-2-methyl-6,7-methylen-



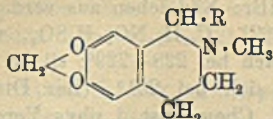
*dioxy-8-methoxytetrhydroisochinolin*),  $C_{16}H_{23}O_3N$  (II), B. aus Kotarninechlorid und Butylmagnesiumjodid.  $C_{16}H_{23}NO_3 \cdot HCl$ : Tafeln aus A., F. 215—216°.  $C_{16}H_{23}NO_3 \cdot HBr$ : Tafeln, F. 207—208°.  $C_{16}H_{23}NO_3 \cdot HJ$ : Säulen aus A., F. 190—191°. Pikrat,  $C_{16}H_{23}NO_3 \cdot C_6H_5O_3N_3$ : Tafeln aus A., F. 165—166°.  $(C_{16}H_{23}NO_3)_2H_2PtCl_6$ : Tafeln aus A., F. 205—206°. Jodmethylat,  $C_{16}H_{23}NO_3 \cdot CH_3J$ : rhombische Tafeln aus A., F. 190—193°; l. in W., Eg., Chlf., Methyl-, Äthyl- u. Amylalkohol, unl. in Aceton. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2353—56. 23/9. [19/7.] Frankfurt a. M. Chem. Inst. d. Physikal. Vereins u. d. Akad.)

BUSCH.

Martin Freund und Karl Lederer, *Über die Einwirkung von organischen Magnesiumverbindungen auf Hydrastinin*. Hydrastinin und seine Salze verhalten sich gegen GRIGNARDSche Lsgg. ebenso wie das Kotarnin (vgl. FREUND, REITZ,



Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2222; C. 1906. II. 438 und vorstehendes Referat) und liefern dabei Basen von der allgemeinen, nebenstehenden Formel, die, wie z. B. das Benzylderivat, zu gewissen, in der Natur vorkommenden Alkaloiden in nächster Beziehung stehen; sie sind als  $\alpha$ -Alkyl-, bezw.  $\alpha$ -Arylhydrohydrastinine oder als 1-Alkyl-(resp. Aryl)-2-methyl-6,7-



methylendioxytetrahydroisochinoline zu benennen. — Während bei der Umsetzung der freien Hydrastininbase mit GRIGNARDSchen Lsgg. (es ist zweckmäßig, von letzterer einen Überschuß anzuwenden) die Ausbeute nur 50% beträgt, vollzieht sich die Rk. bei Anwendung des Hydrastininchlorhydrats quantitativ unter B. eines in Ä. l. Additionsprod., das durch W. zerfällt. — Von den im folgenden beschriebenen Verbb. wurden  $\alpha$ -Methyl-, Äthyl- u. Phenylhydrohydrastinin in Gemeinschaft mit E. Speyer dargestellt.

$\alpha$ -Methylhydrohydrastinin,  $C_{13}H_{15}NO_2$ , B. mit einer aus  $CH_3J$  dargestellten GRIGNARDSchen Lsg.;  $C_{12}H_{15}NO_2 \cdot HJ$ : Tafeln aus W. oder A., F. 227°; das Jodmethylat bildet Tafeln aus W., F. 229—230°. —  $\alpha$ -Äthylhydrohydrastinin,  $C_{13}H_{15}NO_2$ , B. unter Verwendung von  $C_2H_5Br$ ; weiße Tafeln aus Lg., F. 70—71°. —  $\alpha$ -Phenylhydrohydrastinin,  $C_{17}H_{17}NO_2 + H_2O$ , langgestreckte Spieße aus verd. A., F. unscharf bei 88°; die wasserfreie Substanz ist eine gelbliche, firnisartige M., die auf Zusatz von W. sofort fest und krystallinisch wird. —  $\alpha$ -Propylhydrohydrastinin,  $C_{14}H_{19}NO_2$ , ist ölig.  $C_{14}H_{19}NO_2 \cdot HJ$ : Blättchen aus A., F. 185—186°.  $(C_{14}H_{19}NO_2)_2 \cdot H_2PtCl_6$ : Rhomben aus A. + verd. HCl, zers. sich bei 230°. Jodmethylat,  $C_{15}H_{23}NO_2J$ : Tafeln aus A. + Ä.; sintert bei 163°, schm. bei 168—169°. —  $\alpha$ -Isopropylhydrohydrastinin,  $C_{14}H_{19}NO_2$ , ist ölig.  $C_{14}H_{19}NO_2 \cdot HBr$ : spießige Nadeln, aus A., F. 190°; ll. in W. und A. —  $C_{14}H_{19}NO_2 \cdot HJ$ : weiße, rhombische Tafeln aus A. + etwas schwefeliger S., F. 217—218°. — Pikrat,  $C_{14}H_{19}NO_2 \cdot C_6H_5O_7N_3$ : Tafeln aus Methylalkohol, F. 143—145°. —  $(C_{14}H_{19}NO_2)_2H_2PtCl_6$ : Nadeln aus A. + HCl, F. 223°. Jodmethylat,  $C_{14}H_{19}NO_2 \cdot CH_3J$ : Zu Büscheln vereinigte Nadeln aus A., F. 219—220°. —  $\alpha$ -Butylhydrohydrastinin,  $C_{15}H_{21}NO_2$ , ist ölig. Pikrat,  $C_{15}H_{21}NO_2 \cdot C_6H_5O_7N_3$ : Tafeln aus A., F. 147—148°.  $(C_{15}H_{21}NO_2)_2H_2PtCl_6$ : langgestreckte, rhombische Tafeln aus A. + verd. HCl, F. 222—223°. Jodmethylat,  $C_{15}H_{21}NO_2 \cdot CH_3J$ : Plättchen aus absol. A., F. 205—206°. —  $\alpha$ -Isobutylhydrohydrastinin,  $C_{15}H_{21}NO_2$ , ist ölig. Pikrat,  $C_{15}H_{21}NO_2 \cdot C_6H_5O_7N_3$ : Prismen aus Methylalkohol und Ä., sintert bei 125°, schm. bei 130°.  $(C_{15}H_{21}NO_2)_2H_2PtCl_6$ : vierseitige Tafeln aus A. + verd. HCl, zers. sich bei 220°. Jodmethylat,  $C_{15}H_{21}NO_2 \cdot CH_3J$ : Zu Büscheln vereinigte Blättchen aus absol. A., F. 197—198°.

$\alpha$ -Benzylhydrohydrastinin,  $C_{18}H_{19}NO_2$ , B. mit Hilfe von Benzylehlorid; das Chlorhydrat bildet aus HCl sechsseitige Krystalle und scheidet sich aus A. mit Krystallalkohol aus,  $(C_{18}H_{19}NO_2HCl)_2C_2H_5OH$ : F. 182°, vorher sintern.  $C_{18}H_{19}NO_2 \cdot HBr + H_2O$ : aus verd. A., F. 187—188° (getrocknet).  $C_{18}H_{19}NO_2 \cdot HJ$ : sechsseitige Tafeln aus A., F. 195—196°.  $C_{18}H_{19}NO_2 \cdot H_2SO_4 + H_2O$ : aus verd. A., sintert, getrocknet, bei 185° und ist bei 189° geschm. Pikrat,  $C_{18}H_{19}NO_2 \cdot C_6H_5O_7N_3$ : oktaedrische Krystalle aus Methylalkohol, F. 178—180°.  $(C_{18}H_{19}NO_2)_2H_2PtCl_6$ : Tafeln aus A. + wenig HCl, zers. sich bei 224°. Jodmethylat,  $C_{18}H_{19}NO_2 \cdot CH_3J$ : häufig zu Drusen vereinigte, säulenförmige Krystalle aus absol. A., F. 245°, sl. in Eg., weniger in Methylalkohol, zwl. in W., A., unl. in Aceton, Chlf. —  $\alpha$ -p-Anisylhydrohydrastinin,  $C_{18}H_{19}NO_2$ , B. mit p-Jodanisol; langgestreckte Säulen, bündelartig vereinigt, aus absol. A., F. 98—99°; ll. in den gebräuchlichen Solvenzien.  $C_{18}H_{19}NO_2 \cdot HCl$ : Nadeln aus A. Bromhydrat: Nadeln aus A., F. 243—244°. Jodhydrat: Nadeln aus A., F. 223—224°. Jodmethylat,  $C_{18}H_{19}NO_2 \cdot CH_3J$ : Prismen aus A., F. 213 bis 214°. —  $\alpha$ , $\alpha$ -Naphthylhydrohydrastinin,  $C_{21}H_{19}NO_2$ , B. mit  $\alpha$ -Naphthylbromid,

rhombische Tafeln aus absolutem A., sintert bei 125°, schm. zwischen 127—128°.  $C_{21}H_{19}NO_2 \cdot HCl$ : aus A., F. 254—255°.  $C_{21}H_{19}NO_2 \cdot HBr$ : Nadelchen aus verd. A., F. 265°.  $C_{21}H_{19}NO_2 \cdot HJ$ : Nadeln aus verd. A., F. 262°.  $C_{21}H_{19}NO_2 \cdot H_2SO_4$ , verfilzte Krystalle aus A. + Ä., sintert bei 225°, zers. sich bei 228—229°; sll. in W. Pikrat,  $C_{21}H_{19}NO_2 \cdot C_6H_5O_7N_3$ : Tafeln aus A., zers. sich bei 201°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2356—62. 23/9. [19/7.] Frankfurt a. M. Chem. Inst. d. phys. Vereins u. d. Akad.)

BUSCH.

## Physiologische Chemie.

**A. Leulier**, *Notiz über die Rinde des Oleanderbaumes*. Nach den Unterss. des Vf. enthält die frische Rinde des in Algier wildwachsenden Oleanderbaumes etwa 1,82% eines Pseudostrophantins (Feist), bezw. l-Strophantins (Thoms). Vf. ist der Ansicht, daß die Rinde des Oleanderbaumes die verschiedenen Strophantusarten in der Therapie ersetzen könne. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 4. 157—61. 16/8.)

DÜSTERBEHN.

**Em. Bourquelot** und **A. Fichtenholz**, *Über das Glucosid der Birnbaumblätter, seine Gegengart in den Blättern der verschiedenen Varietäten; sein Nachweis im Stamm und in der Wurzel*. (Vgl. Journ. Pharm. et Chim. [7] 3. 5; C. 1911. I. 744.) Vf. haben *Arbutin* auch in den Blättern der wilden Birne, der Arten: „Bon Chrétien Williams, Schmalzbirne von Arenberg und prächtige Schmalzbirne“, auf biochemischem Wege nachgewiesen und aus den Blättern der wilden Birne und der „prächtigen Schmalzbirne“ in reiner Form isoliert. Auch die Ende November gesammelten Zweigspitzen, sowie die im Juni gesammelte Ast- und Wurzelrinde wurden in gleicher Weise auf die Ggw. von Arbutin untersucht. Bei den Zweigspitzen fiel die biochemische Unters. positiv aus, während bei der Stamm- und Wurzelrinde eine weit kleinere enzymolytische Reduktionszahl erhalten wurde. Die Verss., aus der frischen Stamm- und Wurzelrinde das Glucosid mit der geringen Reduktionszahl zu isolieren, gelangen nicht, dagegen konnte aus beiden Rinden ebenfalls Arbutin in geringer Menge gewonnen werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 468—71. [21/8.\*]; Journ. Pharm. et Chim. [7] 4. 145—51. 16/8.; 193 bis 205. 1/9.)

DÜSTERBEHN.

**M. Wheldale**, *Über die direkte Guajacreaktion von Pflanzenextrakten*. Pflanzen, deren Saft imstande ist, Guajac direkt (ohne daß  $H_2O_2$  zugesetzt wird) zu bläuen, sind stets auch dadurch ausgezeichnet, daß sie, wenn sie mechanisch geschädigt oder der Einw. von Chloroformdampf ausgesetzt werden, ein braunes Pigment liefern. Besonders die Kompositen, Umbelliferen, Labiaten u. Boraginaceen zeigen dies Verhalten. Die direkte Einw. auf Guajac kommt zustande infolge der Ggw. von *Brenzcatechin* in den Geweben der betreffenden Pflanze; dasselbe oxydiert sich an der Luft sehr rasch und wirkt dann wie ein organisches Peroxyd, indem es die fast überall vorhandene Peroxydase befähigt, O auf das Guajac zu übertragen.

Werden Pflanzen, welche die direkte Guajack. geben, und welche unter der Einw. von Chloroformdampf ein braunes Pigment liefern, mit A. extrahiert, so läßt sich in diesem Extrakt stets Brenzcatechin nachweisen. Wird der Extrakt eingedampft, von Chlorophyll usw. befreit, mit Ä. aufgenommen und mit Guajac und einer Lsg. von Peroxydase versetzt, so erfolgt in vielen Fällen sofort Bläuung. — Läßt man eine schwach alkal. Lsg. von Brenzcatechin an der Luft stehen, so erfolgt Oxydation, und es entwickelt sich eine braune Farbe; fügt man jetzt Peroxydaselsg. und Guajactinktur hinzu, so bläut sich das Guajac. — Die direkte Wrkg.

gewisser Pflanzenextrakte auf Guajac dürfte demnach beruhen auf der post-mortem-Oxydation eines bestimmten Stoffwechselprodukt der Pflanze. (Proc. Royal Soc. London, Serie B. 84. 121—24. 20/7. [18/5.\*] Cambridge.) HENLE.

**Alvin J. Cox**, *Philippinisches Brennholz*. Es wurden Feuchtigkeitsgehalt, Aschengehalt, Brennwert u. D. von 19 Brennholzmustern bestimmt, u. zwar wurden die meisten dieser Bestst. sowohl für das von der Rinde befreite Holz wie auch für die Rinde gesondert ausgeführt. Auch wurde die chemische Zus. der Asche einiger der untersuchten Muster ermittelt. Der Feuchtigkeitsgehalt betrug ca. 12,5 bis 13%; der Aschengehalt des Holzes 0,6—2,7%, der Rinde 4,6—11,3%; der durchschnittliche Heizwert der im Holz enthaltenen verbrennlichen Substanzen (Holz—H<sub>2</sub>O—Asche) 4418 Cal.; die D. des Holzes 0,5—1. (The Philippine Journ. of Science 6. Section A. 1—22. Januar. Manila.) HENLE.

**Francis L. Usher** und **J. H. Priestley**, *Der Mechanismus der Kohlenstoff-assimilation*. Teil III. (Vgl. Proc. Royal Soc. London, Serie B. 77. 369; 78. 318; C. 1906. I. 1441; II. 1851.) Wurden wss. Lsgg. von *Kohlendioxyd* der Einw. von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Strahlen aus Radiumemanation oder der Einw. von ultraviolettem Licht, wie es von einer Quarz-Quecksilberdampf Lampe erzeugt wurde, ausgesetzt, so erfolgte B. von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und von Formaldehyd. Auch in Glasröhren, die Chlorophyllfilms, Katalaselsg. u. CO<sub>2</sub>-haltiges W. enthielten, ließ sich nach einiger Zeit Formaldehyd nachweisen, während das *Chlorophyll* unter der Einw. des gleichzeitig gebildeten H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ausbleichte; das Ausbleichen erfolgte auch in Abwesenheit von CO<sub>2</sub>. — Mit Hilfe der BEIJERINCKschen Leuchtbakterien ließ sich nachweisen, daß Chlorophyllfilms im Licht bei Ggw. von Katalase O entwickeln, und daß chlorophyllformierte Pflanzen, wenn sie in Ggw. von CO<sub>2</sub> dem Licht ausgesetzt werden, noch eine geringe, aber deutlich wahrnehmbare Menge O produzieren. — Endlich ließ sich zeigen, daß Chlorophyllfilms, die in einer feuchten CO<sub>2</sub>-Atmosphäre belichtet werden, eine niedrigere Temp. behalten als Chlorophyllfilms, die in einer CO<sub>2</sub>-freien Atmosphäre belichtet werden; eine Erscheinung, die darauf beruht, daß die B. von Formaldehyd u. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> aus wss. CO<sub>2</sub> die Absorption einer beträchtlichen Wärmemenge bedingt. — Die Verss. lehren, daß die primären Prodd. der Photolyse wss. Kohlendioxyds Formaldehyd und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sind; daß die Entw. von O auf einer Zers. des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> durch Katalase beruht; und daß der Prozeß bis zu diesem Stadium kein eigentlicher Lebensprozeß ist, sondern im Reagensglas nachgeahmt werden kann. (Proc. Royal Soc. London, Serie B. 84. 101—12. 20/7. [1/6.\*].) HENLE.

**Frank Rabak**, *Die Beziehung der riechenden Konstituenten gewisser Pflanzen zum Stoffwechsel der Pflanze*. Vf. berichtet über Destillationsverss., die mit *Eriogon canadensis* im August 1904, 1905 u. 1908 mit frischem Pflanzenmaterial unter gleichen Bedingungen ausgeführt wurden. In den entsprechenden Jahren ergaben die Verss. Ausbeuten an ätherischem Öl von 0,66, 0,52 und 1%. Ebenso große Schwankungen wie die Ausbeute wies der Gehalt an Estern und freien Alkoholen, den riechenden Konstituenten, auf. Das 1904 dest. Öl enthielt 37,8% Ester (als Acetate des Alkohols C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O ber.) und keine freien Alkohole (C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O). Das 1905 dest. Öl enthielt 13,6% Ester, 8,7% freien Alkohol und das 1908 dest. Öl 22,4% Ester und keinen freien Alkohol. Diese Verschiedenheiten lassen es sehr wahrscheinlich erscheinen, daß die klimatischen Verhältnisse während der Vegetationsperiode einen wesentlichen Einfluß auf die Entw. der Geruchsträger ausüben.

Zu entsprechenden Ergebnissen führten Verss. mit *Mentha citrata*. Im Sept. 1907 lieferte die Dest. von frischem, in voller Blüte stehendem Pflanzenmaterial

0,37% äther. Öl mit 33% Estergehalt (Linaloolacetat) Ein unter gleichen Bedingungen im Sept. 1908 ausgeführter Destillationsvers. ergab dieselbe Menge Öl mit 55% Ester. Gleich charakteristische Verschiedenheiten wurden bei der Dest. von abgeschnittenen und im Sonnenlicht getrockneten Pflanzen festgestellt. Erigeronkraut, das bei der Dest. im frischen Zustande im Aug. 1904 ein Öl mit 35% Ester, ohne freien Alkohol, geliefert hatte, ergab bei der Dest. des getrockneten Krautes bedeutend weniger Öl, das nur halb soviel Ester und 10,98% freien Alkohol enthielt. Es scheint demnach beim Trocknen eine teilweise Zers. der Ester unter B. von freiem Alkohol einzutreten.

Mit *Mentha piperita*, *Mentha citrata* und *Artemisia absinthium* wurden Destillationsverss. vor dem Blühen, während des Blühens und nach dem Blühen ausgeführt. Die entsprechenden Verss. ergaben bei *Mentha piperita* 0,23, 0,20 und 0,12% Ausbeute an ätherischem Öl, das 9,5, 14,5 u. 24% Menthylacetat, sowie 31, 23,6 und 34% freies Menthol enthielt. Bei *Mentha citrata* ergaben die entsprechenden Verss. Ausbeuten von 0,32, 0,37 und 0,22% Öl mit 47,6, 55 u. 52% Linalylacetat, sowie 7,3, 7,3 und 5,5% Linalool. *Artemisia absinthium* lieferte 0,19, 0,18 und 0,10% Öl mit 26, 32,5 und 47,5% Thujylacetat, sowie 14,7, 11,7 und 12% Thujylalkohol.

Aus diesen Verss. folgert Vf., daß die Geruchsträger der angegebenen Öle, die Ester, während der Fruktifikationsperiode der Pflanze nicht in unzweideutiger Weise beeinflußt werden. Doch scheint in allen Fällen während des Wachstums und der Entw. der Pflanzen eine Periode einzutreten, in welcher die B. der Ester und der entsprechenden Alkohole besonders begünstigt ist. Es ist deutlich erkennbar, daß in dem Maße wie die Entw. der Pflanze fortschreitet, auch ein ständiger Aufbau der esterartigen Verbb. eintritt. Dagegen scheint das Verhältnis des Gehaltes an freien Alkoholen zum Gehalt an entsprechenden Estern von den Lebensprozessen der Pflanze nicht in bestimmter Weise beeinflußt zu werden. Die riechenden Konstituenten sind wahrscheinlich einfache Exkretionsprodd., die während des Stoffwechsels der Pflanze gebildet u. von der Pflanze nicht weiter verbraucht werden. Sie haben für die Pflanze keine andere Bedeutung, als daß sie ein Schutzmittel gegen schädliche Insekten darstellen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 1242: bis 1247. Juli. Washington, D. C. Office of Drug Plant, Physiological and Fermentation Investigations, Bureau of Plant Industry, Dep. of Agriculture.) ALEXANDER.

**Helen Chambers** und **S. Russ**, *Die Einwirkung von Radiumstrahlungen auf einige der Hauptbestandteile des normalen Blutes*. Es wurde die Einw. von  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Strahlen auf rote und weiße Blutkörperchen u. auf Opsonin u. Komplement untersucht. Die roten Blutkörperchen wurden unter der Einw. von  $\alpha$ -Strahlen hämolyisiert; dabei wurde Oxyhämoglobin in Methämoglobin umgewandelt. Leukocyten erleiden unter der Einw. von  $\alpha$ -Strahlen ausgeprägte degenerative Veränderungen. Während des Gerinnungsprozesses scheinen sich die Leukocyten aus einem  $\alpha$ -bestrahlten Bezirk fortzubewegen; diese Bewegung dürfte auf Veränderungen in der Oberflächenspannung des bestrahlten Blutserums beruhen. Die spezifischen Eigenschaften des Opsonins und des hämolytischen Komplements gehen bei der Bestrahlung des Serums mit  $\alpha$ -Strahlen verloren. — Mit  $\beta$ - u.  $\gamma$ -Strahlen wurden lediglich negative Resultate erhalten. (Proc. Royal Soc. London, Serie B. 84. 124 bis 136. 20/7. [1/6.\*].) HENLE.

**H. C. Sherman** und **M. D. Schlesinger**, *Studien über Amylase. III. Versuche über Darstellung und Eigenschaften der Pankreasamylase*. Im Anschluß an die früheren Mitteilungen (vgl. KENDALL, SHERMAN, Journ. Americ. Chem. Soc. 32. 1087; C. 1910. II. 1411) beschreiben Vff. ein Verf. zur Darst. von *Pankreasamylase*.

von bedeutend größerer Konzentration und Reinheit, als sie bisher erhalten werden konnte. Das Verf., das auf der Extraktion von trockenem Pankreaspulver mit 50%ig. A., wiederholter Fällung und Reinigung durch Dialyse in 50%ig. A. beruht, liefert Präparate, deren diastatische Kraft bis zu 3480 der neuen Skala beträgt, entsprechend mehr als 5000 der LINTNERSchen Skala oder  $D_{30}^{88} = 500000$  der WOHLGEMUTHSchen Skala. Bei 6 verschiedenen Darst. zeigte die trockene Substanz Wrkgg. von 3310, 3670, 3540, 3570, 3720 und 3320. Diese Übereinstimmung der Werte zeigt, daß die Präparate im wesentlichen gleich sind, und daß das Verf. zu einem ziemlich sicheren Ergebnis führt. Das Prod. zeigt die Zus. und die charakteristischen Rkk. eines der OSBORNESchen Malzdiastase vollkommen entsprechenden Proteins, unterscheidet sich aber von diesem durch die stärkere Aktivität und durch die die Wrkg. bestimmenden Bedingungen. Die von den Vff. dargestellte Pankreasamylase liefert bei der Einw. auf nach LINTNERS Methode dargestellte l. Stärke bei 40° in 20 Minuten das 6000fache ihres Gewichtes Maltose und in 30 Stdn. das 211000fache. Es führte in weniger als 22 Stdn. das 4000000fache seines Gewichtes Stärke in die „Erythroextrinstufe“ und in 48 Stdn. in Prodd. über, die mit Jod keine Rk. gaben. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 1195 bis 1204. Juli. HAVEMEYER Laboratories. Columbia Univ. Lab. of Food Chemistry.)

ALEXANDER.

Franz Frank und Alfred Schittenhelm, *Zur Kenntnis des Eiweißstoffwechsels*. II. Mitteilung. In Fütterungsverss. an 2 Hunden konnten Vff. zunächst ihre früheren Resultate (cf. I. Mitteilung, Ztschr. f. physiol. Ch. 70. 98; C. 1911. I. 407) bestätigen, daß dem arteigenen Protein bei der Verwertung für den Eiweißersatz keine ausschlaggebende Rolle zukommt. Sodann untersuchten sie, wie sich Eiweißstoffe, die zuvor außerhalb des Körpers durch *Fermente abgebaut sind*, als *Eiweißersatz* in quantitativer Hinsicht bewähren. Außer Erepton von den Höchster Farbwerken verfütterten sie Trockenmagermilch, Caseinnatrium, Eieralbumin und Serumalbumin, die mit Pepsinsalzsäure, dann mit Pankreatin u. schließlich mit Erepsin bis zur Biuretfreiheit verdaut waren. Es ergab sich, daß bei gut durchgeführter Verdauung und richtig vorgenommener Trocknung des Präparates das Nahrungsprotein durch die Verdauung außerhalb des Körpers bis zu abiureten Spaltprodd. nichts an seiner Wertigkeit für den Eiweißersatz verliert. — Von den verwendeten Präparaten wurde das Eieralbumin u. das Casein am besten ausgenutzt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 73. 157—75. 10/8. [30/5.] Erlangen. Lab. der med. Klinik.)

KEMPE.

H. Chr. Geelmuynen, *Über das Verhalten der Acetonkörper im intermediären Stoffwechsel*. Vf. suchte die Ansicht, daß die Acetonkörper eine Durchgangsstufe bei der Umwandlung von Fett in Kohlenhydrat darstellen (cf. Ztschr. f. physiol. Ch. 58. 255; C. 1909. I. 868), dadurch zu stützen, daß er einen *Übergang von Acetonkörpern in Kohlenhydrate* nachzuweisen suchte. Es gelang ihm wirklich, an phlorrhizinvergifteten, mit kohlenhydrathaltiger Nahrung gefütterten Kaninchen zu zeigen, daß nach subcutaner Zufuhr von Acetessigsäure oder  $\beta$ -Oxybuttersäure eine Steigerung der im Harn ausgeschiedenen Zuckermenge stattfindet. Eine ungewollene Erklärung hierfür sieht er darin, daß die Acetonkörper zu Kohlenhydrat synthetisiert sind und dadurch zur Steigerung der Zuckerausscheidung beigetragen haben. (Ztschr. f. physiol. Ch. 73. 176—91. 10/8. [10/6.] Christiania. Physiol. Inst. der Univ.)

KEMPE.

S. Weber, *Untersuchungen über die Permeabilität der Gefäßwand*. An Kaninchen wurde der Übertritt von Salzsgg. aus dem Blut in die Gewebe untersucht, indem die Blutbeschaffenheit (Trockensubstanz, Asche, NaCl-Gehalt) vor und nach

der intravenösen Injektion hypertonischer Salzlsg. (pro kg 10 ccm 10<sup>0</sup>/<sub>ig</sub>. NaCl-Lsg. oder einer Mischung aus 10<sup>0</sup>/ <sub>NaCl mit 4,4<sup>0</sup>/ <sub>Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) festgestellt wurde. Mit diesen Befunden wurde der Einfluß verglichen, den eine gleichzeitig in der Salzlsg. enthaltene Theophyllinmenge hat, ferner das Verhalten des unter Uran-, bezw. Arsenikwrkg. stehenden Gefäßsystems nach den gleichen Injektionen und der gleichen Zeitdauer. Bei den Verss. waren die Nieren ausgeschaltet. NaCl u. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> treten im gleichen Mischungsverhältnis, wie die Injektion geschah, in die Gewebe über. *Theophyllin* erhöht die Permeabilität der Gefäßwand und zwar anscheinend in einem den Gesetzen vom osmotischen Ausgleich entgegengesetzten Sinne. Auch *Arsenik* beschleunigt die Auswanderung der injizierten Fl. aus dem Gefäßsystem, und zwar haben wieder die Salze die Blutbahn besonders rasch verlassen. Bei den Urantieren ließ sich eine deutliche Veränderung der Permeabilität der Gefäßwand nicht feststellen. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 65. 389—400. 7/8. Greifswald. Med. Klinik der Univ.) GUGGENHEIM.</sub></sub>

**Aldo Patta und Piero Caccia**, *Über das Tetrajodid der p-Aminophenylarsensäure. p-Aminophenylarsensäuretetrajodid*. HJ, NH<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·AsJ<sub>4</sub> entsteht, wenn völlig trockene p-Aminophenylarsensäure mit so viel Jodwasserstoffsäure (D. 1,7) übergossen wird, daß beim Erwärmen Lsg. eintritt. Es wird bis zum Auftreten von Joddämpfen erhitzt. Die beim Erkalten ausgeschiedene krystalline M. wird über KOH von verunreinigendem Jod größtenteils befreit u. aus h. Eg. umkrystallisiert. Ausbeute 70<sup>0</sup>/<sub>. Orangerote Krystalle. F. 140<sup>0</sup>. In den üblichen Lösungsmitteln mit Ausnahme des Eg. unl. Mit W. zers. sich die Substanz sofort unter Abspaltung sämtlichen Jods. — Die pharmakologische Wrkg. ist ähnlich der früher (vgl. MAMELI, PATA, S. 628) beschriebenen Wrkg. anderer jodierter Atoxylderivate, 0,03—0,04 g bewirken Albuminurie, 0,08 g wirken innert 36—48 Stdn. tödlich. Bemerkenswert ist die stark ätzende und nekrotisierende Wrkg. (Estr. dal Boll. Soc. Med. Chir. di Pavia 1911. Sep. vom Vf. 9 Seiten. [9/6.\*] Pavia. Med.-chem. u. pharm.-chem. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.</sub>

**J. G. Dusser de Barenne**, *Die Wirkung des Strychnins auf das Zentralnervensystem. III. Die streng lokalisierte Vergiftung der dorsalen Rückenmarksmechanismen, ein Beitrag zur Dermatomerie der hinteren Extremität des Hundes*. (Arch. d. Pharmacol. sperim. 12. 129—44. — C. 1911. I. 1146.) GUGGENHEIM.

**A. J. Carlson, A. Woelfel und H. W. Powell**, *Beiträge zur Physiologie der Lymphe*. Teil XVI. *Über die lokale hämodynamische Wirkung von Gewebeeextrakten*. (Forts. von LUCKHARDT, Amer. Journ. Physiol. 25. 345; C. 1910. I. 1368.) Frische Organe vom Hund wurden mit Sand verrieben und mit RINGERScher Lsg. extrahiert; alsdann wurde die relative Depressorwrkg. dieser Extrakte bei intravenöser Injektion bei Hunden unter leichter Ätheranästhesie bestimmt. Die Extrakte aus Organen mit äußerer Sekretion verursachten im allgemeinen eine wesentlich stärkere Herabsetzung des Blutdrucks als die Extrakte aus Organen ohne äußere Sekretion; indes macht Nervengewebe eine Ausnahme von dieser Regel. Verss. mit Extrakten aus untätigen und aus ermüdeten Speicheldrüsen lehren, daß die Depressorwrkg. der Extrakte mit zunehmender Ermüdung oder Erschöpfung des betreffenden Organs abnimmt. — Die blutdruckerniedrigenden Substanzen sind relativ wärmebeständig und scheinen in Spuren in die äußere Sekretion überzugehen. (Amer. Journ. Physiol. 28. 176—89. 1/6. Chicago. Physiol. Univ.-Lab.) HENLE.

**Poppe und Polenske**, *Erzeugt die Verfütterung von Spießglanz bei Gänsen Fettleber? Verfahren zum chemischen Nachweis von Antimon und Arsen in Gänse-*

lebern. Von PORPE wurde festgestellt, daß dem Spießglanz (Antimon) eine spezifische Wrkg. auf das Gewicht und die Beschaffenheit der Lebern der Gänse nicht zukommt; das Stopfen allein reicht aus, um bei ihnen eine gewisse Lebervergrößerung und Fettleberbildung zu erzeugen. — Über die analytischen Verss. berichtet POLENSKE. Die Zerstörung der Lebern geschah mittels konz.  $H_2SO_4$  u. rauchender  $HNO_3$ , Füllen der abgedampften, nahezu neutralisierten Fl. mit  $H_2S$ . Der Nd. enthielt außer  $As_2S_3$ ,  $Sb_2S_3$  auch  $CuS$ ; Trennung der beiden ersteren vom letzteren durch Natriumsulfidlösung und des  $As_2S_3$  vom  $Sb_2S_3$  nach dem Verfahren von NEHER (Ztschr. f. anal. Ch. 32. 45; C. 93. I. 319) mittels rauchender  $HCl$  und  $H_2S$ , wobei das  $Sb$  gel. bleibt. In dem Rückstande wird das  $As$  nach POLENSKE (Arbb. Kais. Gesundheits.-Amt 5. 357; C. 89. II. 58) bestimmt. Das vom  $As$ -Nd. gewonnene Filtrat wird mit  $NH_3$  fast neutralisiert, mit  $W$ . verd. und mit  $H_2S$  gesättigt; das so gewonnene  $Sb_2S_3$  wird auf einem gewogenen Asbestfilter im Gooch-tiegel im  $CO_2$ -Strome bei  $220-230^\circ$  bis zur Gewichtskonstanz erhitzt u. als  $Sb_2S_3$  gewogen. In den Lebern der mit  $Sb$ - und  $As$ -haltigen Futter gemästeten Gänse hatte nur eine geringe Menge dieser Elemente Aufnahme gefunden; die Aufnahmefähigkeit der Gänselebern für  $Sb$  u.  $As$  ist sehr verschieden und ganz individuell, sie steht in keinem Zusammenhange mit den verfütterten Spießglanz mengen. (Arbb. Kais. Gesundheits.-Amt 38. 155—61. August.) PROSKAUER.

## Gärungschemie und Bakteriologie.

**Schmatolla, Fermentin, ein Hefepräparat.** Das Fermentin unterscheidet sich vom Zymin nur durch einen beträchtlichen Gehalt an Benzoecharz, der ihm durch Ätheralkohol entzogen werden kann. Es wird durch einfaches Trocknen aus gewöhnlicher Hefe gewonnen. Man erhält dasselbe Präparat, wenn man 100 Teile Preßhefe mit 5 Tln. Benzoetinktur vermischt und das Ganze zunächst unterhalb  $55^\circ$ , zum Schluß bei  $80^\circ$  austrocknet. Die Ausbeute beträgt etwa 28 Teile. An Stelle feuchter Preßhefe kann man auch ein fertiges, trockenes Dauerpräparat, z. B. Levurinoase, nehmen, wobei man 29 Teile desselben mit 5 Tln. Benzoetinktur befeuchtet und abtrocknet. (Pharmaz. Ztg. 56. 642. 12/8.) DÜSTERBEHN.

**E. Gildemeister, Wirkung des Antiformins auf Bakterien, Toxine verschiedener Herkunft, rote Blutkörperchen und Scrumweiß.** Vf. prüfte sowohl das Antiformin, als auch die Wrkg. des der angewendeten Antiforminmenge entsprechenden Quantums *Eau de Javelle*, bezw. *Natronlauge*. Bei beiden Mitteln treten in den stärkeren Konzentrationen die Unterschiede in der Widerstandsfähigkeit der einzelnen Bakterienarten nicht so deutlich in die Erscheinung, wie in den schwächeren. Vibrionen sind am wenigsten resistent, Diphtherie-, Coli-, *Prodigosus*bazillen, sowie *Meningococcus* und *Micrococcus melitensis* erweisen sich gegen die auflösende Wrkg. des Antiformins länger resistent, als die Bacillen der Typhus- und Paratyphusgruppe, als Staphylo- und Streptokokken. Die mit Milzbrand ausgeführten Verss. betrafen einen Stamm, der sich besonders widerstandsfähig gegen Antiformin erwies; Tuberkelbacillen wurden von keinem der beiden Mittel aufgelöst. Das *Eau de Javelle* bringt Bakterien mit viel geringerer Energie zur Auflösung als das Antiformin, die 1%ig. *Eau de Javelle*ig. ist nicht einmal in stande, Vibrionen aufzulösen, obgleich sie bei der angewandten Konzentration fast einen doppelten hohen Gehalt an Natrium hypochlorosum besaß, als die Antiforminmischung.

Das Antiformin und seine Komponenten besitzen ausgesprochene hämolytische Eigenschaften, und zwar hämolytisiert das Antiformin am stärksten. 1 ccm einer 5%ig. Hammelblutkörperchenaufschwemmung wird durch 1 ccm einer 0,1%ig. Anti-

forminlg. komplett gel. Das Eau de Javelle übt erst in 5%ig. Lsg. und die n. Natronlauge in 1%ig. Lsg. diese Wrkg. aus. Soweit Hämolyse reicht, ist auch eine Veränderung des Blutfarbstoffes zu beobachten, die beim Antiformin am intensivsten ist. Die hämolytische Wrkg. des Antiformins auf die roten Blutkörperchen verschiedener Tierarten ist anscheinend nicht von gleicher Stärke. Zusatz von Meerschweinchenserum zu Lsgg. des Antiformins und seiner Komponenten setzt die hämolytische Wrkg. herab und zwar derart, daß Antiformin nur in 10-facher, Eau de Javelle in 5-facher und n. Natronlauge in doppelter Konzentration komplett hämolysiert. Das Antiformin wird demnach durch den Serumzusatz erheblich mehr als das Eau de Javelle und n. Natronlauge in seiner hämolytischen Fähigkeit beeinträchtigt. Zur Zerstörung von Meerschweinchenkomplement genügen sehr schwache Antiforminlsgg., sowie nur wenig stärkere Lsgg. der n. Natronablauge, dagegen sind erheblich stärkere Eau de Javellelsgg. dazu erforderlich. — Serumeiweiß wird durch Antiformin sehr bald so verändert, daß es durch die Präzipitation nicht mehr nachweisbar ist. Der Nachweis eines solchen mit Antiformin behandelten Serumeiweißes mittels der Anaphylaxie ist erschwert und unsicher. Die Wrkg. der Natronlauge auf Serumeiweiß geht langsamer vor sich, als die des Antiformins, ist aber ebenfalls deutlich ausgesprochen. Das Eau de Javelle erleidet anscheinend bald nach Mischung mit Serumeiweiß selbst derartige chemische Veränderungen, daß es das Eiweiß nur noch in geringem Grade zu verändern vermag. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 38. 162—86. August.)

PROSKAUER.

## Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Einecker, *Über einige neuere Desinfektionsmittel (Phenostal, Morbicide KT und Husinol)*. Zu den Verss. kamen als Testobjekte zur Verwendung: Staphylococcus pyogenes aureus, Bact. typhi, coli, Bac. supestifer, Milzbrandsporen. Das Phenostal, nach HÄILER (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 33. 500; C. 1910. I. 1039) wasserfreie Oxalsäure mit 2 Mol. Krystallphenol, F. zeigte in Tablettenform hinsichtlich seiner Desinfektionskraft gegenüber Staphylokokken eine stärkere Wrkg. als das technische Phenostalpräparat. Bei Verwendung der Plattenmethode sind im allgemeinen die Unterschiede zwischen der Wrkg. gleichprozentiger Phenostal-tablettenlsgg. und Carbonsäurelsg., namentlich bei höheren Konzentrationen, nicht sehr groß; dagegen macht sich ein stärkerer Unterschied bei den 1%ig. Lsgg. bemerkbar. Gegenüber Typhus- u. Schweinepestbacillen sind 2- u. 1%ige Phenostal-lsgg. wesentlich wirksamer, als 2- u. 1%ige Phenollsgg. Bei den Verss. mit Bakterienaufschwemmungen war ein Unterschied in der Wrkg. von Phenostal und Phenol in 5- und 3%ig. Lsg. nicht festzustellen, dagegen eine wesentlich bessere Wrkg. der 1%ig. Phenostallsg. im Vergleich zu der 1%ig. Phenollsg. Milzbrandsporen (Resistenz von 4 Min. im OHLMÜLLERschen Dampfapp.) wurden durch eine 5%ige Lsg. von Phenostaltabletten nach 8 Stdn., durch eine 5%ige Phenollsg. aber erst nach 48 Stdn. getötet.

Morbicide KT besteht nach den Angaben der Firma SCHÜLKE & MAYR in Hamburg aus einer 37% Rohkresol u. 11% Formaldehyd enthaltenden Harzseifenlsg. Über Wrkg. dieses Präparates liegen noch keine Angaben vor. Gegenüber dem Staphyloc. pyog. aureus erwiesen sich seine 3- und 5%ig. Lsgg. als wirksamer wie gleich starke Lsgg. von Lysoform und Phenol; dagegen standen sie hinter gleich starken Lsgg. der Kresolseifenlsgg. des D. Arzneibuches IV und der 40%ig. Formaldehydlsg. zurück. Auch bei diesen Verss. tritt die verhältnismäßig große Widerstandsfähigkeit der Staphylokokken gegenüber Formaldehyd hervor. Gegen Bact. coli erwiesen sich 1- und 3%ig. Lsgg. des 40%ig. Formalins gleichfalls



wirksamer als 1- und 3%ig. Morbicidlsgg., während diese den gleich starken Verdünnungen von Lysol und Kresolseifenlsg. überlegen waren. An Seidenfäden angetrocknete Milzbrandsporen von einer Dampfesistenz von 4 Minuten wurden in einer 10%ig. Lsg. Morbicid KT in 4 Stdn., in 5%ig. Lsg. in 6 Stdn. getötet. 5%ig. Phenollsg. wirkte nicht in 24 Stdn. abtötend. Milzbrandsporen von höherer Resistenz (6 Minuten) gegen Dampf waren auch gegen Morbicid KT widerstandsfähiger. — Aus 3%iger, mit Leitungswasser hergestellter Lsg. des Präparates Morbicid KT schied sich bei mehrtägigem Stehen eine klebrige, harzartige M. ab, die fest am Boden des Gefäßes haftete. Ein weiterer Nachteil des Präparates neben der Unbeständigkeit seiner Verdünnung ist seine Klebrigkeit, die eine bequeme und rasche Dosierung verhindert. Zur Händedesinfektion ist das Morbicid KT wegen des den Händen haftenbleibenden Teerölgerruches nicht verwendbar. Seine Giftigkeit ist eine geringe.

Husinol, von B. BRAUN in Melsungen in den Handel gebracht, ist ein festes Kresolseifenpräparat, das schon von früher unter dem Namen *Euman* (Pharmaz. Ztg. 52. 935; C. 1908. I. 977) bekannt ist. Es besteht nach den von anderer Seite angestellten Unterss. aus Kresol, stearinsäurem Natrium und freiem Alkali und wird in braunen Tabletten zu 1 g und in Rollen zu 5 g geliefert. 1 g Tablette soll nach Angabe des Herstellers 0,5 g Kresol enthalten. Das Präparat ist in w. W. l., die Lsg. riecht stark nach Kresol, ist warm nicht ganz klar und trübt sich bei der Abkühlung völlig. Das Husinol steht nach den mit der Plattenmethode angestellten Verss. in der Wrkg. gegenüber Staphylokokken und dem Erreger der Hühnercholera hinter der Kresolseifenlsg. des D. Arzneibuches IV zurück, übertrifft aber gleichprozentige Lsgg. von Phenol in der Wrkg. auf *Bact. coli* und den *Bac. suipestifer*, während es gegenüber dem *Typhusbacillus* gleich wirksam ist wie Phenol. Milzbrandsporen an Seidenfäden werden durch 0,5%ig. Lsgg. nicht in 3 Tagen, durch 10%ige nicht in 24 Stdn. getötet. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 38. 139—48. August 1911. [März 1910].) PROSKAUER.

Über die Wirkung von Desinfektionsmitteln in gefüllten Abortgruben und die Dauer der Lebensfähigkeit von *Typhusbacillen* in Abortgruben. Es werden die Beobachtungen der Leiter der Typhusuntersuchungsstationen in Idar, Metz und Trier mitgeteilt; diese Untersuchungen sind nach einem bestimmten Plane in einer den praktischen Verhältnissen möglichst entsprechenden Weise durchgeführt worden. In erster Linie sollte dabei die Verwendbarkeit des Kalks für die Grubeninfektion erprobt werden, und zwar sollte von jeder Station hauptsächlich Kalk, der in der betreffenden Gegend vorkommt, benutzt werden. Doch war den Stationen freigestellt, auch andere Desinfektionsmittel, wie Chlorkalk und Saprol, zu den Verss. heranzuziehen. Schließlich sollten die Verss. auch darüber Aufschluß geben, ob sich eine wirksame Desinfektion des Grubeninhaltes nur bei einiger Vermischung der Fäkalien mit dem Desinfektionsmittel durch Umrühren erreichen läßt, oder ob nicht auch einfaches Aufgießen der benutzten Desinfektionsstoffe in bestimmten Konzentrationen auf die Oberfläche des Grubeninhaltes genügt, um eine ausreichende Wirkung zu erzielen. Nachstehende Arbeiten enthalten die Ergebnisse dieser Versuche.

Nach Neumann u. Mosebäch (Idar) konnte man die Lebensfähigkeit von *Typhusbacillen* bis zu 39 Tagen (Abbruch des Verss.) nachweisen, bei starker Kälte sogar bis zum 69. Tage. Die Persistenz der Typhuserreger kann man wohl auf die Kälte zurückführen, die ein Überwuchern der Saprophyten hinderte, ohne die *Typhusbacillen* zu schädigen. — Beim Vermischen von Kalkmilch mit dem Grubeninhalte im Verhältnisse von 1 : 4 waren noch nach 6 Tagen vereinzelte Typhuskeime in der Tiefe nachweisbar. Erst ein Kalkmilchzusatz von  $\frac{1}{3}$  des Grubeninhaltes würde

zur Desinfektion genügen. Kalkmilch auf die Oberfläche des Grubeninhaltes aufgegossen, tötete bei Zusatz von  $\frac{1}{4}$  Kalkmilch Typhusbacillen erst in 2 Tagen ab; bei Zusatz von  $\frac{1}{3}$  waren bereits nach 6 Stdn. keine Typhusbacillen mehr nachweisbar. Der Kalk hatte dabei auch bereits in der Tiefe gewirkt. Ein  $1\%$ ig. Sapol-zusatz, wie ihn die Firma NOERDLINGER in Flörsheim für genügend hält, reicht bei einfacher Überschiebung nicht zur Abtötung von Typhusbacillen aus; selbst die doppelte Menge vermochte die Krankheitserreger in der Tiefe nicht zu vernichten, erst nach kräftigem Vermischen des Saprols mit dem Inhalte wurden dieselben vernichtet, und zwar auch erst nach 5 Tagen. Wurde das Sapol gleich mit dem Grubeninhalte verrührt, so war bei einem  $2\%$ ig. Zusatze schon nach 6 Stdn. die Abtötung der Typhuskeime erfolgt. Die Desinfektion mit Sapol ist für die Praxis wenig zu empfehlen u. stellt sich wesentlich teurer, als die mit Kalk. Antiformin-zusatz ( $15\%$  des Grubeninhaltes) nach Ansäuern des Inhaltes tötet die Typhusbacillen darin schnell ab. Wegen der beträchtlichen Kosten kann aber Antiformin praktisch nicht in Betracht kommen.

Symanski (Metz) fand die Lebensdauer der Typhus- und Colibacillen in gefüllten Abortgruben trotz reichlicher Einsaat zu 32 Tagen, nur in je einem Falle zu 46 Tagen u. 25 Tagen. Vf. hat mit Kalkmilch ziemlich abweichende Resultate zuweilen ungünstiger Art erhalten. Hieran schien die Beschaffenheit der Kalkmilch schuld zu sein. Bei anderen Kalksorten waren die Resultate viel günstigere. Sehr mangelhaft war die Desinfektion beim Aufschütten frisch bereiteten Kalkpulvers auf die Oberfläche des Kübelinhaltes in einem Verhältnisse von 1 Teil CaO : 10 Kübelinhalt. Zu ungünstigen Resultaten führten die Verss. mit Sapol. Man kann bei Anwendung von 1 Tl. Kalkmilch auf 3 Tle. Grubeninhalt auch durch einfaches Aufgießen auf die Oberfläche des Grubeninhaltes in manchen, aber nicht in allen Fällen schon innerhalb 24 Stdn. eine genügende Desinfektion erzielen.

Oskar Fischer (Trier) ermittelte in einem Vers. die Lebensdauer von Typhusbacillen in alten Fäkalien bis zum 43. Tage nach ihrer Einsaat. — Die Kalkmilch hat sich als ein durchaus brauchbares, dem Sapol und Chlorkalk überlegenes Desinfektionsmittel erwiesen. Innige Vermengung der Kalkmilch mit den Fäkalien hat eine ungleich schnellere Wrkg. zur Folge als bloßes Aufgießen. Bei gutem Vermischen durch Umrühren genügt es, den 4. Tl. des Grubeninhaltes an Kalkmilch zuzusetzen. In flüssiger Jauche sind dann die Typhusbacillen nach 10 Min., in stark breiigem Material nach 2 Stunden abgetötet. In dünnflüssiger Jauche empfiehlt es sich, an Stelle von Kalkmilch gelöschten Kalk zuzusetzen, Kalkmilch ist aber auch hier vorzuziehen. Chlorkalkmilch hat im Verhältnis von 1 : 4 Tln. Grubeninhalt in 24 Stdn. weder Typhus, noch Coli abgetötet. Sapol im Verhältnis von 1 : 100 Grubeninhalt hatte bei dünnflüssigem Material nach 3 Tagen, bei stark breiigem nach  $5\frac{1}{2}$  Tagen noch nicht alle Typhuskeime vernichtet.

Aus den von den 3 Untersuchungsstationen angestellten Verss. geht hervor, daß Kalkmilch, aus frisch gebranntem Kalk hergestellt, im Vergleich zu Chlorkalkmilch und Sapol das beste und billigste Desinfektionsmittel für gefüllte Abortgruben ist. Der 4. Teil des Grubeninhaltes an Kalkmilch reicht bei gutem Vermischen auch in dickbreiigen Fäkalien aus, um Typhus- und Colibakterien nach 2, bzw. 3 Stdn. abzutöten. Bei bloßem Aufgießen ist mindestens eine Konzentration von 1 : 3 anzuwenden. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 38. 187—204. Aug.) PROSK.

L. A. Rogers, *Gegorene Milch*. Ein zusammenfassendes Referat über die verschiedenen Arten gegorener Milch, ihren Nährwert und therapeutische Wrkg. mit besonderer Berücksichtigung von Buttermilch, Kefir, Kumiß und Yoghurt. Die betreffenden Gärungserreger werden beschrieben. Aus den beigegebenen Tabellen ergeben sich folgende Werte für die Zus. der Nährpräparate.

	Wasser %	Asche %	Alkohol %	Milchsäure %	Fett %	Milchzucker %	Peptone %	Casein %	Eiweiß %
Buttermilch . . .	—	0,7	—	—	0,5	5,3	—	2,4	0,6
Kefir, 2 Tage alt	—	0,641	0,230	0,665	3,619	3,700	0,071	2,570	0,425
„ 4 „ „	—	0,624	0,810	0,832	3,630	2,238	0,089	2,586	0,405
„ 6 „ „	—	0,630	1,100	0,900	3,626	1,670	0,120	2,564	0,390
Kümiß, 1 Tag alt	91,43	0,35	2,67	0,77	1,16	1,63	0,98	0,77	0,25
„ 8 Tage „	92,12	0,35	2,93	1,08	1,12	0,50	0,76	0,85	0,27
„ 22 „ „	92,07	0,35	2,98	1,27	1,30	0,23	0,77	0,83	0,24

(Report of the Bureau of Animal Industrie 1909. 133—61. Washington, U. S. Department of Agriculture.) GRIMME.

H. B. Campbell, *Tuberkelbacillen in der Marktmilch von Philadelphia*. Eine Zusammenstellung der Analysenzahlen von gewöhnlicher Marktmilch, pasteurisierter Milch u. angeblich pasteurisierter Milch. Die erhaltenen Werte sind in zahlreichen Tabellen zusammengestellt. Hervorzuheben ist, daß 13,8% der Marktmilch und je 8,3% der beiden anderen Milchsorten Tuberkelbacillen enthielten. (Report of the Bureau of Animal Industrie 1909. 162—177. Washington. U. S. Department of Agriculture.) GRIMME.

John R. Mohler, Henry J. Washburn und Lore A. Rogers, *Lebensfähigkeit von Tuberkelbacillen in Butter und Käse*. Auf Grund ihrer umfassenden Untersuchungen kommen Vf. zu dem Ergebnis, daß ein 20 Min. langes Erwärmen der zur Butter- und Käsebereitung dienenden Milch auf 60° oder schnelles Erhitzen auf 80° genügt, um etwa vorhandene Tuberkelbacillen abzutöten. Das Abtöten in der Butter und im Käse selbst ist ohne Schaden für die Haltbarkeit derselben unmöglich. (Report of the Bureau of Animal Industrie 1909. 179—85. 187—91. Washington. U. S. Department of Agriculture.) GRIMME.

H. Thoms und Franz Müller, *Über das zur Bereitung der Margarine „Backa“ verwendete giftige „Cardamom“ (Maratti-)fett*. I. H. Thoms, Abstammung und Verhalten des Marattifettes. Die Konstanten wurden gefunden zu:

	Marattifett	
	roh	raffiniert
F. . . . .	22°	26°
$[\alpha]_D$ . . . . .	+50,61° bei 60°	+40,97° bei 60°
VZ. . . . .	—	212
Jodzahl . . . . .	94,80	—

Sie stimmen genau mit den für Chaulmugrafett bekannten Konstanten überein. Dies Fett stammt nach POWER (vgl. POWER und BARROWCLIFF, Proceedings Chem. Soc. 21. 176; Journ. Chem. Soc. London 87. 896; C. 1905. II. 339) von *Hydnocarpus Kurzii* Warburg (Synonym: *Taraktogenos Kurzii* King). Vf. hat aus Samen dieser Pflanze das Öl dargestellt und gefunden für F. 22—24°,  $[\alpha]_D = +55,15^\circ$ . Die Identität dieses Fettes mit dem Marattifett konnte mit Sicherheit erwiesen werden, als aus letzterem auch *Chaulmugrasäure*,  $C_{18}H_{32}O_2$ ,

(F. 68,5—69,5°), und in geringerer Menge *Hydnocarpussäure*,  $C_{16}H_{28}O_2$  (F. 60°), gewonnen wurde, welche SS. BARROWCLIFF und POWER (Proceedings Chem. Soc. 23. 70; Journ. Chem. Soc. London 91. 557; C. 1907. II. 71) auch in den Fetten aus *Hydnocarpus Kurzii* Warburg, sowie *H. Wightiana* Blume und *H. anthelmintica* Pierre gefunden haben. Die Fette aus den 3 Pflanzen haben nach POWER in der Tat hinsichtlich ihrer physikalischen Eigenschaften wie ihrer chemischen Zus. große Ähnlichkeit miteinander. Nach den Unterss. des Vf. ist somit anzunehmen, daß das zur Herst. der Altonaer Margarinearten „Backa“ usw. verwendete Fett von indischen *Hydnocarpus*arten abstammt, wahrscheinlich der verbreitetsten derselben, nämlich von *Hydnocarpus Kurzii* Warburg. Der Auffassung GRIMMES (S. 368) vermag Vf. nicht beizutreten (vgl. auch COLLIN, Ann. des Falsificatifs 4. 67; C. 1911. I. 1312 u. PLÜCKER, Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 21. 257; C. 1911. I. 1312).

II. Franz Müller. Tierexperimentelle Prüfung des Marattifettes u. der daraus gewonnenen Fettsäuren. Das Ergebnis der Verss. ist, daß das Marattifett stark brechenerregend wirkt, und daß diese Wrkg. bedingt ist durch den Gehalt des Fettes an stark toxisch wirkenden ungesättigten SS., bezüglich deren Estern. Diese SS. und ihre Na-Salze sind stark reizende Stoffe und wirken auf reflektorischem Wege als Brechmittel, sofern überhaupt etwas von ihnen in Lsg. geht.

III. H. Thoms und F. Müller. Allgemeine Schlußfolgerungen. Es ist notwendig, daß in der Nahrungsmittelindustrie neu zur Verwendung gelangende Stoffe, bevor sie in den Vertrieb gelangen, durch Fütterungsverss. an größeren Tieren auf etwaige Schädigungen hin geprüft werden; werden solche durch die Tierverss. nicht angezeigt, so ist, nach Ansicht der Vff., der betreffende Fabrikant verpflichtet, die Substanz in der praktisch in Betracht kommenden Höchstmenge zunächst noch einzelnen Versuchspersonen mit der Nahrung zu verabreichen und erst dann, wenn auch hierbei Schädigungen ausbleiben, berechtigt, das Prod. dem Publikum zugänglich zu machen. Auf Grund von Geruch oder Geschmack, physikalischer oder chemischer Konstanten kann die Brauchbarkeit oder Verwerfung eines Fettes als Nahrungsmittel nicht allein entschieden werden, wenn auch im vorliegenden Falle die hohe Jodzahl und das hohe optische Drehungsvermögen bereits vor der Verwendung des Marattifettes zu Speisezwecken hätten warnen können. (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 22. 226—36. 15/8. [14/7.] Berlin. Pharmaz. Inst. d. Univ., sowie Tierphysiolog. Inst. d. Landwirtsch. Hochschule. [Vorstand: ZUNTZ.] RÜHLE.

James A. Emery, *Gebrauch von metallenen Behältern für Fette und Öle zu Speisezwecken*. Vf. hat Verss. angestellt zur Klärung der Frage, ob Fette und Öle ohne Nachteil in metallenen Gefäßen aufbewahrt werden können, und hat dabei festgestellt, daß unter dem Einfluß des Luftsauerstoffs durch etwaige freie Fettsäuren Metalle gelöst werden, und zwar um so schneller, je mehr freie S. vorhanden ist. Längeres Aufbewahren der Fette in solchen Gefäßen kann also beim Genuß Schaden verursachen. (Report of the Animal Industrie 1909. 265—82. Washington. U. S. Department of Agriculture.) GRIMME.

Arthur W. Dox, *Die Zusammensetzung des echten Roquefortkäses*. 8 Proben echte, französische Roquefortkäse, jede Probe von einem anderen Hersteller stammend, ergaben für (°/o):

	Wasser	Fett	Protein [N × 6,37]	Asche	NaCl
Höchstgehalt . . . . .	40,10	33,53	23,25	6,81	4,50
Mindestgehalt . . . . .	37,49	31,50	19,94	5,48	3,64
im Mittel . . . . .	38,61	32,24	21,62	6,19	4,18
Gorgonzola . . . . .	39,42	33,43	22,33	3,41	1,57
Stilton . . . . .	32,28	37,14	27,95	2,19	0,59

Im Vergleich mit anderen gleichartigen Käsearten (mit grünem Schimmel, wie Roquefort) fällt der hohe NaCl-Gehalt des Roquefort auf (vgl. Vf., Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 423; C. 1911. I. 1149, u. ТЮМ, S. 780). (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 22. 239—42. 15/8. [15/4.] STORRS Agricultural Experiment Station.)

RÜHLE.

J. Tillmans, *Über den Salpetersäuregehalt von naturreinen Weinen*. Vf. hat sein für Milch ausgearbeitetes Verf. zur colorimetrischen Best. kleiner Mengen HNO<sub>3</sub> (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 20. 676; C. 1911. I. 347) auf deutsche Weine angewendet. Zu dem Zwecke werden 10 ccm Wein mit 0,2 ccm gesättigter NaCl-Lsg. und einem kleinen Löffel grober Tierkohle, die bis zum Verschwinden der HNO<sub>3</sub>-Rk. ausgekocht wurde, versetzt, fast zur Trockene verdampft, mit 1 ccm Eg. u. mit W. auf 10 ccm aufgefüllt, in ein Röhrchen übergeführt u. von der Tierkohle durch Absitzenlassen befreit. Letzteres erfolgte ziemlich schnell, u. es konnte Filtrieren durch Papierfilter vermieden werden. Die Rk. war bei fast allen Weinen mehr oder weniger stark positiv; sie entstand schneller als in wss. Fl., die blaue Färbung schlug aber meist schon nach  $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$  Stunde, oft schon früher, in eine Mißfarbe um. Dies ist offenbar auf Ggw. von störend wirkenden Stoffen zurückzuführen. Es gelingt indes, durch starkes (5—20-faches) Verdünnen des mit Tierkohle abgedampften und auf das ursprüngliche Volumen mit W. wieder aufgefüllten Weines diese störende Einw. zu beseitigen. Es hat sich als zweckmäßig herausgestellt, die erhaltenen Farbentöne mit den wss. Vergleichs- lsgg. schon nach  $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$  Stde. zu vergleichen, da auch bei diesen Verdünnungen bisweilen schon nach 1 Stde. die Farbe anfing, umzuschlagen. Die meisten der von dem Vf. untersuchten 32 naturreinen deutschen Weine enthielten Nitrate (bis 18,75 mg N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in 1 l), so daß die Annahme, nach der Naturweine keine oder nur Spuren Salpetersäure enthalten, unrichtig ist, und die Best. und noch mehr der qualitative Nachweis der HNO<sub>3</sub> im Weine ohne Wert für die Ermittlung eines Wasserzusatzes ist. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 22. 201—7. 15/8. [12/4.] Frankfurt a/M. Chem.-hyg. Abt. d. Städt. Hyg. Inst. [Direktor: NEISSER.]

RÜHLE.

P. C. Mestre, *Die schweflige Säure im Weißwein*. Der Vf. hat 103 Proben von Weißwein der Jahrgänge 1893—1909 aus der Gironde, sowie 34 Proben von Wein des Handels ohne Jahreszahl untersucht. Bei der Best. der freien schwefligen S., sowie der schwefligen S. nach RIPPER wurde eine Korrektion eingeführt, nämlich bei Weißwein aus Trauben aus dem Südosten Frankreichs wurden 14 mg SO<sub>2</sub> pro l abgezogen als SO<sub>2</sub>, welches dem Jod entspricht, das von dem den Wein liefernden Most absorbiert wird. Aus den Unterss. werden folgende Schlüsse gezogen: Die Grenzen, innerhalb deren der Gehalt an SO<sub>2</sub> schwankt, sind sehr weit. Sie sind für Gesamt-SO<sub>2</sub> Maximum 535 mg pro l, Minimum 23 mg; für freies SO<sub>2</sub> 160, bezw. 11,50. Der Wein mit dem Maximum an Gesamt-SO<sub>2</sub> (aus dem Jahre 1907 stammend) hatte 69 mg freies SO<sub>2</sub>; der Wein mit dem Maximum an freier schwefliger S. (ebenfalls 1907) hatte 348 mg Gesamt-SO<sub>2</sub>. Beide Weine waren direkt vom Produzenten genommen. Weine ohne Jahreszahl erwiesen sich nicht mehr u. nicht

weniger geschwefelt als Weine mit Jahreszahl, welche direkt vom Produzenten bezogen waren. — Für dieselbe Klasse von Weinen besteht keine Beziehung zwischen der Menge der gebundenen und der Gesamt-SO<sub>2</sub> und zwischen diesen beiden und der freien schwefligen S. ebenfalls nicht. Der höchste Prozentsatz an SO<sub>2</sub> wird nicht notwendigerweise bei den süßesten, würzigsten Weinen gefunden (Sauternes und rechtes Ufer der Garonne); überdies scheint bei nicht würzigen Weinen die schweflige S. leichter aus dem freien in den gebundenen Zustand überzugehen, als bei süßen, würzigen. Das höchste Verhältnis von SO<sub>2</sub> zum Gramm reduzierenden Zucker (SO<sub>2</sub>/P) besteht nicht bei den zuckerreichsten Weinen. — In 88% der Bestst. ergab das Verf. nach RIPPER kleinere Zahlen für die Gesamt-SO<sub>2</sub> als das Verf. von HAAS; die genaueste Methode zur Feststellung der Gesamt-SO<sub>2</sub> ist das Verf. von HAAS. — Der Wert der Beziehung P/α scheint als Kriterium für die Natur und Herkunft des Weines gelten zu können. — Die Verteilung des Schwefels in den gewöhnlichen Schwefelfäden ist außerordentlich ungleich; deshalb ist es für den Praktiker unmöglich, mit Hilfe dieser Schwefelfäden eine gut dosierte Menge SO<sub>2</sub> anzuwenden, was zur Unregelmäßigkeit im Gehalt des Weines an SO<sub>2</sub> beiträgt. — Zu berücksichtigen ist, daß sich bei der Verbrennung des Schwefels neben SO<sub>2</sub> eine oft sehr beträchtliche Menge Schwefelsäure bildet. — Die Umwandlung und Verteilung der schwefligen S. in den Mosten und Weinen verläuft in durchaus verschiedener, unregelmäßiger und ungewisser Weise.

Für die Neuregelung im Gesetze empfiehlt danach der Vf., daß die allein zu berücksichtigende Form die freie SO<sub>2</sub> und daß die erlaubte Menge 100 mg im l mit einer darüber hinausgehenden Toleranz von 10% sein soll. Die gebundene SO<sub>2</sub> sei als für die Gesundheit unschädlich nicht zu berücksichtigen. (Ann. des Falsifications 3. 266—76. Mai. 338—44. Juni. Bordeaux.) BLOCH.

**R. Reich, Reife und unreife Bananen.** Es ist zu unterscheiden zwischen Gemüse- und Obstbananen, erstere enthalten sowohl im unreifen als auch reifen Zustande neben großen Mengen Stärke nur wenig Zucker, bei letzteren geht während des Reifens fast die gesamte Stärke in Zucker über. Bananemehl wird sowohl aus der Gemüsebanane als auch aus der unreifen Obstbanane hergestellt. Die meisten Kulturbananen gehören zur Gattung *Musa paradisiaca*, es liefern aber noch wenigstens 20 weitere MUSAARTEN eßbare Bananen. Vf. hat hauptsächlich ihm aus Surinam zugegangene reife, getrocknete Bananenfrüchte u. -mehle untersucht. (Getrocknete Früchte sind geschält.) Die Untersuchungsverf. sind im wesentlichen dieselben wie für Obst u. Marmeladen. Da die Bananen indes auch im reifen Zustande noch mehr oder weniger Stärke enthalten, so war nur eine Extraktion auf kaltem Wege möglich. Zur Best. des Extraktes diente eine 5 gewichts-%ige Lsg. Es wurde die abgewogene Probe mit wenig W. gut verrieben (die getrockneten Früchte sind frei von Schalen), das Gemisch in einen tarierten Kolben gespült u. mit W. auf das bestimmte Gewicht ergänzt; die zuvor ermittelte Menge der unl. Bestandteile wurde hierbei berücksichtigt. Zur Bestimmung des Extraktes wurden 20 g dieser Lsg. wie bei Wein üblich behandelt. Der Gehalt an Feuchtigkeit wurde aus der Differenz 100— (Wasserlösliches + Wasserunlösliches) ermittelt. In der Lsg. wurde ferner bestimmt der Zuckergehalt vor und nach der Inversion und der Säuregehalt (als Citronensäure berechnet). Die Rohfaser wurde nach dem Weenderverf., der N nach KJELDAHL bestimmt. Die Best. der Mineralstoffe muß sorgfältig durch wiederholtes Auslaugen mit W. geschehen, da die Bananen reich an Alkalialzen sind. Die Best. des Stärkegehaltes geschah im unl. Rückstande nach Entfernung des Zuckers nach dem Diastaseverf. Der Wassergehalt der Bananenschnitzel und -mehle wurde durch Vor-

trocknen bei 45° u. 4-stdg. Trocknen bei 120°, der Fettgehalt durch Erschöpfen mit Ä. ermittelt. — I. Getrocknete Obstbananen aus Surinam. Bei 3 Sorten reifer, getrockneter Obstbananen erwies sich Zucker, u. zwar überwiegend Invertzucker als Hauptbestandteil, Saccharose war nur wenig vorhanden; es wurde gefunden bei 7 Proben % für: W. 19,00—23,71, in W. unl. 7,50—13,75, in W. l. 63,30—73,50, Invertzucker 51,56—61,86, Saccharose 1,21—4,00, Stärke 3,43—9,03, Asche 2,16—3,32. Bei 4 Proben unreifer, getrockneter Bananen (Schnitzel und Mehl) war Stärkemehl der Hauptbestandteil; es wurde gefunden in % für: W. 14,44 bis 15,40, in W. unl. 75,56—80,02, in W. l. 5,54—9,04, Invertzucker 0,55—2,34, Stärke 71,74—74,15, Asche 2,15—3,12. 2 Proben getrocknete Bananenschalen a) von unreifen, b) von reifen Bananen, die bei 50—60° nochmals getrocknet wurden, enthielten in % für: W. a) 6,60, b) 7,40, in W. unl. a) 75,61, b) 52,18, in W. l. a) 17,79, b) 40,42, Fett a) 5,92, b) 8,24, Invertzucker a) 3,87, b) 20,03, Stärke a) 40,28, b) 8,17, Rohfaser a) 10,10, b) 12,66, Asche a) 11,43, b) 13,45. Der N-Gehalt war bei allen Proben sehr niedrig. Die Asche bestand in % der Asche aus %:

	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	Cl
bei reifen, getrockneten Bananen	53,98	2,88	1,09	5,00	2,19	5,06	3,33	14,40
	50,30	2,79	1,50	5,83	4,03	8,42	2,91	8,74
	53,34	2,60	0,92	5,11	0,73	4,88	4,11	11,80
bei unreifen, getrockneten Bananen (Schnitzel und Mehl)	52,20	3,09	1,13	5,45	2,19	5,52	2,67	16,83
bei Bananenschalen	47,25	2,23	1,67	6,49	4,93	7,38	2,42	10,35
aus unreifen Bananen . . . . .	54,15	2,38	1,30	2,49	4,56	2,84	3,86	14,08
aus reifen Bananen . . . . .	53,23	2,72	1,24	2,17	5,44	2,59	4,52	14,60

Beim Reifen der Bananen finden komplizierte Vorgänge statt, im letzten Stadium tritt eine starke CO<sub>2</sub>-Erzeugung ein. Nach GERBER entstehen während des Reifens A., wenig Amylalkohol, Essigsäure, Ameisensäure und Baldriansäure, die in Form von Estern den Geruch und Geschmack bedingen und größtenteils in der Schale abgesondert sind, in denen beim Reifen überhaupt durchgreifende Veränderungen stattfinden. Der Gehalt an Kohlenhydraten (Zucker + Stärke) ist bei grünen, unreifen Bananen höher als bei reifen, der N-Gehalt nahezu gleich (0,57—0,80%), der Aschengehalt der reifen Früchte ist höher als der der unreifen.

II. Gemüse-(Mehl-)bananen. Die Zus. dieser Bananen und ihrer Mehle stimmt in allen wesentlichen Punkten mit derjenigen der Obstbananen überein. — III. Untersuchung frischer, nach Deutschland eingeführter Bananen (bestehend zu etwa 40% aus Schale, 60% aus Fruchtfleisch). 7 Proben (davon 5 Canarische, 2 Jamaicabananen) enthielten 71,63—79,16% W., in der Trockensubstanz %: in W. l. 75,60—90,61, in W. unl. 9,39—24,40, Invertzucker 25,37 bis 74,73, Saccharose 3,60—52,12, Stärke 2,18—15,98, Asche 3,18—4,57. Die Verzuckerung der Stärke ist danach in normaler Weise erfolgt, die Inversion der Saccharose dagegen sehr träge, so daß hier die vorzeitige Trennung der Frucht von der Mutterpflanze einen ungünstigen Einfluß auszuüben scheint. Früchte, bei denen der Saccharosegehalt bedeutend höher als der Invertzuckergehalt war, waren stets als unreif anzusprechen, sie waren fade im Geschmack, das Aroma garnicht oder kaum entwickelt. (Vgl. auch YOSHIMURA, Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 21. 406; C. 1911. I. 1595.) (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 22. 208—26. 15/8. [22/4.] Leipzig. Kgl. Unters.-Anst. beim Hyg. Inst.) RÜHLE.

P. Süß, Über Citronenmost, Citronensirup und Citronenwein. Citronenwein ist nichts anderes wie natürlicher Citronenpreßsaft, durch Verkochen desselben mit Zucker erhält man Citronensirup. Citronenwein erwies sich als Gärungsprod. von

Saft unter Zusatz von Äpfel- und Weinmost, welches eine starke Streckung mit W. zur Herabsetzung des Gehaltes an S. erfahren hatte. (Pharm. Zentralhalle 52. 941. 7/9.) GRIMME.

## Medizinische Chemie.

A. J. Carlson und Clara Jacobson, *Weitere Studien über die Natur der Parathyroidtetanie.* (Vgl. Amer. Journ. Physiol. 25. 403; 26. 407; C. 1910. I. 1624; II. 1238.) Erneute Bestst. des  $\text{NH}_3$ -Gehaltes des Bluts von Hunden, die nach Entfernung der glandulae parathyreoideae die typischen Erregungs- und Depressions-symptome aufwiesen, haben ergeben, daß derselbe sich vom  $\text{NH}_3$ -Gehalt des Bluts normaler Hunde nicht merklich unterscheidet. Die intravenöse Injektion von Ca-Salzen in hinlänglicher Menge, um die Parathyroidtetanie vollständig zu unterdrücken, änderte die  $\text{NH}_3$ -Konzentration des Blutes nicht. —  $\text{NH}_3$ -Tetanie wurde durch Ca-Salze viel weniger beeinflußt als Parathyroidtetanie. Hunde in  $\text{NH}_3$ -Tetanie zeigten eine viel größere Übererregbarkeit gegenüber akustischen Reizen als Hunde in Parathyroidtetanie. Nach Durchschneidung des Rückenmarks erwies sich bei schwerer Parathyroidtetanie nur der vor der Durchschneidungsstelle gelegene Teil des Tieres als direkt betroffen, wogegen bei schwerer  $\text{NH}_3$ -Tetanie das ganze Tier in Mitleidenschaft gezogen war. Weniger schwere  $\text{NH}_3$ -Tetanie beschränkte sich indes ebenfalls auf den Teil des Tieres, der vor der Durchschneidungsstelle lag.

Ca- und Sr-Salze scheinen in bezug auf Unterdrückung der Symptome bei Parathyroidtetanie gleich wirksam zu sein. Die Salze wirken, wenn die Symptome mild sind, außerordentlich rasch; dagegen haben sie in vorgeschrittenen Stadien der Erkrankung wenig oder gar keine Wrkg. — Die Symptome der Parathyroidtetanie lassen sich bei Hunden außer durch Ca- und Sr-Salze auch durch Extrakte aus der Hypophyse, durch hypertonische Zuckerlsg., Albumosen, Amylnitrit sowie durch Durchschneidung oder mechanische Reizung der Vagi für verschieden lange Zeit unterdrücken; doch haben die Maßnahmen, welche die Tetaniesymptome unterdrücken, alle nur die Bedeutung von temporär wirksamen Palliativmitteln, u. keine derselben hat irgendeine spezifische Beziehung zu der Ursache oder Natur der Parathyroidtetanie. (Amer. Journ. Physiol. 28. 133—60. 1/6. Chicago. Physiol. Univ.-Lab.) HENLE.

J. Morgenroth und F. Rosenthal, *Experimentell-therapeutische Studien bei Trypanosomeninfektion.* I. Mitteilung. *Über die Wirkung des Kaliumantimonyltartrats auf die Trypanosomeninfektion der Mäuse.* (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 68. 418—38. 14/6. Berlin. Bakteriolog. Abtlg. d. Patholog. Inst. Sep. v. Vf. — C. 1911. I. 834.) PROSKAUER.

J. Morgenroth und F. Rosenthal, II. Mitteilung, *Über die Beeinflussung der Antimonwirkung bei experimenteller Trypanosomeninfektion durch Kaliumhexatantalat.* In Ergänzung des Referates (vgl. C. 1911. I. 834) seien folgende Ergebnisse mitgeteilt. Sowohl die trypanozide Wrkg., welche das Kaliumantimonyltartrat ausübt, als auch die allgemeine Giftwrkg. der Sb-Verb. auf den Mäuseorganismus wird durch die Tantalverb. aufgehoben, bezw. beeinträchtigt. Die quantitativen u. zeitlichen Bedingungen dieser Rk., sowie das gegenseitige Verhalten beider Verb. in Lsg. lassen auf eine direkte gegenseitige Beeinflussung schließen, so daß das Kaliumhexatantalat oder vielleicht ein im Tierkörper entstehendes Derivat desselben als wahres, in der Blutbahn wirkendes Antidot der Sb-Verb. erscheint. Das Kalium-



hexatantalat übt im Tiervers. eine trypanozide Wrkg. nicht aus. Trotzdem gelingt es, durch intensive Behandlung eines Trypanosomenstammes mit der Tantalverb. eine gewisse Festigung desselben gegen Sb zu erzielen. Daß dem Tantal eine direkte Einw. auf die Trypanosomen und ihre vitalen Funktionen zukommt, ergibt sich daraus, daß zwar nicht ihre Vermehrungsfähigkeit in der Blutbahn, dagegen ihre Überimpfbarkeit durch andauernde Behandlung mit Tantal beeinträchtigt werden kann. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 68. 506—34. 14/6. Berlin. Bakter. Abtlg. des Pathol. Inst. — Sep. v. Vf.) PROSKAUER.

## Agrikulturehemie.

A. Gioux und A. Dupuy, *Über die Verfälschung des in der Landwirtschaft verwendeten wasserfreien Eisensulfats*. Die Mißerfolge, welche in der letzten Zeit bei der Anwendung von wasserfreiem Eisensulfat zur Vertilgung des Ackersenfes auf den Feldern erzielt wurden, sind lediglich auf die schlechte Beschaffenheit des Mittels zurückzuführen. Es ist nur im wasserfreien, staubfrei pulverisierten Zustand wirksam, wie es beim Erhitzen des gewöhnlichen Sulfats oder Eisenvitriols auf 100° erhalten wird. Die hauptsächlichsten Verunreinigungen sind Gips, Aschen, feine Sägespähne und weißer Sand. Auch ist das Sulfat bisweilen nur zum Teil entwässert. Die Analyse einer Probe ergab:  $H_2O$  27,4%,  $FeSO_4$  30,7%,  $SiO_2$  9,5%, Sand 2%,  $Fe_2O_3$  2,1%,  $CaSO_4$  (Gips) 25,9%,  $CaCO_3$  2,1%, Sonstiges 0,3%. Es müßte ein Maximalgehalt an  $H_2O$  von 10% und an unl. Substanzen von 2% garantiert werden. (Ann. des Falsifications 4. 443. August. Stat. agronom. Chartres.)

BLOCH.

S. L. Jodidi, *Die chemische Natur des organischen Stickstoffs im Boden*. Wie frühere (Journ. Americ. Chem. Soc. 31. 396) zeigen auch die in der vorliegenden Abhandlung beschriebenen Verss., daß in Böden nur sehr geringe Mengen Ammoniak enthalten sind. Bei den untersuchten Bodenproben schwankte der Gehalt zwischen einigen Tausendsteln und einigen Hundertsteln eines Prozents. Auch die vorhandene Menge von Nitriten und Nitraten ist in weitaus den meisten Fällen unbedeutend. Sie betrug in den vorliegenden Fällen einige Tausendstel eines Prozents und weniger. Praktisch aller Stickstoff, der in Böden vorkommt, ist demnach organischer Natur. Für die bessere Erkenntnis der biologisch wichtigen Prozesse der Ammonifikation, Nitrifikation und Denitrifikation ist deshalb die Ermittlung der im Boden vorkommenden organischen N-Verbb. von ausschlaggebender Bedeutung. Vf. gibt nun Methoden an, die es ermöglichen, die Hauptmenge des im Boden vorhandenen Stickstoffs zu extrahieren und ihn in die verschiedenen Gruppen ( $NH_3$ -N, N aus Säureamiden, N aus Diaminosäuren und N aus Monoaminosäuren) zu zerlegen. Aller organischer N, der nach der angegebenen Methode (Einzelheiten vgl. im Original) als Amido-N gefunden wird, stammt in Wirklichkeit aus Säureamiden, aller Diamino-N ist in Form von Diaminosäuren vorhanden. Vom Monoamino-N, der als Differenz von 100 berechnet wird, sind 40,12—92,11% in Form von Monoaminosäuren vorhanden. Vom Gesamt-N gingen bei den verschiedenen Bodenproben im Durchschnitt 75,99% (71,12—81,20%) beim Kochen mit HCl in Lsg., während der Rest ungelöst blieb. Der säurelösliche N besteht aus: Ammoniak-N 1,22—1,97% (0,99—1,50% des Gesamt-N), Salpeter-N 0,07—1,19% (0,05—0,91% vom Gesamt-N), N aus Säureamiden 25,46—33,03%, N aus Diaminosäuren 12,21—13,00%, N aus Monoaminosäuren 22,20—55,66%. Der Rest des organischen N besteht aus anderen Verbb. als Säureamiden und Aminosäuren. Durch Kochen mit W. konnte nur eine geringe Menge N (2,92—7,88% des Gesamt-N) den untersuchten Bodenproben entzogen werden. Da die Haupt-

menge des Boden-N aus Säureamiden und Aminosäuren besteht, die alle in W. ziemlich leicht l. sind, so ist es sehr wahrscheinlich, daß diese Verbb. sich nicht im freiem Zustande, sondern in irgend einer gebundenen Form im Boden befinden. Es besteht ein merklicher Unterschied zwischen dem organischen N, der im Boden aus verhältnismäßig frischen organischen Materialien einerseits und andererseits aus verhältnismäßig alten organischen Materialien gebildet worden ist. Im ersteren Falle besteht der organische N mit Ausnahme von ca. 8% aus Säureamiden, Diamino- und Monoaminosäuren, während im letzteren Falle ein beträchtlicher Anteil (47—60%) aus Verbb. besteht, die zu anderen Körperklassen als den Säureamiden und Aminosäuren gehören. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 1226—41. Juli. Ames, Iowa. Chem. Lab. of the Soil. Section Iowa Agricultural Exp. Stat.) ALEXANDER.

Alfred Koch, *Versuche über die Salpeterbildung im Ackerboden* stellte Vf. in der Weise an, daß er von Zeit zu Zeit die Menge des im vor Auswaschung geschützten Boden entstehenden Nitrats bestimmte. Es ergab sich, daß eine allmähliche, langsame Steigerung des Nitratgehaltes stattfindet, und zwar verläuft die Zunahme im ersten Jahr bedeutend schneller als später. Verbesserung der Durchlüftung (bei Lehmboden durch Sandzusatz) bewirkt eine Erhöhung der Nitratbildung. — Der Nitratgehalt des Bodens sinkt mit der Tiefe, aus der der Boden entnommen ist. Prüft man verschiedene Bodenproben auf ihr Salpeterbildungsvermögen, so zeigt sich, daß auch bei gleicher Luftzufuhr Bodenproben um so langsamer Salpeter bilden, aus je größerer Tiefe sie stammen. — Über die salpeterbildende Kraft des Bodens nach Düngung mit schwefelsaurem Ammoniak ergab sich, daß der Ackerboden auch in den Wintermonaten kräftig Salpeter aus schwefelsaurem Ammonium bildet. Das zugeführte  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  wird nicht vollständig in Nitrat übergeführt. Bis ca. 29% des zugeführten Ammoniakstickstoffs gehen verloren. Ein Teil der Minderwrkg. des Ammoniumsulfats gegenüber Chilesalpeter bei der Verwendung als Düngemittel kann daher sehr wohl durch diesen Stickstoffverlust bei der Oxydation des Ammoniumsulfats zu Salpeter erklärt werden. — Durch Zusatz von Ätzkalk zu dem vorher mit Ammoniumsulfat gemischten Boden werden erhebliche, durch kohlen-sauren Kalk mäßige Stickstoffverluste infolge der Verdunstung von  $\text{NH}_3$  hervorgerufen. Außerdem wird die Salpeterbildung aus Ammoniumsulfat durch Zusatz von Ätzkalk gehemmt. — Zusatz von Ätzkalk zu ungedüngtem Boden wirkt erheblich verstärkend auf die Nitratbildung aus dem Bodenstickstoff. Der Kalk wirkt aber nur so lange aufschließend, wie er als Ätzkalk vorhanden ist. (Journ. f. Landw. 59. 293—315. 31/7. Göttingen. Landw.-bakteriol. Inst. der Univ.) KEMPE.

F. Honcamp und B. Gschwendner, *Untersuchungen über die Zusammensetzung und Verdaulichkeit einiger Futtermittel*. (In Gemeinschaft mit P. König, D. Engberding, F. Scheffler und H. Kirstein ausgeführt.) Zu ihren Unterss. zogen Vf. Futtermittel heran, die entweder ein größeres allgemeines Interesse beanspruchten, oder die erst neuerdings auf den Markt gekommen waren. Zu den Ausnutzungsversuchen wurden Hammel verwendet. Es ergaben sich für die einzelnen Futtermittel folgende Resultate: *Homco*, ein Abfallprodukt der Grützfabrikation, welches aus den Schalen, den Keimen und aus Maisstärke, hauptsächlich dem hornigen Teile des Maisornes besteht, ist als proteinarmes, aber kohlenhydratreiches Futtermittel zu betrachten. Die Verdaulichkeit des Homeofutters ist eine gute, es wird jedoch in dieser Beziehung von *Maizena* und *Maisölkuchen* noch übertroffen. Die beiden letztgenannten Futtermittel sind Abfallprodukte der Maisstärke- und der Maiszuckerfabrikation. Maizenafutter ist ebenso wie Maisölkuchmehl verhältnismäßig proteinreich, jedoch im Gegensatz zu letzterem fettarm. —

Extrahierte und nichtextrahierte *Kiefernnadeln* erwiesen sich als ein recht geringwertiges Futtermittel. Ihr Hauptwert dürfte jedenfalls auf einer appetitanreizenden und, wenn in geringen Mengen verabreicht, günstigen diätetischen Wrkg. beruhen.

Dem *Johannisbrot*, das in jüngster Zeit häufiger als Futtermittel angeboten wird, dürfte nach den Verss. der Vff. nicht mehr der Nährwert zuzuschreiben sein, den man nach früheren Verss. von WEISKE (Journ. f. Landw. 27. 321) annehmen mußte. Doch ist gegen seine Verwendung als Reiz- und Gewürzfutter nichts einzuwenden. — *Quäkerfutter*, das anfänglich unter dem Namen „Schuhmachers Stockfeed“ in den Handel kam, ist ein Nebenprod. bei der Verarbeitung der Getreidekörner (Hafer, Mais, Gerste und Weizen) zu Quäker Oats. Sein Hauptwert besteht in seinem reichen Gehalt an N-freien Extraktstoffen. Die hierfür gefundenen Verdauungskoeffizienten bewegten sich in der Höhe der für Mais u. Hafer gefundenen Werte. Als Mastfutter kann es aber keineswegs so wirken wie die ganzen Körner von Mais, Gerste usw. — Als Abfallstoffe der Konservenindustrie könnten event. Erbsenschoten und Spargelabfälle für Futterzwecke in Betracht kommen. Den Hauptnährwert von getrockneten Erbsenschoten dürften die N-freien Extraktstoffe ausmachen, welche sehr hoch verdaut werden. Getrocknete Spargelrückstände werden von den Tieren nur ungerne gefressen u. dürften deshalb kaum als Futtermittel Verwendung finden.

Für Maisschlempe fanden Vff. Verdaulichkeitszahlen, die mit denen in KELLNERS Lehrbuch der tierischen Ernährung gut übereinstimmen. Für verschiedene Proben von Roggenschlempe ergaben sich aber erhebliche Unterschiede in der Verdaulichkeit der einzelnen Nährstoffgruppen. — Schalenreiches Baumwollsaatmehl enthielt 20,01% der Trockensubstanz an verdaulichem Eiweiß, während nach KELLNER entschältes Baumwollsaatmehl 40% enthält. — Baumwollsaatschalen sind ein recht minderwertiges Futter. — Sesamkuchen sind nach den Verss. der Vff. als hochverdauliches Kraftfuttermittel anzusprechen. — Sonnenblumenkuchen enthielten an verdaulichen Nährstoffen: 30,7% Eiweiß, 13,07% Fett und 16,78% N-freie Extraktstoffe. — *Nigerkuchen* sind die nach der Ölgewinnung aus dem Samen der Composite *Guizotia abessinica* übrigbleibenden Rückstände. Sie enthalten an verdaulichen Nährstoffen 31,61% Rohprotein, 12,23% Rohfaser, 5,61% Rohfett u. 17,26% N-freie Extraktstoffe. — Kürbiskernkuchen erwiesen sich als ziemlich hoch verdauliches Futtermittel, gegen das aber die landwirtschaftlichen Nutztiere einen Widerwillen zu haben scheinen. (Landw. Jahrb. 40. 731—800. 15/7. Rostock. Landw. Versuchsstation.) KEMPE.

## Mineralogische und geologische Chemie.

V. M. Goldschmidt, *Die Gesetze der Mineralassoziation vom Standpunkt der Phasenregel*. (Nach einem Vortrag in Kristiania; 24/4. 1911.) Für die Gesetze der Mineralbildung empfiehlt es sich, die Phasenregel in folgender Fassung anzuwenden: Die maximale Anzahl  $n$  der festen *Mineralien*, die bei willkürlichem Druck und willkürlicher Temp. gleichzeitig nebeneinander stabil existieren können, ist gleich der Anzahl  $n$  der Einzelkomponenten, die in den Mineralien enthalten sind. Bei willkürlichem Druck und einer bestimmten singulären Temp. (Umwandlungstemp.), resp. bei einer willkürlichen Temp. und einem bestimmten singulären Druck (Umwandlungsdruck) können  $n + 1$  Mineralien existieren. Vf. erläutert diese Regel an den Kombinationen der Systeme Nephelin-Quarz, CaO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> und CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, und zeigt, daß die Phasenregel auch bei der Kontaktmetamorphose (*Hornfels*)

im Kristianiagebiet (vgl. Vf., Vid. Selsk. Skr. 1911. Nr. 1. S. 123) erfüllt ist. (Ztschr. f. anorg. Ch. 71. 313—22. 10/8. [16/5.] Kristiania.) GROSCHUFF.

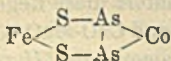
V. M. Goldschmidt, *Anwendung der Phasenregel auf Silicatgesteine*. (18. Hauptvers. der Deutschen Bunsenges. für angew. physik. Chemie, 25. bis 28. Mai in Kiel.) Eine gekürzte Wiedergabe der vorstehenden Abhandlung. (Ztschr. f. Elektrochem. 17. 686—88. 15/8. [27/4.]\* Kristiania.) GROSCHUFF.

O. Mügge, *Über die Struktur des Magnetits und seine Umbildung in Eisenglanz*. Der auf den Oktaederflächen von Magnetitkrystallen beim Schmelzen mit  $\text{KHSO}_4$  entstehende, bereits von BECKE (TSCHERMAKS min. u. petr. Mitt. 7. 215 [1886]) beobachtete moiréartige Schimmer besteht nach Vf. aus Eisenglanz. Aus den optischen Beobachtungen folgert Vf. weiter, daß der Magnetit ein sehr feines, inniges Gemenge von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und FeO ist (wahrscheinlich entstanden durch Zerfall fester Lsgg. von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  in FeO). — Bei hohem Erhitzen gibt Eisenglanz Sauerstoff ab. Der durch Flammengase entstandene Magnetit ist braun und durchsichtig, während der natürliche (infolge Entmischung) schwarz und undurchsichtig ist; beide gehen beim Erhitzen zwischen 200 und 300° leicht in Eisenglanz über. Magnetit und Eisenglanz zeigen bei ihrer Entstehung gesetzmäßige Orientierungen zueinander; die magnetischen Ebenen (Basisflächen) des Eisenglanzes liegen parallel den magnetischen Ebenen des Magnetits (Oktaederflächen gemäß der Deutung von BECKENKAMP). (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1911. 318—24. [17/6.]\*.) GROSCHUFF.

A. Beutell, *Chemisch-mineralogische Untersuchungen am Glaukodot*. Nach der Dest. des Arsenkieses im hohen Vakuum (vgl. S. 101) wurde nun auch die Dest. eines kupferkieshaltigen Glaukodots aus Håkansbo von nachstehender Zus. untersucht: S 18,41%, As 38,80%, Fe 20,14%, Co 16,36%, Ni 0,46%; der Rest berechnet sich aus 1,93% Cu mit 1,69% Fe und 1,94% S als Kupferkies. Eine explosionsartige Zers. trat hier nicht auf. Es wurde zuerst 10 Stdn. nur bis zur Rotglut erhitzt, dann 52 Stdn. abwechselnd geröstet u. im Vakuum des Kathodenlichts dest. Im hohen Vakuum dest. zunächst S, dann As über. Bei dem Rösten findet zuerst eine 10 Min. dauernde Gasentw. statt. Die Dest. des As vollzieht sich viel langsamer als beim Arsenkies; nach 52 Stdn. gingen nur noch  $\text{As}_2\text{O}_3$  u. wenig As, aber nicht mehr S über. Ein großer Teil des As kann auch nach öfterem Rösten nicht ausgetrieben werden; das erklärt sich im Vergleich mit Arsenkies dadurch, daß die Metallarsenide um so schwerer zersetzbar sind, je edler das Metall ist. Nach 62-stündigem Erhitzen fand sich nur etwas mehr als die Hälfte des gesamten As im Destillat vor.

Sonst ist das allgemeine Bild der Zers. im Kathodenvakuum dasselbe wie beim Arsenkies. Auch hier dest. nach jedem Rösten im hohen Vakuum wieder S über, und auch hier hat sich das Molekül durch die teilweise Oxydation unter B. eines Disulfids zers., welches dann im Vakuum in Monosulfid u. Schwefel zerfällt. Ein Teil des S (von den 20,35% Gesamt-S 8,19%) wurde schon beim Rösten oxydiert und als  $\text{SO}_2$  fortgepumpt. Ein Grund, warum schon im Anfang (ohne Rösten) S überdest., liegt darin, daß der Glaukodot schon etwas oxydiert gewesen ist. Er enthält deswegen auch einen beträchtlichen Überschuß von Metall über As und S, die zum Teil nach der Oxydation gewegewaschen wurden.

Aus der viel schwierigeren Austreibbarkeit des As bei der Dest. im Vergleich zur Dest. von Arsenkies, sowie aus der leichten B. von  $\text{FeS}_2$  (Abdest. von S nach jedem Rösten) schließt der Vf., daß die beiden As-Atome im Molekül in gleicher Weise gebunden sind, aber anders als beim Arsenkies, also an Co, u. er stellt für den Glau-



*kodot* die nebenstehende *Konstitutionsformel* auf. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1911. 411—15. 1/8. 528. 15/8. [März.] Mineral. Inst. Univ. Breslau.)

BLOCH.

**A. Bentell**, *Neue automatische Quecksilberluftpumpe und Destillation von Arsenkies, Glaukodot und Kobaltglanz im Vakuum der Kathodenstrahlen*. Der Vf. beschreibt die Luftpumpe, über welche bereits früher (Chem.-Ztg. 34. 1342; C. 1911. I. 365) referiert worden ist, u. ihre Anwendung zur — empfehlenswerten — Unters. von Mineralien durch Dest. im hohen Vakuum. Auf die Art der Anwendung (vgl. S. 101 und vorst. Ref.), sowie auf die Analyse der Destillate geht er etwas näher ein. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1911. 491—95. 1/8. [März.] Mineral. Inst. Univ. Breslau.)

BLOCH.

**W. H. Julius**, *Die Linien H und K im Spektrum der verschiedenen Teile der Sonnenscheibe*. Eine eingehende Diskussion zur Erklärung der schon früher von DESLANDRES und von JEWELL und neuerdings wieder von CHARLES E. ST. JOHN und von DESLANDRES beobachteten Tatsache, daß die schmälere, dunklen Linien  $H_3$  und  $K_3$  nach Rot, die breiteren, hellen Linien  $H_2$  und  $K_2$  nach Violett verschoben sind, daß diese Verschiebung von der Mitte nach dem Rande abnimmt u. die Breite der Linie in derselben Richtung zunimmt, auf Grund der anomalen Dispersion. Die Erklärung auf Grund des DOPPLERSCHEN Prinzips erfordert die Annahme von aufwärts u. abwärts gerichteten Strömungen von Calciumdampf in der Sonnenatmosphäre, deren Geschwindigkeiten abnorm groß sein müssen; allerdings weist Vf. selbst auch auf Schwierigkeiten seiner eigenen Erklärung hin. (Physikal. Ztschr. 12. 674—81. 15/8. [26/5].)

BYK.

**P. Mesernitzki**, *Zur Frage nach der Radioaktivität einiger russischer Mineralquellen*. Vf. hatte mittels des Elektrometers von DOLEZALEK u. daraufhin mittels des Elektrometers von SCHMIDT die Radioaktivität einiger russischer Mineralquellen aus Lithauen (Druskienniki) und aus Nordkaukasus (Batalinsk, Essentuki, Sheleznowodsk) untersucht u. fand in allen diesen Mineralwässern Salze radioaktiver Elemente (des Radiums und auch des Thoriums). Die gemessene Radioaktivität des W. der einzelnen Mineralquellen, ausgedrückt in MACHES Einheiten, war folgende:

Borshom, Ekatrinenquelle . . . . .	1,00
Batalinsk . . . . .	1,53
Essentuki, Quelle Nr. 18, 19, 20 . . . . .	1,73; 1,80; 1,53
Essentuki, Quelle Nr. 17, 6, 18 (Buret Nr. 2) . . . . .	2,40; 2,60; 2,80
Druskiennik, Quelle Piletzkis, Inostranzews . . . . .	2,00; 3,63
„ „ Trinkquelle Nr. 1 . . . . .	3,30
Sheleznowodski, Quelle Michajlows, Smirnows . . . . .	3,27; 3,53
„ „ Michajlowskis Quelle . . . . .	3,83

Dabei entsprach eine MACHESche Einheit dem Gehalt von  $\frac{1}{2\ 640\ 000\ 000}$  g

Radiumchlorid pro 1 W. Aus obigen Zahlendaten folgt, daß die Radioaktivität der Mineralquellen von Druskienniki und Sheleznowodsk größer als diejenige der bekannten Mineralquellen von Karlsbad, Marienbad, Franzensbad und Gastein ist. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. Phys. Teil. 244—55. 10/9. Petersburg. Physik. Univ.-Lab.)

V. ZAWIDZKI.

## Analytische Chemie.

P. Dosne, *Abriß einer Farbenanalyse*. Auf Grund der YOUNG-HELMHOLTZschen Theorie der Farbenempfindung wird ein Verf. angegeben, nach dem sich sowohl die Nuance, als auch die Intensität oder deren als Tonalität bezeichnete Ergänzung einer jeden Farbe durch ein Symbol eindeutig ausdrücken läßt. Als die drei Grundfarben der Theorie werden, nach ROSENSTIEHL, das dritte Blau, das dritte Gelbgrün und das Orange der CHEVREULSchen Skala aufgefaßt. Für ihre Mischung wird ein Kreisel benutzt, der in einem innen schwarz belegten Zylinder besteht, dessen durch einen kleinen Elektromotor in Rotation versetzte Achse eine Anzahl ebener Metallscheiben trägt, die sich gegeneinander so verschieben lassen, daß von jeder ein bestimmter, leicht zu messender Sektor sichtbar wird. Von diesen Scheiben sind drei mit Papierblättern beklebt, die mit je einer Grundfarbe gefärbt ist, eine mit durch Barytsulfat gefärbtem Papier und endlich eine mit schwarzem Sammet bedeckt ist. Die Intensität der Grundfärbungen sind so abgestimmt, daß sie in Sektoren von je  $120^\circ$  ein neutrales Grau ergeben, das mit dem identisch ist, welches eine Mischung von Weiß mit Schwarz im Farbenkreiselliefert. Für die qualitative Feststellung einer Farbe genügt die Best. des durch Probieren gefundenen Verhältnisses des größeren Sektors zu der Summe der beiden Sektoren, der beiden Grundfarben, deren Rotation im Auge denselben Eindruck hervorruft wie die auf einer weiteren Scheibe befindliche zu bestimmende Farbe; die beiden Anfangsbuchstaben der Grundfarben, die des größeren Sektors voran, denen jenes in Prozenten ausgedrückte Verhältnis folgt, bestimmen eindeutig die Nuance einer Farbe.

Zu diesem direkten Verf. kommt ein zweites indirektes, das bei besonders lebhaften Farben vorzuziehen ist, bei welchem unter leichter Abänderung der Apparatur die Komplementärfarbe der untersuchten bestimmt wird, indem das Verhältnis der Sektoren zweier Grundfarben aufgesucht wird, das mit der zu bestimmenden Farbe neutrales Grau ergibt. Bei dem direkten Verf. sind je nach der Leuchtkraft der zu untersuchten Farbe dieser oder den Vergleichsfarben weiße und schwarze Sektoren hinzuzufügen. Zur Best. der Leuchtkraft ist zunächst die Leuchtkraft der benutzten Grundfarben festzustellen, die sich durch Messung eines weißen Sektors bestimmt, dessen Rotation auf schwarzem Grunde dasselbe Grau ergibt wie die Rotation der drei Grundfarben. Auf Grund dieser Best. läßt sich aus dem Sektor der untersuchten Farbe u. den Sektoren der Grundfarben, unter Umständen unter Hinzufügung von weißen und schwarzen Sektoren, die Leuchtkraft in Prozenten eindeutig angeben; Vf. zieht es vor, die zu 100 ergänzende Zahl als Tonalität zu benutzen. Die für die verschiedenen Fälle notwendigen Formeln werden mitgeteilt, sowie in Tabellen die Resultate einiger ausgeführten Messungen mit den Bezeichnungen nach der CHEVREULSchen Skala, ebenso die für die Best. der Farbe von Fäden notwendige Abänderung des App., Bestst. des Einflusses einer Belichtung auf bestimmte Farben. Als Vergleichsschwarz kann im allgemeinen schwarzer Sammetbelag verwendet werden, obwohl theoretisch absolutes Schwarz, der Hintergrund eines innen geschwärzten Hohlraumes, erforderlich ist. Für manche Messungen ist jedoch die Abweichung der Sammetfärbung zu berücksichtigen; ein Verf., mit dem beschriebenen App. diese Abweichung zu ermitteln u. in Rechnung zu ziehen, wird angegeben.

Nach einem Hinweise auf die Anwendbarkeit der vorliegenden Farbenanalyse auf einige Probleme der Farbenharmonie in der dekorativen Kunst werden zum Schluß in einer Tabelle die Bezeichnungen der CHEVREULSchen Farbenskala in den neuen Bezeichnungen dargestellt. (*Moniteur scient.* [5] 1. II. 421—33. Juli.) БУК.

Wallace E. Pratt, *Mechanische Bodenanalyse*. Es werden einige Abänderungen der auf den Philippinen gebräuchlichen Methoden der Bodenunters. vorge schlagen, und es werden die Resultate der Unters. von 8 Bodenmustern mitgeteilt. (The Philippine Journ. of Science 6. Section A. 35—43. Januar. Manila.) HENLE.

Eilhard Alfred Mitscherlich, F. Schaeffer und R. Floess, *Die Bestimmung der äußeren Bodenoberfläche*. Bestimmt man die Bodenoberfläche mittels der Hygroskopizität, so erhält man die gesamte Bodenoberfläche. Diese gibt aber kein Maß für die Feinheit der Bodenteilchen, da in ihr gleichzeitig die micellare Oberfläche der Humussubstanzen mitbestimmt wird. Für manche Unters., z. B. über die Bearbeitbarkeit des Bodens, ist es aber wichtig, die äußere Bodenoberfläche, welche durch die Korngröße der Bodenteilchen und ihre Gestalt bedingt ist, für sich zu bestimmen. Bei ihren Verss. gingen nun Vf. von der Vorstellung aus, daß die micellaren Hohlräume der Humussubstanzen so eng sind, daß sie wohl durch das kleine Wassermolekül benetzt werden können, daß sie dagegen für organische Fll., die ein größeres Molekül besitzen, unzugänglich sind. Man würde also bei Benetzung einer festen Substanz mit einer organischen Fl. nur eine Benetzung der äußeren Bodenoberfläche bewirken. Es müßte sich also die Best. der Benetzungswärme (cf. MITSCHERLICH, Landw. Jahrb. 30. 430) des Bodens für organische Fll. auch zur Best. der äußeren Bodenoberfläche eignen. Verss. mit Tetrachlorkohlenstoff, Chlf., Bzl. und Toluol ergaben jedoch, daß diese Methode unzumutbar ist.

Geeigneter dagegen ist die Dampfspannungsmethode. Verss. mit Lsgg. von Tetrachlorkohlenstoff, Chlf., Bzl. u. Toluol in Öl ergaben, daß die Dampfaufnahme eines Bodens aus diesen Fll. angenähert die gleiche ist, falls diese Fll. das gleiche Mischungsverhältnis mit Öl besitzen. Hiervon ausgehend, haben Vf. eine Methode zur vergleichenden Best. der äußeren Bodenoberfläche ausgearbeitet, indem sie feststellen, wieviel Bzl.-Dampf die einzelnen Böden aus einer 20%ig. Lsg. von Bzl. in Öl aufnehmen. Die Gesamtoberfläche erhält man durch Best. des hygroskopischen W. Um durch Differenz des Gesamtminus der äußeren Bodenoberfläche, die micellare oder innere Bodenoberfläche zu erhalten, müssen beide Größen auf die gleiche Proportionalität zur wirklichen Oberfläche reduziert werden. Man muß also die Benzolaufnahme unter Benutzung eines Faktors auf Hygroskopizität umrechnen. Den dazu nötigen Reduktionsfaktor kann man ermitteln, indem man für einen möglichst humusfreien Boden, der mithin fast nur eine äußere Bodenoberfläche besitzt, äußere und Gesamtoberfläche nach den erwähnten Verf. bestimmt. Es ergab sich aber leider, daß dieser Faktor selbst bei Bodenarten, welche keine organische Substanz besitzen, erheblichen Schwankungen unterliegt. Die Methode ist also noch nicht geeignet, die micellare Struktur von Humussubstanzen zu bestimmen. — Mit den Versuchsergebnissen von ATTERBERG (Chem.-Ztg. 34. 369; C. 1910. I. 1644) zeigten die von den Vf. gefundenen Werte nur geringe Übereinstimmung. (Landw. Jahrb. 40. 645—59. 15/7. Königsberg i. Pr. Landw. Inst. d. Univ. Abt. für Pflanzenbau.) KEMPE.

Friedrich Auerbach und Hans Pick, *Die Alkalität wässriger Lösungen kohlenaurer Salze*. Eine genaue zahlenmäßige Kenntnis der Alkalität wss. Carbonat- und Dicarbonatlsgg. sowie ihrer Gemische ist für zahlreiche Fragen der reinen u. angewandten Chemie von Wichtigkeit. Die Alkalität von wss. Lsgg. von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$  u. Gemischen beider wurde bei 18° nach der Indicatorenfärbungsmethode in der von S. P. L. SÖRENSEN angegebenen Ausführung gemessen (Biochem. Ztschr. 21. 131; 22. 352; 24. 381. 387; C. 1910. I. 752. 1624. 1749). Aus der Alkalität dieser Lsgg. wurde unter Berücksichtigung der unvollständigen Ionisation der Salze

die zweite Dissoziationskonstante der  $\text{CO}_2$   $\frac{[\text{H}]\cdot[\text{CO}_3'']}{[\text{HCO}_3']}$  zu  $6\cdot 10^{-11}$  berechnet. Dieses

Ergebnis stimmt mit den Verss. von Mc COY (Amer. Chem. Journ. 29. 437; C. 1903. I. 1390) überein, widerspricht aber den Berechnungen von SHIELD (Ztschr. f. physik. Ch. 12. 144; C. 93. II. 904). Vf. deckten aber in letzteren einen grundsätzlichen Irrtum auf, nach dessen Korrektur Übereinstimmung mit den von ihnen ausgeführten Messungen sich ergab. Auch die Bestst. von KOELICHEN (Ztschr. f. physik. Ch. 33. 172; C. 1900. II. 5) stehen bei einer kritischen Neuberechnung mit den anderen nicht mehr im Widerspruch. Aus den nunmehr übereinstimmenden Ergebnissen von vier verschiedenen Untersuchungsverf. wurde die Hydrolyse von Sodalsgg. verschiedener Konzentration bei 18 und 25° berechnet und wie folgt gefunden:

Gesamt- konzentration $\text{Na}_2\text{CO}_3$ Mol/l	Hydrolyse bei 18°		Hydrolyse bei 25°	
	OH' Millimol/l	OH' % der Gesamt-konzentrat.	OH' Millimol/l	OH' % der Gesamt-konzentrat.
0,2	2,6	1,3%	3,4	1,7%
0,1	2,2	2,2 "	2,9	2,9 "
0,05	1,7	3,5 "	2,3	4,5 "
0,01	0,87	8,7 "	1,13	11,3 "
0,005	0,62	12,4 "	0,80	16 "
0,001	0,27	27 "	0,34	34 "

Die Alkalität von  $\text{NaHCO}_3$ -Lsgg. ist über ein weites Konzentrationsgebiet konstant. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 38. 243—74. August.) PROSKAUER.

G. Chesneau, *Über die Analyse der Monazitsande*. Man schließt zunächst das Mineral in der Weise auf, daß man 2,5 g der feingepulverten Substanz eine Stde. lang mit 15 g  $\text{NaKCO}_3$  bei lebhafter Rotglut schm., die M. mit sd. 1%ig. Natronlauge aufnimmt, filtriert, den unl. Rückstand mit k. W. wäscht, mit h. 5%ig. HCl behandelt und den Rückstand der gleichen Behandlung wie oben unterwirft. Man erhält auf diese Weise eine salzsaure Lsg. A, welche die seltenen Erden mit  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ , Fe etc. enthält, einen unl. Rückstand B, welcher nur aus  $\text{TiO}_2$  u.  $\text{ZrO}_2$  mit Spuren von  $\text{SiO}_2$  u.  $\text{CaO}$  besteht, und eine alkal. Lsg. C, in der sich  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  und die gesamte Phosphorsäure befinden. B u. C werden in üblicher Weise analysiert. Für die Analyse von A hat Vf. folgende Arbeitsweise befolgt. Die Lsg. A wird, nachdem sie von event. vorhandenem Pb, Cu etc. befreit worden ist, so weit verdünnt, daß sie genau 4% HCl enthält, darauf in der Hitze pro 100 cem mit 4 g krystallisierter Oxalsäure versetzt u. 2 Tage beiseite gestellt. Man erhält so eine das  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ , Fe etc. enthaltende Lsg., welche in üblicher Weise weiter analysiert wird, und die Oxalate der seltenen Erden, welche mit oxalsäurehaltigem W. gewaschen, getrocknet und in einem weiten Tiegel bei einer Temp. unterhalb 500° verascht werden.

Die so gewonnenen Oxyde löst man in h. konz.  $\text{HNO}_3$ , event. unter Zusatz von etwas  $\text{H}_2\text{O}_2$ , dampft die Lsg. bei 130° bis zum Verschwinden der sauren Dämpfe ein, nimmt den Rückstand in 150 cem h. W. wieder auf u. trennt das Thorium nach dem Verf. von WYROUBOW u. VERNEUIL durch doppelte Fällung mittels reinem, phosphorsäurefreiem  $\text{H}_2\text{O}_2$  unter Zusatz von etwas Ammoniumnitrat ab. Das Filtrat vom Thoriumniederschlag wird auf 500 cem aufgefüllt. In 100 cem dieser Fl. fällt man die Gesamterden durch  $\text{NH}_3$  und wägt. In weiteren 100 cem bestimmt man das Cerium auf volumetrischem Wege nach JOB (s. u.) mittels  $\text{PbO}_2$  u. im Rest der



Fl. die Yttererden als Kaliumdoppelsulfate, während sich der Gehalt an Lanthan- u. Didymoxyden aus der Differenz ergibt.

Zur Ausführung der volumetrischen Cerbestimmung nach JOB dampft man die oben erwähnte Lsg. auf dem Wasserbade nahezu zur Trockne, gibt 10 cem  $\text{HNO}_3$  u. 2 g  $\text{PbO}_2$  hinzu und läßt eine Stde. in der Kälte unter bisweiligem Umrühren stehen. Man behandelt eine bekannte Gewichtsmenge Cerammoniumnitrat, welche möglichst die gleiche Menge Cer wie die Probe enthält, in derselben Weise, filtriert beide Fl. durch Asbest derart, daß keine Spur von  $\text{PbO}_2$  durch das Filter geht, wäscht mit reiner  $\text{HNO}_3$  nach und titriert mit stark verd.  $\text{H}_2\text{O}_2$ . — Die Analyse eines angereicherten Monazitsandes aus Madagaskar ergab folgende Werte.  $\text{ThO}_2$ : 5,5,  $\text{CeO}_2$ : 22,6, Lanthan- und Didymoxyde: 25,0, Yttererde: 0,8,  $\text{ZrO}_2$ : 1,6,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ : 3,7,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 0,8,  $\text{MgO}$ : 0,4,  $\text{CaO}$ : 0,5,  $\text{P}_2\text{O}_5$ : 23,5,  $\text{SiO}_2$ : 8,8,  $\text{TiO}_2$ : 6,7, Glühverlust: 0,4, Mn: Spuren. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 429—31. [14/8.\*]) DÜSTERB.

Herbert Edmeston Watson, *Eine Methode zur genauen volumetrischen Bestimmung des Sauerstoffs in der Luft*. Der im Original schematisch gezeichnete App. ermöglicht eine genaue Best. des O der Luft innerhalb  $1\frac{1}{2}$  Stdn. Die zu untersuchende Luft wird mittels eines Quecksilbermanometers auf ein am App. fixiertes Volumen gebracht, dann in die Phosphorbürette getrieben und von dort aus mit einer Sprengelpumpe in den Meßraum zurückgepumpt, wo das ursprüngliche Volumen wieder hergestellt wird; aus der Druckdifferenz ergibt sich die Menge des O. (Journ. Chem. Soc. London 99. 1460—66. August. Cambridge. Trinity College.) FRANZ.

R. Bernier und G. Péron, *Bestimmung kleiner Mengen von Jod in den Flüssigkeiten des Organismus*. (Vgl. Journ. Pharm. et Chim. [7] 3. 242; C. 1911. I. 1155.) Die l. c. beschriebene Methode zur Best. der Jodide ist auch zur Best. des gebundenen Jods in den physiologischen und pathologischen Körperfl. verwendbar. Ist das Jod in organischer Bindung vorhanden, so muß es vorher durch Glühen mit Alkali in Jodid verwandelt werden. Hierbei beobachteten Vf. bisweilen, daß der Endpunkt der Titration durch ein fortgesetztes Nachbläuen unscharf wurde, eine Erscheinung, die auf die Ggw. geringer Nitritmengen zurückzuführen war. In solchen Fällen empfehlen Vf., folgende Arbeitsweise, die speziell für die Best. des Jods im Harn ausgearbeitet worden ist, zu befolgen. Man trocknet in einer Porzellan- oder Nickelschale 10—20 cem Harn zusammen mit 0,5 g KOH bei  $100^\circ$  ein, glüht den Rückstand über einer Spirituslampe, nimmt die M. nach dem Erkalten mit etwas W. auf, filtriert und wäscht sorgfältig mit einer 10%ig. NaCl- oder  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lsg. aus. Man versetzt das Filtrat samt Waschwasser mit einigen Krystallen  $\text{KMnO}_4$ , erhitzt einige Minuten zum Sieden, entfärbt die h. Fl. durch 5 cem A., füllt auf 110 cem auf und filtriert. 100 cem Filtrat versetzt man mit 1 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  u. 10 cem Essigsäure, kocht zur Entfernung des Nitrits 5—10 Minuten lang, kühlt ab, gibt 10 cem Essigsäure und 5 cem einer 10%ig. KJ-Lsg. hinzu u. titriert das freigewordene Jod in üblicher Weise. Man addiert zu der verbrauchten Anzahl cem Thiosulfatlsg. 10% hinzu, multipliziert mit 0,0127, bzw. 0,00127 und dividiert die Summe durch 6, wodurch man die in der Probe enthaltene Menge Jod erhält.

Bei Fl., welche viel organische Substanz enthalten, muß die KOH-Menge erhöht werden. In diesem Falle empfiehlt es sich, wegen der Schwerlöslichkeit des Jodats in stark alkal. Lsgg., die Fl. nach dem Abfiltrieren und Auswaschen der Kohle in Ggw. von Helianthin durch HCl zu neutralisieren und darauf durch 10 Tropfen Natronlauge wieder alkal. zu machen. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 4. 151—57. 15/8.) DÜSTERBEHN.

**G. Blanc**, *Über einige Methoden zur Bestimmung der Nitrite im Wasser*. Vf. hat die Methoden von TROMMSDORFF & GRIESS miteinander auf ihre Brauchbarkeit hin verglichen und festgestellt, daß die erstere versagt, weil bei ihr nach Ablauf der ersten Rk.:  $\text{HNO}_2 + 2\text{HJ} = 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{J} + 2\text{NO}$  eine zweite Rk.:  $2\text{NO} + \text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HNO}_2$  einsetzt, welche ein fortwährendes Nachbläuen bewirkt, so daß nicht die vorhandene freie  $\text{HNO}_2$ , sondern der O bestimmt wird. Die Methode von GRIESS besitzt diesen Fehler nicht. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 4. 205—12. 1/9.) DÜSTERBEHN.

**C. Reichard**, *Über die Bestimmung des Siliciums in graphitreichen Sorten von Roheisen*. Die Verf. zur Best. des Si in Roheisen oder Stahl beruhen fast ausschließlich auf der Überführung des als Eisensilicid vorhandenen Si mittels  $\text{HNO}_3$  in  $\text{SiO}_2$ , welche Methode auch eine gleichzeitige Best. von P gestatten. Liegt jedoch der C als Graphit vor, so empfiehlt sich die Best. von P und  $\text{SiO}_2$  in getrennten Lsgg. Vf. gibt hierzu folgende Vorschrift: 15—30 Min. langes Glühen von 1 g feingepulvertem Roheisen im Pt-Tiegel vor dem Gebläse. Auflösen in 25%ig.  $\text{HCl}$ , etwa Ungelöstes wird mit rauchender  $\text{HNO}_3$  behandelt. Vereinen der sauren Lsgg., Abfiltrieren des Graphits, Best. der  $\text{SiO}_2$  nach bekanntem Verf. Ist der Nd. gefärbt, so wird er unter Überleiten von O über dem Gebläse weiß gebrannt, wodurch Graphit als  $\text{CO}_2$  verflüchtigt wird. (Pharm. Zentralhalle 52. 939 bis 940. 7/9.) GRIMME.

**A. Golubinzew**, *Methode zur schnellen Bestimmung von Eisenoxyd im Zement*. Die Lsg., die man durch Auflösen von Zement in schwacher  $\text{HCl}$  nach DEMENTIEFF (Le fondement scientifique de la technique de ciments de construction, 1905) erhält und aus der sich die  $\text{SiO}_2$  erst nach längerem Kochen ohne Beeinflussung der Ergebnisse auszuschcheiden beginnt, wird mit  $\text{SO}_2$  oder  $\text{H}_2\text{S}$  reduziert und, nach dem Verjagen des Reduktionsmittels durch längeres Kochen und Einleiten von  $\text{CO}_2$ , mit  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{KMnO}_4$  in Ggw. von  $\text{MnSO}_4$  und Phosphorsäure nach ZIMMERMANN-REINHARDT titriert. (Chem.-Ztg. 35. 961—62. 2/9.) RÜHLE.

**Tswett**, *Über ein neues Farbreagens der Callose*. (Vgl. MANGIN, C. r. d. l'Acad. des sciences 151. 279; C. 1910. II. 1063.) Ein die Callose augenblicklich färbendes Reagens erhält man durch spontane Oxydation einer Lsg. von 1 g Resorcin in 100 ccm W. und 0,1 ccm konz. Ammoniakfl. Nach einigen Tagen hat die Fl. eine schön blaue Farbe angenommen, die sich in der Folge immer mehr vertieft. Man verwendet diese Fl. verd. und unverd. Das Reagens ist monatelang haltbar. Der so erhaltene blaue Farbstoff scheint mit dem Resorcinblau von WÜRSTER, vielleicht auch mit dem Lackmoid identisch zu sein: er wird vom Vf. *Resoblau* genannt. Dieser Farbstoff färbt Cellulose nicht, dagegen verholzte Membran und vor allem die Callose der Siebröhren intensiv blau. Die verholzte Membran färbt sich übrigens erst bei längerer Einw., auch das Protoplasma und mehr noch die Zellkerne nehmen gleichfalls Resoblau, wenn auch nur in geringem Maße, an. — Das Resoblau kann mit anderen Farbstoffen kombiniert werden und gibt alsdann doppelte Färbungen. So färbt ein Gemisch von Kongorot und Resoblau die Cellulose rot, die Callose blau, ein Gemisch von Eosin und Resoblau die Cellulose rosa, die Callose blau. Behandelt man die Schnitte zuerst eine Minute mit dem CHODATSchen Reagens u. dann eine halbe Minute mit Resoblau, so wird die Cellulose rot, das Holz, der Kork u. die Cuticula gelb, die Callose blau gefärbt. — Die Färbungen mit Resoblau sind in Glycerin nicht, wohl aber in konz. Kaliumacetatlsg., HOYERScher Lsg. und Canadabalsam beständig. — An Stelle von Resoblau kann man auch Lackmoid in 0,5%ig. Lsg. unter Zusatz von  $\text{NH}_3$  oder Borax verwenden, jedoch ist

diese Lsg. nur einige Tage beständig. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 503—5. [28/8.\*]) DÜSTERBEHN.

**H. Kappen**, *Zur Analyse des Kalkstickstoffs*. I. Bestimmung des Gesamtstickstoffs. Vf. hat die Angaben MONNIERS (S. 390) an deutschem Materiale nachgeprüft und dabei gefunden, daß nach dem einfachen und nach dem für  $\text{HNO}_3$ -haltige Stoffe abgeänderten KJELDAHLsche Verf. gleiche Werte für den Gesamt-N-Gehalt erhalten werden. — II. Bestimmung des Cyanamid- und Dicyandiamidstickstoffs. Kurze kritische Besprechung hierfür gebräuchlicher Verff., vgl. STÜTZER, S. 793. (Chem.-Ztg. 35. 950—52. 31/8. Jena. Agrikulturchem. Abt. d. Landw. Vers.-Stat. an d. Univ.) RÜHLE.

**Ed. Polenske**, *Beiträge zum Nachweis der Benzoesäure in Nahrungs- und Genußmitteln*. I. Über die quantitative Bestimmung der gesamten Benzoesäure in Preiselbeeren und Preiselbeerkompot. Das Verf., welches auch auf andere Pflanzenstoffe angewandt werden kann, zerfällt 1. in die Auslaugung des Rohstoffes mit 96%ig. A. bei 70° eine Stde. lang; 2. in die Herst. der Rohbenzoesäure; 3. in die Reinigung der Rohsäure durch das Oxydationsverf. mit Permanganat nach C. v. d. HEIDE u. F. JAKOB (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 19. 137; C. 1910. I. 1189) und 4. in die Sublimation u. das Titrieren der reinen Benzoesäure. Die alkoh. Fl. wird mit starker NaOH alkalisiert, durch eine WITTSche Platte filtriert und der Rückstand mit A. ausgelaugt. Das klare alkalische Filtrat wird vom A. befreit, der Rückstand mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  angesäuert u. in einen Schüttelzylinder filtriert, wo die Fl. mit Ä. und PAe. von Kp. 50° geschüttelt wird. Dem äth. Auszug entzieht man durch NaOH die Benzoesäure. Die wss. Benzoatlsg. wird mit  $\text{KMnO}_4$ -Lsg. von organischen Beimengungen befreit, das überschüssige Permanganat durch Natriumsulfit beseitigt und mittels verdünnter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Lsg. der ausgeschiedene Braunstein in Lsg. übergeführt. Der klaren, farblosen Lsg. wird die Benzoesäure durch Ä. entzogen. Die äth. Lsg. filtriert man durch entfettete Watte, destilliert den Ä. ab, bringt den in wenig Ä. gelösten Rückstand unter Zusatz einiger Stäubchen Bimssteinpulver in ein Reagensglas, destilliert den Ä. ab, bedeckt den trockenen Rückstand mit trockenem, gereinigtem Seesand u. sublimiert, wozu man als Heizbad ein Wägegläschen benutzt, das mit Paraffinöl gefüllt ist. Die Sublimation wird bei 180—190° bewerkstelligt. Die Krystalle werden in A. gel. und die Lsg. unter Zusatz von Phenolphthalein titriert. 1 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Lauge entspricht 0,0122 g Benzoesäure.

Die in den untersuchten Proben frischer Preiselbeeren natürlich vorkommende Gesamtmenge von Benzoesäure betrug, je nach dem Reifezustand der Beeren, 0,089—0,206%. In je 100 g Heidelbeeren (*Vacc. myrtillus*) und Walderdbeeren konnte weder Benzoesäure, noch Salicylsäure nachgewiesen werden.

II. Über den Nachweis von Benzoesäure im Wein. Vf. prüfte das Verf. von v. d. HEIDE und JAKOB (l. c.) nach. Zur Isolierung der Benzoesäure empfiehlt Vf. die angesäuerte Weinslg. in klar filtriertem Zustande mit Ä. anzuschütteln; es waren bei weiterer Ausführung der Vorschrift der genannten Autoren noch 2 mg Benzoesäure in 100 ccm Wein nachweisbar. Durch das Oxydationsverfahren mit  $\text{KMnO}_4$  wurden auch beim Wein farblose Benzoatlsgg. erhalten, deren äth. Ausschüttlungen Rückstände von genügender Reinheit für den Nachweis der Benzoesäure hinterließen; vorhandene Salicylsäure wurde durch  $\text{KMnO}_4$  zerstört. Zur Identifizierung der Benzoesäure nach Überführung in Salicylsäure durch Schmelzen mit festem Ätzkali gibt Vf. eine genaue Vorschrift an, die den Nachweis der aus der Benzoesäure gebildeten Salicylsäure mindestens ebenso empfindlich gestaltet, wie

die MOHLERSche Probe. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 38. 149—54. Aug. [Januar.] Chem. Lab. des Kaiserl. Gesundh.-Amtes.) PROSKAUER.

Otto von Fürth, *Über eine neue Modifikation des forensisch-chemischen Blutnachweises*. Das Verf. beruht auf der Verbindung der von LEERS (Die forensische Blutuntersuchung, Berlin, J. SPRINGER, 1910, S. 27) angegebenen Pyridinreaktion mit der Leukomalachitgrünprobe (vgl. ADLER, Ztschr. f. physiol. Ch. 41. 59; C. 1904. I. 972 u. MICHEL, Chem.-Ztg. 35. 389; C. 1911. I. 1559). Der Hauptnachteil aller peroxydaseartiger Rkk. des Blutfarbstoffs besteht in dem Mangel an Spezifität, da zahlreiche Stoffe die Eigenschaft besitzen, ähnlich wie der Blutfarbstoff, bei Ggw. von  $H_2O_2$  oxydierend, bezgl. O-übertragend zu wirken. Um solche Stoffe auszuschcheiden, verfährt Vf. zunächst nach LEERS (l. c.) derart, daß er das blutverdächtige Objekt in einem Reagensglase mit wenig 50%ig. KOH und A. einige Minuten kocht u. die Fl. nach dem Erkalten mit einigen cem Pyridin ausschüttelt. Das hämatinhaltige Pyridin wird nochmals mit wenig konz. KOH ausgeschüttelt u. dann 1 cem des Pyridins auf Filtrierpapier übertragen und mit einigen Tropfen der Lsg. der Leukomalachitgrünbase (1 g in 50 cem Eg. auf 0,5 l mit W. aufgefüllt; etwaige Grünfärbung ist durch Ausschütteln mit Chlf. zu beseitigen), der man 1%  $H_2O_2$  zugefügt hat, benetzt. Je nach der Menge des vorhandenen Hämatins tritt sofort oder nach kurzer Zeit Grünfärbung ein. Durch etwa vorhandene energische Oxydationsmittel (wie  $KMnO_4$  und  $PbO_2$ ) bedingte Störungen der Rk. werden mit Sicherheit vermieden, wenn man das zu prüfende Objekt vor dem Auskochen mit KOH mit einigen cem 50%ig. Hydrazinlg. behandelt; die Hydrazinreste sind durch sorgfältiges Abspülen mit W. wieder zu entfernen. (Ztschr. f. angew. Ch. 24. 1625—28. 1/9. [7/7.] Wien.) RÜHLE.

Franz Mallmann, *Ein lehrreicher Fall für Weinsachverständige*. Ein gezuckerter 1910er Obermoseler mit 12,8—12,9% Säure war mit einem säurearmen rheinhessischen Weine mit 6% Säure verschnitten worden, wobei von einer mechanischen Durchmischung Abstand genommen worden war. 2 Monate nach dem Verschneiden waren aus dem betreffenden Lagerfasse Proben entnommen worden, u. zwar je eine oben aus dem Spundloche, aus der Mitte des Fasses u. unten aus dem Fasse. Der Säuregehalt der 3 Proben war:

Oben . . . . .	7,7%	Gesamtsäure	Unten . . . . .	12,5%	Gesamtsäure
Mitte . . . . .	8,7	„		„	„

Die Säuredifferenz beträgt 4,8% Gesamtsäure. Die beiden Weine hatten sich also nicht durch Diffusion von selbst gemischt, und es war auf Grund der gleichmäßigen und fast gleichbleibenden Kellertemperatur anzunehmen, daß eine solche Mischung vielleicht erst nach Jahr und Tag eingetreten wäre. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 22. 236—39. 15/8. [30/4.] Traben-Trarbach.) RÜHLE.

Doemens, *Über die Bieruntersuchung nach Balling*. II. Mitteilung. (I. Mitteilung vgl. Ztschr. f. ges. Brauwesen 33. 417 u. 428; C. 1910. II. 1096.) In der gemeinschaftlich mit F. Pawlowski ausgeführten Arbeit prüfte Vf. die BALLINGSche Zahl 2,0665 durch Beobachtung des Verlaufs mehrerer Gärungen im Betriebe auf ihre Richtigkeit. Es ergaben sich folgende Hauptresultate: 1. Die Zahl 2,0665 ist etwas zu hoch; sie ergibt im gelagerten Bier 0,15—0,2 mehr als der vor der Gärung ermittelte korrigierte p-Wert. — 2. Der Hefefaktor BALLINGS 0,11 ist ebenfalls zu hoch; er betrug unter Berücksichtigung des bei der Haupt- und Nachgärung sich bildenden A. in einer Münchner Brauerei ungefähr 0,055. — 3. Wird der p-Wert vor der Gärung bestimmt, so ist derselbe für das mit der Anstellhefe in die Würze

gelangende W. zu korrigieren. — 4. Die kleine (ungenauere) Formel für p gibt infolge der lockeren Bindung der CO<sub>2</sub> bei Bottichbier einen höheren Wert als die große Formel mit der Zahl 2,0665, während beim gelagerten Bier bei entsprechender Best. des m-Wertes die beiden Formeln übereinstimmende Resultate geben. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 34. 369—73. 29/7. 385—90. 5/8.) KEMPE.

H. Wolff, *Zur Bestimmung der Deckkraft von Farben*. (Vgl. S. 809 u. RAGG, S. 1067.) Die starke Veränderung von frisch mit Öl angerührten Farben in der ersten Zeit ist nur zum Teil eine Folge von eingetretener Verseifung (B. von Zink- u. Kalkseifen). Auch bei völligem Ausschluß einer Verseifung lassen sich derartige, nicht das Deckvermögen allein betreffende Änderungen frisch bereiteter Ölfarben konstatieren. (Farbenzeitung 16. 2743. 2/9. Berlin.) HÖHN.

Hans Wolff, *Einige Winke für die Laboratoriumspraxis. Die Bestimmung des Abdampfrückstandes von Terpentinöl* läßt nur dann richtige Werte erwarten, wenn das Verdampfen bei hoher, dem Siedebeginn des Öles naheliegender Temp. vorgenommen wird, da bei niedrigen Temp. (Wasserbad) Oxydation und Verharzung während des Abdampfens zu befürchten ist. Man bettet eine Platinschale bis an den Rand in Sand, erhitzt auf ca. 150° u. läßt dann erst das Terpentinöl einfließen (vgl. HERZFELD, Chem.-Ztg. 34. 885; C. 1910. II. 846). Das dabei häufig zu beobachtende Überkriechen des Rückstandes gegen Ende des Verdampfens läßt sich dadurch vermeiden, daß man einen Blechzylinder von ca. 5 cm Höhe u. einen den oberen Schalendurchmesser um 1 cm übertreffenden Durchmesser über die Schale stülpt und ca. 1/2 cm in den Sand einbettet. — Bei der *Extraktion von Ölen oder Lacken* aus damit bereiteten *Farben* mit Ä. etc. wird, wenn die Farbe Zink oder Kalk enthält, meist eine geringe Menge dieser Stoffe in Form von Seifen im Öl zurückgehalten, so daß dieses weiß und trübe erscheint; durch einige Tropfen verd. Essigsäure wird die Seife leicht zerlegt und das Extrakt völlig klar. — Bei Feststellung von Art u. Reinheit des verwendeten Öles in der Unters. von Anstrichfarben tritt beim Abdampfen des Lösungsmittels bisweilen partielle Oxydation ein, so daß man bei Best. der Jodzahl zu niedrige Werte erhält; man verhindert dies leicht, wenn man während des Abdampfens u. Abkühlens einen trockenen Kohlen-säurestrom durch die Fl. leitet. (Farbenzeitung 16. 2746. 2/9. Berlin.) HÖHN.

## Technische Chemie.

J. O. Arnold und A. Mc William, *Die Eisen- und Stahlindustrien von Sheffield*. (Vgl. Journ. Soc. Chem. Ind. 30. 861.) Zusammenfassende Darst. der Entw. dieser Industrien (vgl. nachfolgendes Ref.). (Journ. Soc. Chem. Ind. 30. 995—97. 31/8. Sheffield.) RÜHLE.

Ernest A. Smith, *Die Silberindustrie von Sheffield*. (Vgl. vorsteh. Ref.) Es werden Silberwaren und silberplattierte Waren hergestellt; Vf. gibt eine zusammenfassende Darst. der Entw., insbesondere in der Herst. silberplattierter Waren. Unter „Standard“- oder „Sterling“-Silber wird eine Legierung aus 925 Tln. Ag u. 75 Tln. eines anderen Metalls (zumeist Cu), unter „Britania“-Silber eine solche aus 959 Tln. Ag und 41 Tln. eines anderen Metalls (zumeist Cu) verstanden. (Journ. Soc. Chem. Ind. 30. 997—99. 31/8. Sheffield. Assay office.) RÜHLE.

Jancu Weinstein, *Zur Kenntnis der Koagulationsverhältnisse der löslichen Eiweißstoffe des Malzes und der Einwirkung der proteolytischen Enzyme auf das koo-*

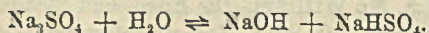
*gulierbare Eiweiß.* Die Ggw. eines eiweißabbauenden Enzyms im Malz, welche von WEIS (Ztschr. f. ges. Brauwesen 26. 301; C. 1903. II. 298) sichergestellt ist, legt die Frage nahe, wie sich das Enzym gegenüber den in Malzwürzen vorhandenen, durch Kochen koagulierbaren Stickstoffverbindungen verhält. Einen Einblick in diese Verhältnisse suchte Vf. dadurch zu gewinnen, daß er die Menge des koagulierbaren N vor und nach der Einw. des Enzyms, und zwar bei verschiedenen Temp. und nach verschiedenen Zeiten bestimmte. Gleichzeitig untersuchte er die Bedingungen und Erscheinungen der Koagulation der l. Eiweißstoffe überhaupt. Verss. mit Auszügen von hellem Darmmalz ergaben, daß für die Wrkg. des eiweißspaltenden Enzyms (Peptase) das Optimum bei Auszügen mit destilliertem W. bei 45—50°, mit Münchener Leitungswasser bei 50° und mit Gipswasser bei 50—54° liegt. Bei Auszügen mit Gipswasser ist der Gehalt an l. N am größten, während der an koagulierbarem am geringsten ist. Destilliertes W. nimmt eine Mittelstellung zwischen Gips- und Leitungswasser ein. Die Enzymwirkung äußert sich am kräftigsten in mit destilliertem W. bereiteten Auszügen, was jedenfalls auf die Abwesenheit von Salzen zurückzuführen ist, die das Enzym in seiner Tätigkeit hemmen. — Die gleichen Verhältnisse zeigten sich bei dunklem Darmmalz. — Beim Keimen der Gerste auf der Tenne nimmt der l. N bis zum 5. Keimungstag zu, der koagulierbare aber vom 3. bis 6. Tag. — Gleichzeitig mit der Verminderung der l. u. koagulierten Eiweißkörper beim Darren des Malzes findet auch eine Verschiebung des Ausflockungspunktes statt. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 34. 308—11. 24/6. 322—26. 1/7. München. Gärungschem. Lab. der technisch. Hochschule.)

KEMPE.

**Gottf. Jakob**, *Die Wertverminderung des Farbmalzes durch hohen Wassergehalt und niedrige Extraktausbeute* ist nach den Berechnungen des Vf. über die pekuniären Nachteile als nicht allzu hoch anzuschlagen. Vor allem stelle man beim Farbmalzverkauf hohe Anforderungen an Färbevermögen und Geschmacksreinheit. (Wchschr. f. Brauerei 28. 341—44. 5/8. München. Speziallab. für die gesamte Brauerei- u. Mälzereibetriebskontrolle.)

KEMPE.

**Ernst Kraus**, *Natriumsulfat und Natriumchlorid in der Färberei.* Vorläufige Mitteilung. Für Zwecke der substantiven Baumwollfärberei wurden bisher Glaubersalz und Kochsalz als gleichwertig angesehen, während man für das Färben der Halbwole nach dem Einbadverf. fast allgemein nur Glaubersalz anwendet. Für viele Zwecke sollte man jedoch Salze einbasischer starker SS., z. B. NaCl, bevorzugen, da Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> durch sd. W. zum Teil gespalten wird:



(Vgl. ARNDT, Ztschr. f. anorg. Ch. 28. 365; C. 1901. II. 1291.) Dementsprechend haben Verss. des Vf. ergeben, daß Lsgg. von Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> im Gegensatz zu NaCl bei Siedetemp. einen erheblichen Überschuß an Hydroxylionen enthalten. — Beim Färben der Halbwole nach dem Einbadverf. wird die Wolle durch das in der Hitze alkal. Glaubersalz zweifellos viel mehr geschädigt als durch Kochsalz. Auch in der Wollfärberei muß diese Eigenschaft des Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> berücksichtigt werden, z. B. beim Ankochen in neutraler Flotte und beim Abziehen des Farbstoffes durch sd. Glaubersalzlsg. Die Spaltung des Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erklärt es, daß seine sd. Lsg. auf schon aufgefärbte Farbstoffe viel stärker als W. lösend wirkt, u. daß es die Gleichmäßigkeit der Färbung bei vielen, namentlich sauren Farbstoffen, fördert. Alkaliempfindliche Baumwollfarbstoffe geben beim Färben in Kochsalzlsg. bessere Resultate als in Glaubersalzlsg. (Färber-Ztg. 22. 333—34. 1/9. Wien. Zentral-Lab. der Verein. Färbereien.)

HÖRN.

G. Masera, *Die Küpenfarbstoffe*. Zusammenfassender Vortrag. (Färber-Ztg. 22. 336—43. 1/9. [25/5.\*] Turin. III. Hauptversamml. des Ver. d. Chem.-Coloristen.)

HÖHN.

V. Lommel, *Camphergewinnung in Amani*. (Fortsetzung der (Pflanzer 6. 86; C. 1910. II. 695) beschriebenen Verss. zur Camphergewinnung. Durch Dest. der Blätter des Campherbaumes. (Pflanzer 7. 441—44. August.)

ALEFELD.

O. Mohr, *Fortschritt auf dem Gebiete der Spiritusbeleuchtungstechnik*. Zusammenfassender Vortrag auf der Tagung des Vereins deutscher Chemiker in Stettin. (Ztschr. f. Spiritusindustrie 34. 347—48. 13/7. 359—60. 20/7. 372. 27/7.) KEMPE.

## Patente.

Kl. 1b. Nr. 238558 vom 21/4. 1910. [28/9. 1911].

Ernst Justus Kohlmeyer, Charlottenburg, *Verfahren, unmagnetische Erze oder Hüttenprodukte der magnetischen Aufbereitung zugänglich zu machen*. Die Sulfide oder Oxyde werden durch Erhitzen mit Eisenoxyd oder Eisenoxyd gebenden Stoffen in ein Prod. übergeführt, das sich entweder aus nicht magnetisch gebliebenen Oxyden — bezw. Sulfiden — und magnetischen Ferriten zusammensetzt, oder aus magnetischen Ferriten — bezw. Sulfidverb. — von verschiedener Permeabilität besteht.

Kl. 12a. Nr. 238739 vom 11/6. 1910. [30/9. 1911].

Paul Piccard, Genf, *Verfahren zur Herstellung von Salzkristallen aus einer gesättigten Salzlösung*. Es zirkuliert in einem mit stehendem Heizkörper versehenen, aus zwei kommunizierenden Hälften bestehenden Verdampfer die zu verdampfende Lsg. bald in einer, bald in anderer Richtung durch die beiden Apparahälften selbsttätig in einem geschlossenen Kreislauf, um die Ablagerungen von Salzen, welche an gewissen Stellen des Verdampfungsapp. haften, beständig zu entfernen.

Kl. 12h. Nr. 238367 vom 26/6. 1909. [25/9. 1911].

(Zus.-Pat. zu Nr. 201279 vom 24/6. 1905; C. 1908. II. 1139.)

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Erzeugung beständiger langer Lichtbogen und deren Verwendung zu Gasreaktionen*. Man kann die Gase auch so in entgegengesetzten Richtungen am Flammenbogen entlang führen, daß man sie an einer oder mehreren zwischen den Elektroden befindlichen, aber nicht auf der ganzen Rohroberfläche gleichmäßig verteilten Stellen einführt und an den Elektroden, bezw. den als Elektroden dienenden Ofenteilen abführt.

Kl. 12h. Nr. 238368 vom 7/8. 1909. [27/9. 1911].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Erzeugung beständiger, langer Lichtbogen, insbesondere für Gasreaktionen*. Es wird der Ausgangspunkt des Lichtbogens auf der Oberfläche einer hohlen, zweckmäßig gekühlten Elektrode durch lokale Beeinflussung des in der Nähe der Elektrode befindlichen Lichtbogenteils zum Wandern gebracht.

Kl. 12i. Nr. 238372 vom 6/8. 1909. [25/9. 1911].

Giorgio Levi, Rom, *Verfahren zur Herstellung von Phosphorsäureanhydrid* durch Erhitzen von Phosphorit u. einem festen Oxyd im elektrischen Ofen, dadurch

gekennzeichnet, daß dabei das Oxyd in solcher Menge und in Ggw. einer Metallfarbverb. u. eines Alkalisalzes zur Anwendung kommt, daß als Reaktionsrückstand eine Mineralschmelzfarbe erhalten wird. So wird durch Hinzufügung von Kobaltoxydul und wasserfreiem Natriumcarbonat zu der Mischung von Phosphorit und Kieselsäure nach Verdampfung des Phosphorsäuranhydrids als Rückstand sogen. „Sächsischblau“ gewonnen.

**Kl. 12i. Nr. 233569** vom 8/9. 1910. [29/9. 1911].

**W. Lachmann**, München, *Verfahren zur Gewinnung von Stickstoff-Wasserstoff-Gasgemischen* mit Hilfe von abwechselnder Oxydation und Reduktion geeigneter Hilfsstoffe, wie Kupfer für die Stickstoffgewinnung und Eisen für die Wasserstoffgewinnung. Zu dem Zwecke, die Wärmeverluste zu verringern u. die Einrichtung und deren Betrieb zu vereinfachen, werden beide Prozesse (Stickstoffprozeß und Wasserstoffprozeß) in einem einzigen Ofen ausgeführt und die für die Stickstoffgewinnung nötige Luft und der für die Wasserstoffherzeugung nötige Wasserdampf im Gemisch durch den Ofen geleitet, und es soll sowohl das oxydierte Eisen, als auch das oxydierte Kupfer durch ein und dasselbe Reduziergas wieder desoxydiert u. dadurch regeneriert werden. Es erweist sich als vorteilhaft, bei der Regenerationsperiode das Reduziergas zuerst über das Eisen zu führen, um es auf das letztere unverdünnt einwirken zu lassen, bei der Oxydationsperiode aber das Luftwasserdampfgemisch zuerst über das Kupfer zu führen, um den freien Sauerstoff des Gemisches möglichst durch das leichter reduzierbare Kupfer zu binden und die Erwärmung, die das Gasgemisch durch die wärmeerzeugende Oxydation des Kupfers erleidet, der darauffolgenden Wasserdampferzeugung zugute kommen zu lassen. Eine Ausführungsform des Verf. besteht darin, den Stickstoff- u. den Wasserstoffprozeß in der Weise zu einem einzigen Prozeß zu vereinigen, daß für den Stickstoffprozeß derselbe Hilfsstoff (Eisen) benutzt wird wie für den Wasserstoffprozeß. Das gewonnene Gemisch von Stickstoff und Wasserstoff dient zur katalytischen Herst. von Ammoniak.

**Kl. 12k. Nr. 238450** vom 14/9. 1909. [28/9. 1911].

**Fritz Haber**, Karlsruhe i. B., *Verfahren zur Darstellung von Ammoniak aus den Elementen durch Katalyse unter Druck bei erhöhter Temperatur*. Die Vereinigung wird unter sehr hohen Drucken von etwa 100 Atm., zweckmäßig aber von 150—250 Atm. und mehr vorgenommen. Unter Verwendung von Eisen als Katalysator kann man bei 650—700° pro l Kontaktraum in der Stunde 250 g Ammoniak gewinnen.

**Kl. 12i. Nr. 238570** vom 13/1. 1911. [28/9. 1911].

(Zus.-Pat. zu Nr. 186398 vom 13/10. 1906; C. 1907. II. 758.)

**Saccharin-Fabrik Akt.-Ges. vorm. Fahlberg, List & Co.**, Salbke-Westerhüsen, *Verfahren zur Darstellung von trockenem Chlorwasserstoffgas aus Kochsalz mittels Schwefelsäure unter gleichzeitiger Gewinnung von Bisulfat*. Es wird die Zers. von Kochsalz und Schwefelsäure auf einer heißflüssigen Schicht von Bisulfat vorgenommen.

**Kl. 12p. Nr. 238373** vom 5/5. 1910. [25/9. 1911].

**Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning**, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-isovalerylamino-5-pyrazolon und von 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4- $\alpha$ -bromisovalerylamino-5-pyrazolon*, darin bestehend, daß man 1-Phenyl-3-methyl-4-isovalerylamino-5-pyrazolon, 1-Phenyl-3-methyl-4-isovalerylamino-5-isovaleryloxy-pyrazol, 1-Phenyl-3-methyl-4-isovalerylamino-5-äthoxy-pyrazol und 1-Phenyl-3-methyl-4-isovalerylamino-5-chlorpyrazol oder analoge  $\alpha$ -Bromisovalerylverb. mit



methylierenden Mitteln behandelt. — *1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-isovalerylamino-5-pyrazolon* bildet farblose Krystalle, F. 203°. — *1-Phenyl-3-methyl-4-isovalerylamino-5-pyrazolon* kann man darstellen, indem man salzsaures *1-Phenyl-3-methyl-4-amino-5-pyrazolon* mit isovaleriansaurem Natrium und Isovaleriansäureanhydrid im Ölbad einige Stunden bis auf 170°, zweckmäßig unter Luftabschluß, erhitzt; farblose Krystalle (aus A.); schm. unscharf bei 230°; in W. unl., in Alkali ll. — *1-Phenyl-3-methyl-4-isovalerylamino-5-äthoxyppyrazol* wird gewonnen durch Erhitzen von *1-Phenyl-3-methyl-4-amino-5-äthoxyppyrazol* mit Isovaleriansäure auf 170°; weiße, nadelförmige Krystalle (aus Ä.), F. 115°, unl. in W., ll. in organ. Lösungsmitteln. — *1-Phenyl-3-methyl-4-isovalerylamino-5-chlorpyrazol* schm. bei 120°, unl. in W. — *1-Phenyl-3-methyl-4-isovalerylamino-5-isovaleryloxyppyrazol* entsteht bei der Gewinnung von *1-Phenyl-3-methyl-4-isovalerylamino-5-pyrazolon*, wenn man mit überschüssigem Isovaleriansäureanhydrid längere Zeit und auf höhere Temp. erhitzt. Der in verd. Natronlauge unl. Anteil wird aus Lg. umkrystallisiert. *1-Phenyl-3-methyl-4-isovalerylamino-5-isovaleryloxyppyrazol* schm. bei 122—123°; es ist in den meisten organischen Lösungsmitteln ll., unl. in W. und Alkalien. — *1-Phenyl-2,3-dimethyl-4- $\alpha$ -bromisovalerylamino-5-pyrazolon* bildet farblose Krystalle (aus A.), F. 206°, in W. kaum l., leichter l. in verd. S. Das zu seiner Darst. dienende *1-Phenyl-3-methyl-4- $\alpha$ -bromisovalerylamino-5- $\alpha$ -bromisovaleryloxyppyrazol* wird aus *1-Phenyl-3-methyl-4-amino-5-pyrazolonchlorhydrat* gewonnen; es schm. bei 114—116°.

**Kl. 17 g. Nr. 238690** vom 19/12. 1909. [28/9. 1911].

Rudolf Mewes, Berlin, *Verfahren zur Verflüssigung permanenter Gase*, dadurch gekennzeichnet, daß man eine gegebene Flüssigkeitsmenge dieser Gase unter Anwendung von Saugarbeit zum Verdampfen bei Unterdruck bringt, die abgesaugten Gasdämpfe im Gegenstrom zu dem frischen, möglichst vorgekühlten permanenten Gas (Luft, Stickstoff, Sauerstoff, Kohlenoxyd, Wasserstoff usw.) führt u. so mit Hilfe der Wärmeübertragung die gleiche oder eine größere Menge der gleichen Gase bei Atmosphärendruck verflüssigt.

**Kl. 22 a. Nr. 238596** vom 28/6. 1910. [25/9. 1911].

Farbwerk Mühlheim vorm. A. Leonhardt & Co., Mühlheim a. M., *Verfahren zur Herstellung roter bis brauner nachchromierbarer Azofarbstoffe*, dadurch gekennzeichnet, daß man die Diazoverbb. der Chlor-, Nitro- oder Chlornitroderivate des o-Aminophenols auf die *Aminophenolsulfosäuren* III u. IV ( $\text{NH}_2 : \text{OH} : \text{SO}_3\text{H} = 1 : 3 : 6$ , bezw.  $1 : 3 : 4$ ) einwirken läßt. Man erhält aus S. III und diazotiertem p-Nitro-o-aminophenol einen Farbstoff, der Wolle im sauren Bade gelb anfärbt; diese äußerst unscheinbare Nuance schlägt beim Nachbehandeln mit Bichromat in ein sattes, sehr lebhaftes gelbstichiges Rot um. Läßt man dagegen an Stelle der S. III die S. IV treten, so erhält man auf Wolle in saurem oder neutralem Bade ebenfalls ein Gelb, das aber durch Nachchromieren in ein tiefes Schwarzbraun von hervorragenden Echtheitseigenschaften übergeht.

**Kl. 22 b. Nr. 238487** vom 5/7. 1910. [25/9. 1911].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung nachchromierbarer Farbstoffe der Triphenylmethanreihe*, darin bestehend, daß man die in der Patentschrift 189938 (C. 1907. II. 2009) und ihren Zusätzen und in dem französischen Patent 14118, Zusatz zu 404800, erwähnten Aldehyde einerseits mit 1 Molekül Salicylsäure oder o-Kresotinsäure kondensiert, andererseits mit 1 Molekül einer m-substituierten Salicylsäure oder einer solchen Oxycarbonsäure der Benzol- oder Naphthalinreihe, welche in p Stellung zum Hydroxyl nicht kondensieren kann, vereinigt und die so erhältlichen Leukosäuren oxydiert. Die Patent-

schrift enthält Beispiele für die Kondensation von *o*- und *p*-Kresotinsäure mit *p*-Diäthylaminobenzaldehyd und mit Benzaldehyd-*o*-sulfosäure.

Kl. 22b. Nr. 238488 vom 12/7. 1910. [23/9. 1911].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Benzoylaminooxyanthrachinonen*, darin bestehend, daß man benzyliertes 1,5-Diaminoanthrachinon, bezw. dessen Derivate mit Oxydationsmitteln (mit Ausnahme von Schwefelsäure) behandelt. Man erzielt so mit Hilfe von Braunstein, Persulfaten oder Perchloraten eine vollständigere Oxydation als bei der aus Patentschrift 213500 (C. 1909. II. 1514) bekannten Anwendung von konz., bezw. rauchender Schwefelsäure. — Das aus 1,5-Dibenzoyldiaminoanthrachinon, Oleum und Braunstein dargestellte 1,5-Dibenzoyldiamino-4-oxyanthrachinon löst sich in Pyridin rot, in konz. Schwefelsäure in dünner Schicht graublau, in dicker Schicht rot. Auf Zusatz von Borsäure wird diese Lsg. beim Erwärmen zuerst gelbrot, dann blaurot mit stark roter Fluorescenz. 1,5-Dibenzoyldiamino-4-chloranthrachinon liefert mit Oleum und Kaliumpersulfat 1,5-Dibenzoyldiamino-4-chlor-8-oxyanthrachinon (Lsg. in organischen Lösungsmitteln gelbrot, in konz. Schwefelsäure rot, färbt ungebeizte Baumwolle in der Küpe rot). — Aus 1,5-Dibenzoyldiamino-2-chloranthrachinon entsteht 1,5-Dibenzoyldiamino-2-chlor-4-, bezw. -8-oxyanthrachinon, l. in organischen Solvenzien mit gelbroter Farbe; die gelbrote Lsg. in konz. Schwefelsäure wird auf Zusatz von Borsäure beim Erwärmen violett.

Kl. 22b. Nr. 238550 vom 13/2. 1909. [23/9. 1911].

(Zus.-Pat. zu Nr. 236375 vom 2/2. 1909; C. 1911. II. 322.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Dianthrachinonyl- oder Polyanthrachinonylharnstoffen*. Es lassen sich auch aus den heteronuclearen  $\beta, \beta'$ -Diaminoanthrachinonen, z. B. aus dem 2,6-Diaminoanthrachinon, wertvolle, substituierte Anthrachinonylharnstoffderivate erhalten, z. B. durch Erhitzen der Chloride ( $\beta, \beta'$ -Anthrachinonylendiharnstoffchloride), welche man aus 2,6- oder 2,7-Diaminoanthrachinon und überschüssigem Phosgen, zweckmäßig in Nitrobenzol, in der Kälte erhält, oder der Anthrachinonylendiurethane (aus 2,6- oder 2,7-Diaminoanthrachinon u. Chlorameisensäureester) mit Amino- oder Diaminoanthrachinonen. Man kann, falls man den Harnstoff aus dem  $\beta, \beta'$ -Diaminoanthrachinon mit Phosgen allein bereiten will, auch in der Weise verfahren, daß man die B. der Chloride und die Umsetzung derselben mit  $\beta, \beta'$ -Diaminoanthrachinon zu einer Gesamtoperation vereinigt, indem man in eine l. Suspension von  $\beta, \beta'$ -Diaminoanthrachinonen Phosgen einleitet.

Kl. 22b. Nr. 238551 vom 18/2. 1909. [25/9. 1911].

(Zus.-Pat. zu Nr. 236375 vom 2/2. 1909; C. 1911. II. 322.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Herstellung von  $\beta, \beta'$ -Dianthrachinonylharnstoff*. Der  $\beta, \beta'$ -Dianthrachinonylharnstoff kann auch aus  $\beta$ -Aminoanthrachinon durch Erhitzen mit Harnstoff mit oder ohne Zusatz eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels dargestellt werden.

Kl. 22b. Nr. 238552 vom 25/2. 1909. [25/9. 1911].

(Zus.-Pat. zu Nr. 236375 vom 2/2. 1909; C. 1911. II. 322.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von  $\beta, \beta'$ -Dianthrachinonylharnstoff*. Beim Verf. des Patents 238551 (s. vorst. Ref.) kann der Harnstoff durch Urethane ersetzt werden. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. von  $\beta, \beta'$ -Dianthrachinonylharnstoff aus  $\beta$ -Aminoanthrachinon und Äthylurethan.

Kl. 22b. Nr. 238553 vom 6/3. 1909. [28/9. 1911].

(Zus.-Pat. zu Nr. 236375 vom 2/2. 1909; vgl. C. 1911. II. 322.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Darstellung von als Küpenfarbstoffe verwendbaren Dianthrachinonyl- und Arylanthrachinonylharnstoffen. An Stelle von Harnstoff (s. vorst. Ref.) kann man auch substituierte Harnstoffe anwenden. Es erfolgt sukzessive Substitution, u. man erhält als Endprod. der Rk. z. B. aus Monoarylharnstoff u. aus Diarylharnstoff durch Einw. von 2-Aminoanthrachinon des 2,2'-Dianthrachinonylharnstoff. Andererseits können auch durch Behandeln des 2,2'-Dianthrachinonylharnstoffs mit aromatischen Aminen die entsprechenden gemischten Harnstoffe erhalten werden. — Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. von 2,2'-Dianthrachinonylharnstoff aus 2-Aminoanthrachinon und Phenyl-2-anthrachinonylharnstoff, Diphenylharnstoff oder Monophenylharnstoff. Beim Kochen von 2,2'-Dianthrachinonylharnstoff mit p-Toluidin entsteht p-Tolyl-2-anthrachinonylharnstoff, gelbe Krystalle, l. in alkoh. Alkali mit blauer Farbe. Bei Anwendung größerer Mengen Toluidin oder bei längerem Erhitzen werden beide Anthrachinonyle durch Alkyle ersetzt und man erhält Di-phenyl-, bezw. Ditolylharnstoff.

Kl. 22e. Nr. 238381 vom 31/10. 1909. [23/9. 1911].

Société chimique des Usines du Rhône anciennement Gilliard, P. Monnet & Cartier, Paris, Verfahren zur Darstellung von Indigo, seinen Homologen und Substitutionsprodukten. Wenn man ein neutrales oder alkal. Oxydationsmittel, z. B. Kaliumpermanganat, auf die Lsg. der l. Salze des o-Nitrophenylnitromethans in Ggw. von Aceton einwirken läßt, so bildet sich sofort o-Nitrophenylmilchsäureketon, das in dem verd. Aceton gel. bleibt. Nach Abfiltrieren der unl. Körper, z. B. des Braunsteins, führt man das in der Lsg. enthaltene Keton in Indigo über, indem man die Lsg. in geeigneter Weise mit kaustischem Alkali behandelt; der Indigo wird abfiltriert, gewaschen und getrocknet. In gleicher Weise kann man die substituierten und homologen o-Nitrophenylnitromethane behandeln und so zu den entsprechenden substituierten Indigos gelangen.

Kl. 22e. Nr. 239673 vom 14/2. 1907. [25/9. 1911].

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., Verfahren zur Darstellung von stickstoffhaltigen Küpenfarbstoffen der Thioindigoreihe, darin bestehend, daß man 3-Oxy-(1)-thionaphthen-2-carbonsäuren oder 3-Oxy-(1)-thionaphthene, welche im Benzolkern freie oder substituierte Aminogruppen enthalten, mit Luft oder anderen schwachen Oxydationsmitteln in schwach ätzalkal. oder in alkalicarbonatalkal. Lsg. oder in neutraler Suspension oxydiert. — Aus 6-Amino-3-oxy-(1)-thionaphthen-2-carbonsäure erhält man 6,6'-Diaminothioindigo; dieser bildet mit alkal. Hydro-sulfit eine Küpe, aus welcher Baumwolle und Wolle in lebhaften orangebraunen Tönen gefärbt werden. Der 6,6'-Diaminothioindigo ist unl. in W., Alkalien, verd. SS., l. in konz. Schwefelsäure mit grünblauer Farbe, swl. in h. Natronlauge mit orangebrauner Farbe, unl. in A.; er läßt sich diazotieren und kuppeln, z. B. mit  $\beta$ -Naphthol zu einem granatfarbenen Azofarbstoff, der sich auch auf der Faser durch Diazotierung der Färbungen und Kupplung mit  $\beta$ -Naphthol erzeugen läßt. Auch läßt er sich beim Behandeln mit Alkylierungsmitteln zu Farbstoffen von rötlicher Nuance alkylieren.

Kl. 23b. Nr. 238489 vom 15/2. 1911. [28/9. 1911].

(Zus.-Pat. zu Nr. 236050 vom 8/10. 1909; C. 1911. II. 246.)

Julius Tanne, Rozniatow, Gal., und Gustav Oberländer, Berlin, Verfahren zur Abscheidung von festen Kohlenwasserstoffen, wie Paraffin, Ceresin, bezw. Ozokerit,

aus Erdölrückständen und Teeren. Wenn man statt der halben bis gleichen Menge Tetrachlorkohlenstoff nur bis zu 5% anwendet, erzielt man eine bessere Ausbeute an KW-stoff.

Kl. 40 c. Nr. 238608 vom 30/12. 1909. [29/9. 1911].

Camillo Clement Cito, Irvington, N. J., V. St. A., *Verfahren zur Verarbeitung von bleifreien, aus Verbindungen des Silbers, Nickels, Kobalts mit Arsen bestehenden Erzen*. Das Erz wird unter Zuschlag einer berechneten Menge von Kupfer eingeschmolzen und das Schmelzprod. in an sich bekannter Weise der elektrolytischen Raffination unterworfen.

Kl. 42i. Nr. 238398 vom 22/12. 1908. [26/9. 1911].

Carl A. Hartung, Berlin, *Einrichtung zur Gasanalyse*, dadurch gekennzeichnet, daß eine in einer Sperrflüssigkeit rotierende, mit Meßkammern versehene Schöpftrommel, eine Becherkette o. dgl. sowohl das zu analysierende Gas abfängt und durch den erteilten Auftrieb in das Absorptionsgefäß befördert, wie auch den Verschuß des zweiten Meßraumes zwangsläufig steuert.

Kl. 42i. Nr. 238503 vom 22/1. 1908. [25/9. 1911].

Wilhelm Knöll, Berlin, *Vorrichtung zur selbsttätigen, fortlaufenden Bestimmung einzelner Bestandteile dauernd strömender Gasgemische*. Zum Zweck der selbsttätigen Festlegung (Regelung) des Gasdruckes wird ein mit einem der Gasbehälter in Verb. stehendes und mit (verstellbar eingelassenem) Kontakt versehenes Flüssigkeitsmanometer (Barometer) benutzt, das einen Elektromotor ausschaltet, wenn der gewünschte Druck vorhanden und ihn einschaltet, wenn er nicht vorhanden ist.

Kl. 49r. Nr. 238811 vom 6/7. 1910. [30/9. 1911].

Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin, *Lötmittel für Wolfram und Wolframlegierungen*, bestehend aus einem leicht schmelzenden Wolframat.

## Bibliographie.

Bouchonnet, A., Zinc, Cadmium, Cuivre, Mercure. Paris 1910. 8. 410 pg. av. figures. Mark 4,50.

Cameron, A. T., Radio-Chemistry. New York 1911. 8. with figures. cloth. Mark 5.

Stange, A., Die Montanindustrie Deutschlands unter Berücksichtigung ihrer Beziehungen zu der des Auslandes. Berlin 1911. gr. 8. 418 SS. Leinenband. Mark 15.

Wolf-Czapek, K. W., Angewandte Photographie in Wissenschaft und Technik. Herausgegeben unter Mitwirkung von H. BECKER, G. FRITSCH, B. WANDOLLECK u. a. Teil IV: Die Photographie im Dienste sozialer Aufgaben. Berlin 1911. gr. 8. 114 SS. mit 37 Tafeln. Mark 5.

Das jetzt vollständige Werk, 4 Teile, 100, 119, 95 u. 114 SS. mit 157 Tafeln. Mark 19,50.

Wordon, E. Ch., Nitrocellulose Industry. History, Chemistry, Manufacture, Application and Analysis of Nitrates, Acetates, and Xanthates of Cellulose as applied to the Peaceful Arts etc. 2. vols. London 1911. roy. 8. with 324 illustrations. bd. Mark 43.