

Chemisches Zentralblatt.

1911 Band II.

Nr. 24.

13. Dezember.

Apparate.

R. D. Ponomarew, *Ein neuer Apparat zum Nachweis der Spannkraft verschiedener Dämpfe*. Fünf Glasröhren, *a, b, c, d, e*, sind unten miteinander verbunden; jede von ihnen hat am oberen Ende einen Hahn und einen Trichter. Mit Hilfe eines durch ein Ansatzrohr und einen Gummischlauch mit den Glasröhren in Verbindung stehenden Glasgefäßes füllt man die 5 Röhren bei geöffneten Hähnen mit Hg, schließt alle Hähne, außer den der Röhre *a*, u. senkt das Gefäß mit Hg. Der Unterschied im Stande des Hg zwischen den Röhren *a* und *b, c, d, e* zeigt den Barometerstand für den Zeitpunkt der Beobachtung an. Man gießt darauf in die Trichter *b, c, d* Ä., A. u. W., öffnet die zugehörigen Hähne und läßt die Fl. in die Röhren hineinfließen; ein Teil davon verwandelt sich in Dampf, ein Teil bleibt in den Trichtern und der Rest bleibt über den Quecksilbersäulen. Man berechnet die Spannkraft des erhaltenen gesättigten Dampfes nach Vergleichung des Niveaus der Quecksilbersäulen in den Röhren *d, c, b* mit dem Niveau im Rohre *e*. — Über die verschiedenen mit Hilfe dieses App., der in der Werkstatt EDELBERG in Charkow gefertigt wurde, auszuführenden Demonstrationen u. die Einzelheiten seiner Konstruktion vgl. das Original. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 24. 290—92. Sept. Charkow.) BUSCH.

Karl Scheid, *Bestimmung des Ausdehnungskoeffizienten der Gase bei den chemischen Schülerübungen*. Es wird eine einfache, aus einem Probierring, Glasstopfen, Glasröhrchen, einem doppeldurchbohrten Gummistopfen, Gummischlauch u. einer auf Zehntel geeichten Pipette von 3 cem Fassung bestehende Vorrichtung zu diesem Zwecke beschrieben. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 24. 294—95. Sept. Freiburg i. B.) BUSCH.

Marston L. Hamlin, *Eine automatische Filtervorrichtung*. Ein Scheidetrichter befindet sich über einem gewöhnlichen Trichter, u. zwar so, daß das Abflußrohr in die im Trichter befindliche Fl. taucht. Die obere Öffnung des Scheidetrichters steht mit dem Trichter durch einen Gummischlauch in Verbindung. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 1584. [Oktober.] New York. N. Y. Columbia Univ.) STEINHORST.

H. Spurrier, *Ein Schnellfiltriertrichter*. In einen gewöhnlichen Trichter werden mittels Flußsäure einige Rillen geätzt und dieselben dann durch Nachfeilen etwas vertieft. Der Trichter eignet sich besonders zum Filtrieren gelatinöser Ndd. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 1584—85. Oktober. Detroit. Mich.) STEINHORST.

J. H. Walton jr., *Ein Schwefelwasserstoffhahn*. Es wird ein seit Jahren bewährter Auslaßhahn für die Schwefelwasserstoffleitung eines großen Laboratoriums beschrieben und skizziert, welcher sich automatisch schließt, wenn der Student übersehen haben sollte, ihn zuzudrehen. Das wesentliche ist eine Klemme aus

möglichst starken Sprungfedern, welche ein Gummirohr abschließt und durch Verschiebung eines Hehebalkens geöffnet wird. Nimmt der Student das gläserne Zuleitungsrohr aus dem Gummirohr heraus, so schließt die an der Mündungsstelle des Glasrohrs in das Gummirohr befindliche Klemme das Gummirohr und damit den H_2S -Strom von selbst. (Journ. Americ. Chem. Soc. **33**. 1586—87. Okt. Chem. Lab. Univ. Madison, Wisconsin.) BLOCH.

Walter L. Halle, *Universalextraktionsapparat für größere Mengen, mit Probenentnehmer und zugleich Destillationsapparat für das Lösungsmittel*. Vf. beschreibt einen Extraktionsapp., der mehrere Vorteile gegen die bisherigen besitzt. Wegen Details vgl. Original. (Biochem. Ztschr. **36**. 245—47. 6/10. [16/7.] Wien. Lab. der SPIEGLER-Stiftung.) RONA.

Allgemeine und physikalische Chemie.

C. G. Derick, *Polarität der Elemente und Radikale, gemessen in Form einer logarithmischen Funktion der Ionisationskonstanten*. Nach der Definition des Vfs. besitzt ein Element oder Radikal Positivität, wenn es bei seiner Substitution an Stelle des H in W. die Hydroxyionisation vermehrt, Negativität, wenn es die Hydrogenionisation vermehrt. Im ersten Falle nennt man es positiv, im zweiten Falle negativ. Ein positives Radikal vergrößert also die Affinitätskonstante K_1 , eine negative Gruppe die Affinitätskonstante K_2 für W. Der beste Maßstab für die chemische Affinität ist der Wechsel in der freien Energie A , der mit der Ionisationskonstante K durch die Gleichung: $A = RT \ln K$ verbunden ist. Ist also R eine Konstante, so ist die freie Energie eine logarithmische Funktion von K .

Da nun der Wert von K entsprechend der Gleichung: $d \ln K = q \cdot \frac{dT}{RT^2}$, worin q die Ionisationswärme darstellt, mit der Temp. wechselt, so muß auch die Polarität von der Temp. abhängig sein. Integriert man unter der Annahme, daß q konstant bleibt, so erhält man die Gleichung: $\ln K_2 - \ln K_1 = \frac{q}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$ u. kann aus ihr q berechnen, mittels q aber aus der nichtintegrierten Gleichung den Wert K bei jeder beliebigen Temp. Bleibt q nicht konstant, so muß man erst bestimmen, wie es sich mit der Temp. ändert, bevor man die Differentialgleichung integriert. Die nachfolgend mitgeteilten Zahlen sind die Negativitäten \mathcal{P} , aber nicht gleich $\ln K$, sondern gleich $-\frac{1000}{\ln K}$ gesetzt. Wo entsprechend berechnet die Positivität q mitgeteilt ist, findet es sich ausdrücklich vermerkt. Die Werte, welche sich auf eine Wassertemp. von 25° beziehen, sind nur richtig für Radikale, welche schwache Ionisation in wss. Lsg. verursachen, u. für nicht zu große Konzentration, so lange nämlich das Massenwirkungsgesetz Gültigkeit hat.

I. *KW-stoff-Radikale*: Chloralhydrat 90,9; Phenyl 101,5; *o*-Chlorphenyl 109,8; *p*-Chlorphenyl 106,5; *p*-Nitrophenyl 139,7; *p*-Cyanphenyl 126,6. II. *Säureradikale* Formyl (Aldehydradikal) 272,4; Acetyl (Ketonradikal) 211,0; Propionyl 206,6; *n*-Butyryl, C_3H_7CO- , 208,0; Isobutyryl, $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CO-$, 208,4; *n*-Pentyl, C_4H_9CO- , 208,4; Isopentyl, $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CO-$, 209,6; Trimethylacetyl, $(CH_3)_3C \cdot CO-$, 199,6; Capronyl, $CH_3(CH_2)_4CO-$, 206,3; Önanthyl, $CH_3(CH_2)_6CO-$, 206,7; Capryl, $CH_3(CH_2)_6CO-$, 206,3; Pelargonyl, $CH_3(CH_2)_7CO-$, 202,0. III. *Ungesättigte Olefinsäureradikale*: Acrylyl, $CH_2=CH-CO-$, 235,0; α, β -Pentenyl, $C_4H_7CH=CHCO-$, 206,8; β, γ -Pentenyl, $CH_3CH=CH \cdot CH_2CO-$, 223,5; γ, δ -Pentenyl, $CH_2=CH \cdot (CH_2)_2CO-$, 213,2. IV. *Halogensubstituierte Säureradikale*: α -Chlorbutyryl, $C_3H_7CHCl-CO-$,

350,0; β -Chlorbutyryl, $\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}$ —, 246,0; γ -Chlorbutyryl, $\text{CH}_2\text{Cl}(\text{CH}_2)_2\text{CO}$ —, 220,8; δ -Chlorvaleryl, $\text{CH}_2\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{CO}$ —, 213,0; α -Bromacetyl, $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CO}$ —, 349,5; β -Bromopropionyl, $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}$ —, 249,3; γ -Brombutyryl, $\text{CH}_2\text{Br}(\text{CH}_2)_2\text{CO}$ —, 217,8; δ -Bromvaleryl, $\text{CH}_2\text{Br}(\text{CH}_2)_3\text{CO}$ —, 212,0; Jodacetyl, $\text{CH}_2\text{J} \cdot \text{CO}$ —, 320,0; β -Jodpropionyl, $\text{CH}_2\text{J} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}$ —, 247,0; γ -Jodbutyryl, $\text{CH}_2\text{J}(\text{CH}_2)_2\text{CO}$ —, 215,3; δ -Jodvaleryl, $\text{CH}_2\text{J}(\text{CH}_2)_3\text{CO}$ —, 209,8.

V. Oxyssäureradikale: α -Oxypropionyl, $\text{CH}_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CO}$ —, 259,0; β -Oxypropionyl, $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}$ —, 222,0; γ -Oxybutyryl, $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CH}_2)_2\text{CO}$ —.

VI. Alkoxysäureradikale: Methoxyacetyl, $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}$ —, 283,9; Äthoxyacetyl, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}$ — — VII. Carboxylierte Säureradikale: Malonyl (Carboxyacetyl), $\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}$ —, 359,2; Succinyl (β -Carboxypropionyl), $\text{HO}_2\text{C} \cdot (\text{CH}_2)_2\text{CO}$ —, 239,3; Glutaryl (γ -Carboxybutyryl), $\text{HO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{CO}$ —, 231,0; Adipyl (δ -Carboxyvaleryl), $\text{HO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_4\text{CO}$ —, 225,3; Pimelyl (ε -Carboxycapronyl), $\text{HO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_5\text{CO}$ —, 222,7; Suberyl (ζ -Carboxyönanthyl), $\text{HO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_6\text{CO}$ —, 220,8; Azelayl (η -Carboxycaprylyl), $\text{HO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_7\text{CO}$ —, 217,2; Sebacyl (θ -Carboxypelargonyl), $\text{HO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_8\text{CO}$ —, 216,0. — VIII. Carboxalkylierte Säureradikale: Carboxäthylacetyl, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}$ —, 299,0; Carboxäthyl- β -propionyl, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{C} \cdot (\text{CH}_2)_2\text{CO}$ —, 221,0; Carboxymethyl- β -propionyl, $\text{CH}_3\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CO}$ —, 222,7; Carboxäthyl- ζ -önanthyl, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_6\text{CO}$ —, 206,7; Carboxäthyl- θ -pelargonyl, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_8\text{CO}$ —, 206,4. — IX. Aminosäureradikale: Aminoacetyl, $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}$ —, $\vartheta = 102,6$, $\varphi = 86,4$; α -Aminopropionyl, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}$ —, $\vartheta = 102,7$, $\varphi = 88,5$. — X. (N)-Alkylaminosäureradikale: (N)-Methylaminoacetyl, $\text{CH}_3\text{NH} \cdot \text{CH}_2\text{CO}$ —, $\vartheta = 100,7$, $\varphi = 85,0$; (N)-Dimethylaminoacetyl, $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{CH}_2\text{CO}$ —, $\vartheta = 101,2$, $\varphi = 82,7$.

XI. (N)-Arylaminoäureradikale: Anilino- α -propionyl, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH})\text{CO}$ —, 214,8; Anilino- β -propionyl, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot (\text{CH}_2)_2\text{CO}$ —, 185,3; o-Toluino- α -propionyl, $(\text{CH}_3)^2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{NH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO}$ —, 227,0; o-Toluino- β -isobutyryl, $(\text{CH}_3)^2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{NH} \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CO}$ —, 185,3; p-Toluino- α -propionyl, $(\text{CH}_3)^4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{NH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO}$ —, 197,7; p-Toluino- β -propionyl, $(\text{CH}_3)^4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{NH} \cdot (\text{CH}_2)_2\text{CO}$ —, 175,4. — XII. (N)-Acetarylaminosäureradikale: Acetanilino- α -propionyl, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{COCH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO}$ —, 256,3; Acetanilino- β -isobutyryl, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{COCH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ —, 220,0; Acet-o-toluino- α -propionyl, $(\text{CH}_3)^2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{COCH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO}$ —, 251,0; Acet-o-toluino- β -isobutyryl, $(\text{CH}_3)^2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{COCH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ —, 213,7; Acet-p-toluino- α -isobutyryl, $(\text{CH}_3)^4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{COCH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ —, 248,4; Acet-p-toluino- β -isobutyryl, $(\text{CH}_3)^4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{COCH}_3)\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO}$ —, 215,2.

XIII. Aromatische Säureradikale: Benzoyl, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ —, 240,0; Phenylacetyl, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CO}$ —, 233,8; Phenyl- β -propionyl, $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_2\text{CO}$ —, 215,2; o-Toluyl, $(\text{CH}_3)^2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}$ —, 256,4; m-Toluyl, $(\text{CH}_3)^2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{CO}$ —, 232,7; p-Toluyl, $(\text{CH}_3)^4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{CO}$ —, 232,7; Mesityl, $(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{CO}$ —, 226,5; α -Naphthyl, $\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_4\text{H}_8\text{CO}$ —, 374,6; β -Naphthyl, $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{CO}$ —, 236,6; Cinnamyl, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} : \text{CHCO}$ —, 224,6; Phenylpropionyl, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C} : \text{C} \cdot \text{CO}$ —, 337,7; o-Chlorbenzoyl, $\text{Cl}^2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{CO}$ —, 347,0; m-Chlorbenzoyl, $\text{Cl}^2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{CO}$ —, 355,5; p-Chlorbenzoyl, $\text{Cl}^4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{CO}$ —, 247,8; Salicyl, $(\text{HO})^2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{CO}$ —, 325,0; m-Oxybenzoyl, $(\text{HO})^3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{CO}$ —, 244,8; p-Oxybenzoyl, $(\text{HO})^4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{CO}$ —, 220,2; Phthalyl, $(\text{HOOC})^2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{CO}$ —, 342,4; Isophthalyl, $(\text{HOOC})^3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{CO}$ —, 282,6; Terephthalyl, $(\text{HOOC})^4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{CO}$ —, 261,5; o-Nitrobenzoyl, $(\text{NO}_2)^2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{CO}$ —, 450,5; m-Nitrobenzoyl, $(\text{NO}_2)^3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{CO}$ —, 290,0; p-Nitrobenzoyl, $(\text{NO}_2)^4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{CO}$ —, 294,0; o-Aminobenzoyl, $(\text{NH}_2)^2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{CO}$ —, $\vartheta = 201,0$, $\varphi = 84,3$; m-Aminobenzoyl, $(\text{NH}_2)^3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{CO}$ —, $\vartheta = 209,0$, $\varphi = 9,61$; p-Aminobenzoyl, $(\text{NH}_2)^4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{CO}$ —, $\vartheta = 203,3$, $\varphi = 86,0$; (N)-Methyl-o-aminobenzoyl, $(\text{CH}_3\text{NH})^2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{CO}$ —, $\vartheta = 187,0$, $\varphi = 82,8$; (N)-Methyl-p-aminobenzoyl, $(\text{CH}_3\text{NH})^3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{CO}$ —, $\vartheta = 196,0$, $\varphi = 91,3$; (N)-Methyl-m-aminobenzoyl, $(\text{CH}_3\text{NH})^4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{CO}$ —, $\vartheta = 194,4$, $\varphi = 84,5$.

XIV. Stickstoffsäureradikale: Nitroso, $\text{O}=\text{N}$ —, $\vartheta = 298,8$. XV. Basische Stickstoffradikale: Ammonium, NH_4 —, $\varphi = 211,4$; Methylammonium, CH_3NH_3 —, $\varphi =$

Buttersäure 1,186 : 1 etc. Der sogenannte α -Faktor ist dann $1,682 - 1 = 0,682$, der β -Faktor 0,187, der γ -Faktor 0,062, der δ -Faktor 0,022. Für Brom stehen die β -, γ - u. δ -Faktoren im Verhältnis 0,210 : 0,047 : 0,017, für Jod gilt $\beta : \gamma : \delta = 0,167 : 0,035 : 0,008$, für Hydroxyl: $\beta : \gamma = 0,073 : 0,018$, für Carboxyl: $\beta : \gamma : \delta = 0,160 : 0,111 : 0,083$; das steht insofern im Widerspruch mit den Schlüssen MICHAELS (Journ. f. prakt. Ch. [2] 60. 331; Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2138; C. 99. II. 1097; 1906. II. 308 und spätere Arbeiten) als in keinem Falle der Einfluß in der β -Stellung geringer ist als in der γ - und δ -Stellung.

Die Regel, daß ein Substituent in einer Verb. mit offener Kette um so wirksamer auf eine Atomgruppe ist, je näher er ihr steht, zeigt eine Ausnahme nur bei ungesättigten SS. mit doppelten Bindungen, welche in Stellung 3 wirksamer beeinflusst werden als in Stellung 2. Außer bei besonders großer Negativität der Substituenten fällt die Substitutionswrkg. nur bis zur γ -Stellung, um dann bei weiterer Entfernung des Substituenten konstant u. sehr gering zu werden. Sind Substituent und die Gruppe in erster Stelle positiv, so läßt sich kein allgemeines Substitutionsgesetz aufstellen. Sind beides positive Amingruppen, so nimmt die Wrkg. mit der Entfernung ab. Auch für die Ringverb. läßt sich kein allgemeines Gesetz aufstellen. Für die halogensubstituierten Benzoesäuren ist in o-Stellung die Einflußordnung $\text{Br} > \text{J} > \text{Cl}$, in m-Stellung $\text{Cl} > \text{Br} > \text{J}$. Bemerkenswert ist noch, daß die Carboxylgruppen in Maleinsäure sich stärker beeinflussen als in Malonsäure, wo sie zwar in Stellung 3 zueinander sind, statt in Stellung 4, aber räumlich weiter voneinander entfernt.

Im folgenden sind die Faktorenwerte einer Reihe von Substituenten in verschiedener Stellung zu einem gegebenen Radikal mitgeteilt: A) Wirkungsordnung negativer Substituenten in einer normalen, aliphatischen Verb. auf ein gegebenes negatives Radikal ($-\text{COOH}$). I. Doppelbindung: Δ^1 -Pentensäure, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{COOH} - 0,007$; Δ^2 -Pentensäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} + 0,0095$; Δ^3 -Pentensäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{COOH} 0,024$; Δ^1 -Hexensäure, $\text{C}_6\text{H}_7 \cdot \text{CH}=\text{CHCO}_2\text{H} + 0,0395$; Δ^2 -Hexensäure, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H} + 0,057$; Δ^3 -Hexensäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} + 0,018$; Δ^4 -Hexensäure, $\text{CH}_2=\text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CO}_2\text{H} + 0,026$. — II. Chlor: α -Chlorbuttersäure, $\text{C}_4\text{H}_7\text{CHCl} \cdot \text{CO}_2\text{H} 0,680$; β -Chlorbuttersäure, $\text{CH}_3\text{CHClCH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} 0,187$; γ -Chlorbuttersäure, $\text{CH}_2\text{Cl}(\text{CH}_2)_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} 0,063$; δ -Chlorvaleriansäure, $\text{CH}_2\text{Cl}(\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CO}_2\text{H} 0,023$. — III. Brom: α -Bromessigsäure, $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CO}_2\text{H} 0,655$; β -Brompropionsäure, $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} 0,210$; γ -Brombuttersäure, $\text{CH}_2\text{Br}(\text{CH}_2)_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} 0,047$; δ -Bromvaleriansäure, $\text{CH}_2\text{Br}(\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CO}_2\text{H} 0,017$. — IV. Jod: α -Jodessigsäure, $\text{CH}_2\text{J} \cdot \text{CO}_2\text{H} 0,515$; β -Jodpropionsäure, $\text{CH}_2\text{J} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} 0,167$; γ -Jodbuttersäure, $\text{CH}_2\text{J}(\text{CH}_2)_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} 0,035$; δ -Jodvaleriansäure, $\text{CH}_2\text{J}(\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CO}_2\text{H} 0,008$. — V. Hydroxyl: α -Oxyessigsäure, $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CO}_2\text{H} 0,238$; β -Oxypropionsäure, $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} 0,073$; γ -Oxybuttersäure, $\text{CH}_2\text{OH} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} 0,018$. — VI. Carboxyl: Oxalsäure, $\text{HOOC} \cdot \text{COOH} 2,670$; Carboxyessigsäure, $\text{HO}_2\text{CCH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} 0,710$; β -Carboxypropionsäure, $\text{HO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} 0,160$; γ -Carboxybuttersäure, $\text{HO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CO}_2\text{H} 0,111$; δ -Carboxyvaleriansäure, $\text{HO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_4 \cdot \text{CO}_2\text{H} 0,083$; ϵ -Carboxycapronsäure, $\text{HO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CO}_2\text{H} 0,076$; ζ -Carboxyönanthsäure, $\text{HO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_6 \cdot \text{CO}_2\text{H} 0,069$; η -Carboxycaprylsäure, $\text{HO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_7 \cdot \text{CO}_2\text{H} 0,053$; θ -Carboxypelargonsäure, $\text{HO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_8 \cdot \text{CO}_2\text{H} 0,072$. — VII. Carboxyäthyl: Carboxyäthylessigsäure, $\text{C}_4\text{H}_7\text{OOC} \cdot \text{CH}_2\text{COOH} 0,407$; β -Carboxyäthylpropionsäure, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{C} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} 0,072$; ζ -Carboxyäthylönanthsäure, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CO}_2\text{H} 0,000$; θ -Carboxyäthylpelargonsäure, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_6 \cdot \text{CO}_2\text{H} - 0,003$. — VIII. Phenyl: Phenylessigsäure, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} 0,107$; β -Phenylpropionsäure, $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} 0,043$.

B) Ordnung der Wrkg. positiver Substituenten in einer normalen aliphatischen, Verb. auf ein gegebenes negatives Radikal (Carboxylgruppe). Methyl: Methylameisensäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H} - 0,226$; Methyllessigsäure, $\text{CH}_3\text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} - 0,022$; α -Methylpropionsäure, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{H} + 0,008$, β -Methylbuttersäure, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_2)\text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$

+0,006; γ -Methylvaleriansäure, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{H}$ -0,015; Methylameisensäure, CH_3COOH -0,226; Methyllessigsäure, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ -0,022; β -Methylpropionsäure, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{H}$ -0,004; γ -Methylbuttersäure, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2\text{H}$ 0,000; δ -Methylvaleriansäure, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CO}_2\text{H}$ 0,000; ε -Methylcapronsäure, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CO}_2\text{H}$ -0,001, ζ -Methylönanthsäure, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CO}_2\text{H}$ -0,024. — C) Ordnung der Wrkg. negativer Substituenten in einer normalen, aliphatischen Verb. auf ein gegebenes positives Radikal (Amingruppe). Phenyl: Phenylamin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ -0,4935; Phenylmethylamin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$ -0,2849. — D) Ordnung der Wrkg. positiver Substituenten in einer normalen aliphatischen Verb. auf ein gegebenes positives Radikal (Amingruppe). Amin: Hydrazin, $\text{NH}_2-\text{NH}_2(\text{NH}_2-\text{NH}_2\text{OH})$ -0,144; β -Aminoäthylamin, $\text{NH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ -0,202; γ -Aminopropylamin, $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ -0,028; δ -Aminobutylamin, $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$ —; ε -Aminopentylamin, $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_5\text{NH}_2$ —; Methyl: Methylamin, CH_3NH_2 -0,433; α -Methyläthylamin, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{NH}_2$ -0,008; β -Methylpropylamin, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{NH}_2$ -0,052.

E) Ordnung der Wrkg. negativer Substituenten auf ein gegebenes negatives Radikal (Carboxylgruppe im Ring). I. Doppelte Bindung: Δ^1 -Tetrahydrobenzoesäure, -0,107; Δ^2 -Tetrahydrobenzoesäure, -0,079. — II. Chlor: *o*-Chlorbenzoesäure, 0,445; *m*-Chlorbenzoesäure, 0,480; *p*-Chlorbenzoesäure, 0,03. — III. Brom: *o*-Brombenzoesäure, 0,466; *m*-Brombenzoesäure, 0,452; *p*-Brombenzoesäure. — IV. Jod: *o*-Jodbenzoesäure, 0,452; *m*-Jodbenzoesäure, 0,05. — V. Hydroxyl: *o*-Oxybenzoesäure, 0,394; *m*-Oxybenzoesäure, 0,018; *p*-Oxybenzoesäure, -0,103. — VI. Carboxyl: *o*-Carboxybenzoesäure, 0,425; *m*-Carboxybenzoesäure, 0,176; *p*-Carboxybenzoesäure, 0,087. — VII. Nitro: *o*-Nitrobenzoesäure, 0,892; *m*-Nitrobenzoesäure, 0,201; *p*-Nitrobenzoesäure, 0,224.

F) Ordnung der Wrkg. positiver Substituenten auf ein gegebenes negatives Radikal (Carboxylgruppe im Ring). I. Amin: *o*-Aminobenzoessäure, -0,164; *m*-Aminobenzoessäure, -0,132; *p*-Aminobenzoessäure, -0,123, oder *o*-Anilinsulfosäure —; *m*-Anilinsulfosäure —; *p*-Anilinsulfosäure —. — II. (N)-Methylamin: (N)-Methyl-*o*-aminobenzoessäure, -0,222; (N)-Methyl-*m*-aminobenzoessäure, -0,200; (N)-Methyl-*p*-aminobenzoessäure, -0,175. — III. Dimethylamin: (N)-Dimethyl-*o*-aminobenzoessäure, -0,521; (N)-Dimethyl-*m*-aminobenzoessäure, -0,184; (N)-Dimethyl-*p*-aminobenzoessäure, -0,173. — IV. Methyl: *o*-Toluylsäure, 0,065; *m*-Toluylsäure, -0,033; *p*-Toluylsäure, -0,033. — V. N-Ring: α -Pyridincarbonsäure, -0,248; β -Pyridincarbonsäure, -0,161.

G) Ordnung der Wrkg. negativer Substituenten auf ein gegebenes positives Radikal (Amingruppe) im Ring. I. Carboxyl: *o*-Aminobenzoessäure, -0,213; *m*-Aminobenzoessäure, -0,144; (N)-Methyl-*o*-aminobenzoessäure, -0,326; *p*-Aminobenzoessäure, -0,197; (N)-Methyl-*o*-aminobenzoessäure, -0,258; (N)-Methyl-*p*-aminobenzoessäure, -0,312. — II. Nitro: *o*-Nitranilin, -0,333; *m*-Nitranilin, -0,160; *p*-Nitranilin, —.

H) Ordnung der Wrkg. positiver Substituenten auf ein gegebenes positives Radikal (Amingruppe und Ring-N) im Ring. Methyl: *o*-Toluidin, -0,016; *m*-Toluidin, +0,013; *p*-Toluidin, 0,073; α -Picolin, 0,147; β -Picolin, 0,079; γ -Picolin, 0,079. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 1167—81. Juli. [15/5.] Chem. Lab. of the Univ. of Illinois.)

LEIMBACH.

C. G. Derick, Anwendung der in Form einer logarithmischen Funktion der Ionisationskonstante gemessenen Polarität. III. Beziehung zwischen chemischer Struktur und Ionisation. Die Faktoren der α -, β -, γ -Chlorbuttersäure und δ -Chlorvaleriansäure (s. voranstehende Referate!) verhalten sich wie $1 : \frac{1}{3} : \frac{1}{6} : \frac{1}{27}$. Es zeigt sich, daß dies Eindrittelgesetz aber nicht nur für die Chlor-, sondern auch für die Brom-, Jod-, Hydroxyl- und Phenyl-substituierten SS. gilt. Für die COOH-Gruppe

gilt wahrscheinlich das Zweidrittelgesetz. Ferner hat es sich gezeigt, daß der α -Faktor für einen gegebenen Substituenten unabhängig von der S., in die er eintritt, stets derselbe ist. Es gilt diese Gesetzmäßigkeit für Chlor, Brom, für die Hydroxyl-, Oximido- und Phenylgruppe. Um die Stellung dieser Radikale in den monobasischen Paraffinsäuren zu bestimmen, brauchen wir nur den α -Faktor für das gegebene Radikal zu kennen, sowie die Ionisationskonstante der substituierten und der entsprechenden nichtsubstituierten S. Aus den beiden letzten Konstanten erhält man bei Teilung den Platzfaktor des Substituenten, bei Teilung dieses Platzfaktors durch den α -Platzfaktor erhält man je nach der Stellung den Wert $1/31$, $1/91$, $1/27$ etc.

In ähnlicher Weise läßt sich umgekehrt mittels des Eindrittelgesetzes aus der Struktur die Ionisationskonstante berechnen. Die erhaltenen Werte zeigen befriedigende Übereinstimmung mit den direkt erhaltenen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 1181—89. Juli. [17/5.] Urbana, Ill. Chem. Lab. of the Univ.) LEIMBACH.

The Svedberg und Katsuji Inouye, *Ultramikroskopische Beobachtung einer Temperaturkoagulation*. (Vgl. S. 822, 1508.) Vf. untersuchten Platin-Äthylätherosol ultramkr. Die verwendete Küvette bestand aus Quarzglas mit Quecksilberdichtung. Die Teilchenzahl erlitt bei der Ausflockungstemp. 28—29° einen plötzlichen Sprung. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 9. 153—54. Okt. [11/9.] Upsala. Chem. Univ.-Lab.) GROSCHUFF.

Emil Hatschek, *Die Beständigkeit von Öl-Wasseremulsionen*. (Vgl. S. 1765.) Die Beständigkeit der Emulsionen von Öl in W. ist bedeutend größer als nach der Differenz der D.D. zu erwarten wäre. Vf. berechnet, daß für ein Öl der D. 0,7 u. einer Teilchengröße von 0,4 μ die elektrische Abstoußung zwischen zwei benachbarten Teilchen ungefähr 2300mal größer als der Auftrieb ist. — Es lassen sich leicht stabile *Emulsionen von Mineralölen, Ricinusöl, Ölsäure, Terpentin, Nitrobenzol in Wasser* herstellen, indem man zunächst eine ziemlich verdünnte Lsg. in A. oder Aceton herstellt und diese dann in einen großen Überschuß von W. gießt. Eine unmittelbar sichtbare Änderung der Emulsionen nach Zusatz von Elektrolyten ist nur bei stark opalisierenden Emulsionen zu bemerken, indem sich der Dispersitätsgrad ändert; allmählich folgt dann auch eine Klärung der Fl. Haben Öl und W. gleiche D. (infolge Zusatz von A.), so findet auf Elektrolytzusatz keine merkliche Klärung statt. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloide 9. 159—64. Okt. [24/9.] London.) GROSCHUFF.

Wolfgang Ostwald, *Bemerkungen zur Frage nach der Natur der Solvate und der Beziehungen zwischen Adsorption und Dissoziation*. Vf. weist auf das Unbestimmte der bisherigen Anschauungen über die „Natur“ der Solvate hin u. schlägt zunächst auf Grund qualitativer Übereinstimmungen zwischen den Eigentümlichkeiten der Solvation in Lsgg. und den Adsorptionserscheinungen in dispersen Systemen vor, die Solvate als Adsorptionsverbindungen zwischen Solvat u. Solvens aufzufassen. Im besonderen weist Vf. auf die engen Beziehungen zwischen Ionisation und Solvation, resp. Adsorption hin. Es besteht nicht nur Gleichsinnigkeit zwischen den Variationen beider Größen mit der Konzentration, sondern Ionisation und Adsorption haben formal dieselbe Konzentrationsfunktion (Verdünnungsgesetz und Adsorptionsgesetz). Diese Übereinstimmung legt das Vorhandensein auch innerer Zusammenhänge zwischen Dissoziation und Adsorption des Solvens am Solut nahe. Die Dissoziation könnte man z. B. als eine Zers. infolge Adsorption auffassen (vgl. Zers. von K_2SO_4 an Mangandioxydgel nach VAN BEMMELEN). Weitere, zum Teil sogar quantitative Analogien bestehen im Auftreten sowohl von Dissoziations- als auch von Solvations- oder Adsorptionsmaximum, in der Variation der Exponenten des Verdünnungs- bzw. des Adsorptionsgesetzes, in dem kleinen u.

negativen Temperaturkoeffizienten, in der Gleichsinnigkeit der Abweichungen von der Exponentialformel, in der Reversibilität. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 9. 189—95. Okt.)

GROSCHUFF.

H. Ambronn, *Über die Dispersion der Doppelbrechung in zweiphasigen Systemen*. Vf. berichtet kurz über zwei frühere Mitteilungen (S. 258 und 1574), denen noch einige Bemerkungen über weitere Versuchsergebnisse angeschlossen werden. Das Verhalten des Celluloids erinnert an Beobachtungen von DE SÉNARMONT (Ann. d. Physik [2] 86. 35 [1852]) über das optische Verhalten der Mischkrystalle von Strontium- und Bleidithionat, welches Vf. durch eigene Verss. bestätigen konnte. Vf. schließt daraus, daß beim Celluloid zwei Komponenten, deren Doppelbrechung entgegengesetztes Vorzeichen haben, zusammenwirken. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 9. 147—53. Okt. [1/10.] Jena. Inst. f. Mikroskopie der Univ.)

GROSCHUFF.

L. Gay, *Über das Ausdehnungsbestreben einer normalen Flüssigkeit*. Bei konstanter Temp. steht der Druck π , mit dem sich eine reine Fl. auszudehnen sucht, mit dem Drucke P , der auf der Fl. lastet, in Beziehung durch die Gleichung:

$$d \ln \pi = \frac{V}{RT} \cdot dP,$$

wo V das Molekularvolumen der Fl. ist. Ferner ist $(P + K)(V - b) = RT$ die Zustandsgleichung der normalen Fl., wo b das konstante Kovolumen bedeutet. K ist der innere statische Druck und gleich $\frac{a}{V^2 T}$, wenn a eine Konstante ist. Nach früheren Darlegungen LEDUCS (S. 658) ist $K = \frac{K'}{2}$, wenn man mit K' den inneren thermodynamischen Druck, $K' = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \cdot \frac{\partial P}{\partial T} - P$, bezeichnet. Aus diesen Beziehungen wird die Gleichung:

$$\ln \pi = \ln \frac{RT}{V - b} + \frac{b}{V - b} - \frac{A \cdot l - RT + PV}{RT},$$

abgeleitet, in der A das mechanische Wärmeäquivalent und l die molekulare Verdampfungswärme der Fl. bedeutet. Diese Gleichung wird am Bzl. unter Benutzung der bekannten Werte für die DD. und Dampftensionen geprüft. Eine Auswertung nach b ergab eine gute Konstante des Kovolumen zwischen 0 u. 100°. Mit Hilfe dieses Wertes für b wurde dann der innere statische Druck K aus der Zustandsgleichung berechnet; er nimmt von 1,276 Atm. bei 0° bis 1,006 Atm. bei 100° ab. Die Gleichung soll für normale Fl. charakteristisch sein. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 722—24. [16/10.*].)

MEYER.

A. Smits, *Über rückläufige Dampflinien*. (1. Mitteilung.) Anschließend an die Betrachtungen über rückläufige Schmelzlinien (Vf., Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 18. 294; C. 1910. I. 1403; S. 334) diskutiert Vf. theoretisch die zugehörigen Dampflinien. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 20. 136—41. 12/7. [24/6.*] Amsterdam. Anorgan.-chem. Lab. d. Univ.)

GROSCHUFF.

A. Smits und J. P. Treub, *Über rückläufige Schmelzlinien*. (3. Mitteilung.) Vf. setzen die theoretische Diskussion (SMITS, S. 334) fort und besprechen die

Schmelzlinien für konstanten Druck im System Äther-Anthrachinon. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 20. 148—51. 12/7. [24/6.*] Amsterdam. Anorgan.-chem. Lab. d. Univ.) GROSCHUFF.

Emil Hatschek, *Die Bildung von Schichten in heterogenen Systemen*. Vf. sucht durch theoretische, graphisch illustrierte Betrachtungen zu zeigen, daß in allen Fällen, wo zwei Scharen von Teilchen sich mit verschiedenen Geschwindigkeiten im gleichen Raume bewegen, Schichtungen auftreten müssen. Interessenten seien auf das Original verwiesen. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 9. 97—100. September. [10/8.] London.) GROSCHUFF.

Maurice Prud'homme, *Über den osmotischen Druck*. Der Begriff des osmotischen Druckes läßt sich nicht völlig eindeutig ableiten. Man kann ihn vielleicht genauer gewinnen durch Benutzung des *Prinzipes der Anziehung*, die den Massen direkt u. dem Quadrate der Entfernungen umgekehrt proportional ist. Wenn dm ein Masselement des gelösten Stoffes und dv ein Volumelement der unendlich dünnen Wasserschicht ist, die an der halbdurchlässigen Wand eines Osmometers anliegt, so zieht sich die M. dm des gelösten Stoffes und die M. des Lösungsmittels mit einer Kraft f an, die dem Prod. $dv \cdot dm$ beider Massen direkt proportional und dem Quadrate ihrer Entfernungen v^2 umgekehrt proportional ist. Es ist also $df = Kdm \cdot \frac{dv}{v^2}$ oder $f = K \cdot \frac{m}{v}$. Besitzt das Osmometer über der ursprünglichen Salzlg. vom Volumen v_1 das Volumen V bei gewöhnlichem Drucke P , und wächst die Salzlg. bei der Osmose um das Volumen v , während das Quecksilber im Manometer um das Volumen ϵ zurückgedrängt wird, bis der Druck im App. gleich p ist, so muß sein:

$$PV = p(V - v + v_1 + \epsilon),$$

und weiter:

$$K \cdot m = PV = p(V - v + v_1 + \epsilon).$$

Den so definierten Druck p nennt Vf. den osmotischen Druck. Man kann ihn als das Maß der *Anziehung zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff* betrachten. Da v nur von der M., nicht aber von der Natur des gelösten Stoffes abhängt, so ist auch der osmotische Druck von der Natur des gelösten Stoffes unabhängig. Andererseits zeigt der Vf., daß p der M. des gelösten Stoffes nicht genau proportional sein kann und zieht zur Bestätigung die Verss. von PFEFFER u. FOUARD heran. Es läßt sich eine Korrektur herbeiführen, wenn man bei der n -fachen Konzentration die Volumänderung v' der Salzlg. um eine Größe φ vermindert. Es wird dann $f'(v' - \varphi) = p'(V - v' + \varphi + v_1 + n\epsilon)$, und für $n = 1$ ergibt sich die ursprüngliche Gleichung: $f \cdot v = p(V - v' + v_1 + \epsilon)$, also $\varphi = 0$. Im übrigen berechnet sich dieses Kovolumen φ zu:

$$n \cdot \varphi = \frac{V - v + v_1 + \epsilon(1 - R)}{R}.$$

Vf. hält seine Formel des osmotischen Druckes $p = \frac{P \cdot V}{V - v + v_1 + \epsilon}$ auch nicht für völlig exakt, da noch die Wassertension P' im Osmometer berücksichtigt werden muß. Durch das Einstellen der Tension P' ändert sich das aufgenommene Wasservolumen v_1 in v_2 , so daß $p = \frac{(P + P')V}{V - v + v_2 + \epsilon}$ ist. Die anderen Theoreme VAN'T HOFFS über den osmotischen Druck lassen sich leicht aus der Gleichung $f \cdot v = p(V - v + v_1 + \epsilon)$ ableiten, die bei genügend kleinem m völlig exakt ist. Mit Hilfe der Anziehungskraft f läßt sich auch die *Diffusion* erklären.

Aus $f = K \frac{n \cdot m}{v}$ und $f' = K \frac{n' \cdot m}{v}$ ergibt sich, daß die Diffusion der Differenz der Kräfte $f - f' = K(n - n') \frac{m}{v}$, also der Differenz der Konzentration proportional ist. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. 857—62. 20/9. [20/7.]) MEYER.

W. M. Bayliss, *Die Eigenschaften kolloidaler Systeme*. Teil III. — *Der osmotische Druck elektrolytisch dissoziierter Kolloide*. (Vgl. S. 1095.) *Kongorot* in wss. Lsg. übt einen osmotischen Druck aus, der nach direkter Messung 90—95% des für die Einzelmoleküle berechneten Wertes beträgt (Proc. Royal Soc. London 81. Serie B. 269; C. 1909. II. 711). Da *Kongorot* das Na-Salz einer starken S. ist, so muß neben der elektrolytischen Dissoziation noch eine Assoziation zu Doppelmolekülen vorliegen. Eine *hydrolytische Spaltung* konnte nicht nachgewiesen werden, ebensowenig wie beim Na-Kaseinat. Die *elektrolytische Dissoziation*, die durch Leitfähigkeitsmessungen gemessen wurde, ist beträchtlich und beträgt bei sorgfältig gereinigtem *Kongorot* bei $v = 28$ l 50%, bei $v = 500$ l 80%. Immerhin ist der Ionisationsgrad nicht so groß wie derjenige der Na-Salze anderer organischer SS. von kleinem Mol.-Gew. in den entsprechenden Lsgg. Dies ist wahrscheinlich auf die kolloide Aggregation in den Lsgg. des Farbstoffsalzes zurückzuführen. Da trotz der elektrolytischen Dissoziation sich für den osmotischen Druck sowohl durch direkte Messungen als auch durch Dampfdruckbestimmungen Werte ergaben, die den für nichtdissoziierten berechneten nahe kommen, so müssen in der Lsg. anomale Verhältnisse vorliegen. Da das Na-Ion nur durch elektrolytische Kräfte innerhalb der Membran des Osmometers festgehalten wird, so sollte es ohne Einfluß auf den osmotischen Druck sein. Die Übereinstimmung der Dampfdruckmessungen mit den direkten Bestimmungen zeigt aber, daß dies nicht der Fall sein kann. Noch deutlicher geht dies aus dem Verhalten des *Chikagoblaus* hervor, das bei der Dissoziation ein großes, nicht diffusibles Anion und vier Na-Anionen liefert und einen osmotischen Druck hervorbringt, der doppelt so groß ist wie der des *Kongorots*. Er müßte derselbe sein, wenn die Na-Ionen den osmotischen Druck nicht beeinflussen würden. Die Kurve, welche die Beziehung zwischen der Leitfähigkeit der *Kongorot*lsgg. und ihrem osmotischen Drucke darstellt, ist konvex zur Abszisse, wenn auf dieser die Leitfähigkeitswerte aufgetragen sind. Die Beziehung zwischen osmotischem Druck und molarer Konz. wird durch eine Gerade wiedergegeben. Die Zunahme des osmotischen Druckes bei gleichen Zuwachsen der Leitfähigkeit nimmt stärker als diese zu und bildet eine S-förmige Kurve. Eine Erklärung dafür, daß der osmotische Druck des *Kongorots* der molaren Konz. trotz der elektrolytischen Dissoziation proportional ist, konnte nicht gegeben werden. Wahrscheinlich bilden sich komplexe Ionen. Welches nun auch immer die Natur des Kations ist, so ergibt sich, daß es zu diffundieren vermag, da die *Membran der Sitz einer EMK.* ist. Das Vorzeichen und die Werte der Potentialdifferenzen entsprechen einer Gleichung von HARDY: $\varepsilon = \frac{RT}{q} \cdot \ln \frac{c_2}{c_1}$, wo q die Ladung eines g -Äquivalentes des betreffenden Ions, c_2 und c_1 die Konz. innerhalb und außerhalb der Membran sind.

Die Verteilung eines fremden Salzes, wie z. B. NaCl, zwischen der Farbstofflsg. innerhalb und W. außerhalb der Membran ist stets so, daß die Salzkonz. im W. größer ist. Numerisch bestätigen diese Versuche die Ansicht von DONNAN, daß die Konz. des nichtdissoziierten NaCl auf beiden Seiten der Membran dieselbe ist. Sie stehen im Gegensatz zu der Annahme von BILTZ und VEGESACK (Ztschr. f. physik. Ch. 73. 481; C. 1910. II. 432), daß die Konzentrationen der Ionen gleich

sind. Die Wrkg. des NaCl-Zusatzes auf den osmotischen Druck ist dieser eigentümlichen Verteilung zuzuschreiben.

Wenn zu dem Außenwasser des Osmometers CO₂ Zutritt hat, so ist es unmöglich, einen konstanten osmotischen Druck zu erreichen. Es wird dies auf die Entstehung von H-Ionen zurückgeführt, die mit den Na-Ionen innerhalb des Osmometers ihre Plätze austauschen können. Das Endresultat hierbei ist Austritt von Na-Ion und Ausfällung des sauren Farbsalzes. Kongorot scheint den Gasgesetzen innerhalb der angewendeten Temp. u. osmotischen Drucke zu gehorchen.

Diese Abhandlung war bereits im Druck, als die den gleichen Gegenstand behandelnde Arbeit von W. BILTZ u. F. PFENNING (S. 256) erschien, und führt im wesentlichen zu denselben Ergebnissen. (Proc. Royal Soc. London, Serie B. 84. 229—54. 14/9. [30/5.] Physiolog. Inst. University College. London.) MEYER.

A. Lottermoser, Anomale Adsorption. Die Mitteilung von BILTZ u. STEINER (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 7. 113; C. 1910. II. 1268) veranlaßt den Vf., darauf hinzuweisen, daß auch bei der *Adsorption von Agglutinin durch Bakterien* die Adsorptionskurve ebenfalls durch ein Maximum geht, um dann schließlich bis Null abzufallen. Auch die *Adsorption von Jodkalium durch amorphes Jodsilber* (LOTTERMOSER u. ROTHE, Ztschr. f. physik. Ch. 62. 377; C. 1908. I. 2137; Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 3. 31; C. 1908. II. 848) verläuft anomal. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 9. 135—36. September. [11/9.] Dresden. Lab. f. Elektrochem. u. physik. Chemie der Techn. Hochschule.) GROSCHUPF.

R. A. Houstoun, Über absolute Lichtmessung. Ein Vorschlag zur Aufstellung einer endgültigen Lichtnormale. Der Vf. schlägt vor, Lichtstärken mittels einer Kombination von Thermoelement mit einem idealen Filter zu messen. Die Arbeit findet sich im wesentlichen S. 744 referiert. (Physikal. Ztschr. 12. 800. 1906. 1/10. [1/6.]) BUGGE.

J. L. Glasson, Die Änderung des Ionisierungsvermögens der Kathodenstrahlen mit ihrer Geschwindigkeit. Die Kurve, welche die Änderung der spezifischen Ionisation (= Zahl der Ionenpaare, die ein Kathodenstrahl beim Durchgang durch 1 cm Luft bei 1 mm Hg Druck produziert) mit der Geschwindigkeit homogener Kathodenstrahlen zum Ausdruck bringt, liegt zwischen den Kurven, die man erhalten würde, wenn diese Ionisation der ersten, bezw. zweiten Potenz der Geschwindigkeit umgekehrt proportional wäre; sie nähert sich mehr der Kurve des letzteren Gesetzes. Die Zahl der Ionenpaare, die ein mit einer Geschwindigkeit von $4,8 \times 10^9$ cm/Sek. sich bewegender Kathodenstrahl beim Durchgang durch 1 cm Luft bei einem Druck von 1 mm Hg erzeugt, beträgt 1,5. (Philos. Magazine [6] 22. 647—56. Okt. [20/7.] CAINS Coll.) BUGGE.

Arthur Stähler, Die Decarburierung des Leuchtgases als Vorlesungsversuch. Die Decarburierung des Leuchtgases durch Einw. einer hohen Temp. auf dasselbe, wobei die in ihm enthaltenen KW-stoffe in C und H dissoziieren, läßt sich sehr augenscheinlich in folgender Weise demonstrieren: Die Dissoziation des Gases bewirkt man in einem auf 1100—1200° (am besten durch einen HERAEUSschen Ofen oder auf sonstige Weise elektrisch) erhitzten unglasierten Porzellanrohr von ca. 30 bis 40 mm Durchmesser, das im Innern locker mit Asbest ausgefüllt wird. Das Leuchtgas wird durch ein durch einen gekühlten Hempelstopfen *a* gehendes Rohr zugeleitet, an dem sich eine durch einen Hahn regulierbare, mit einem feinen Lochbrenner *A* versehene Abzweigung befindet. Das durch den am anderen Ende des Porzellanrohres befindlichen gekühlten Hempelstopfen *b* das Porzellanrohr verlassende,

dissoziierte Gas wird durch ein mit lockerer, etwas angefeuchteter Glaswolle gefülltes U-Rohr von dem noch beigemengten Ruß befreit und tritt bei *B* aus dem U-Rohr aus. Während das Gas bei *A* mit leuchtender Flamme brennt, deren starker C-Gehalt sich an einer k. Porzellanschale zeigen läßt, brennt das Gas bei *B* mit farbloser, kohlenstofffreier Flamme. Durch Veränderung der Temp. des Ofens läßt sich auch die Zu- und Abnahme des Leuchtens der Flamme bei *B* nachweisen. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 24. 292—93. Sept. Berlin. Chem. Inst. der Univ.)
BUSCH.

Franz Zimmermann, *Über Verwendung alter Kohlenplatten zur Elektrolyse*. Vf. empfiehlt die Verwendung außer Gebrauch gestellter Kohlenplatten von einer Tauchbatterie zur *Demonstration der Elektrolyse des Kupfervitriols* und andere Demonstrationsvers. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 24. 295—96. Sept. Horn, N.-Ö.)
BUSCH.

Anorganische Chemie.

Adolph Law Voge, *Isomere, anorganische Verbindungen*. Vf. stellt eine Reihe von isomeren und polymeren Verbb. zusammen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 1563—66. Oktober. [24/7.])
STEINHORST.

Johannes Schröder, *Über den Kohlensäuregehalt der Atmosphäre in Montevideo*. Die Bestst. geschehen nach dem, in Einzelheiten abgeänderten PETTENKOFERSchen Verf. Gefunden wurde, daß der Gehalt an CO_2 zwischen 2,70 und 3,30 Raumteilen auf 10000 Raumteile Luft von 0° und 760 mm schwankt, im Mittel beträgt er 2,98 Raunteile. Während des Beobachtungsjahres vom 1./5. 1908 bis 1./5. 1909 wurden die niedrigsten Werte im Juni und Juli 1908, der höchste Wert im Februar 1909 beobachtet. Im allgemeinen bewirkt von der See kommender Wind ein Fallen, vom Lande kommender ein Steigen des Gehaltes der Luft an CO_2 . (Chem.-Ztg. 35. 1211. 31/10.)
RÜHLE.

Sven Odén, *Die Bedeutung des Dispersitätsgrades bei Untersuchung der allgemeinen Eigenschaften der Schwefelhydrosole*. (Vgl. S. 185.) Für ein disperses System, dessen Teilchen in bezug auf die Dimensionen sowohl untereinander, als im Verhältnis zur mittleren Teilchengröße bedeutende Variationen zeigen, benutzt der Vf. die Bezeichnung *ungleichkörnig disperse oder anisopsegmatische* (psegma = Partikel) *Systeme*, während in einem *gleichkörnig dispersen (isopsegmatischen) System* die Dimensionen der einzelnen Teilchen nicht oder nur wenig von der mittleren Teilchengröße abweichen. Eine absolut gleichkörnige kolloidale Lsg. dürfte im allgemeinen nicht existieren, und eine scharfe Grenze zwischen gleichkörnig dispersen Systemen einerseits u. ungleichkörnigen andererseits läßt sich in der Praxis schwerlich ziehen. Entfernt man die Teilchen, deren Dimensionen am meisten von der mittleren Teilchengröße abweichen, so geht das ungleichkörnig disperse System in ein gleichkörniges über. Aus gleichkörnigen Solen mit verschiedenem Dispersitätsgrad entsteht dagegen beim Vermischen ein ungleichkörnig disperses System.

Gleichkörnige und ungleichkörnige Hydrosole des Schwefels. Die beim Einleiten von SO_2 in H_2S u. beim Zerlegen von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ durch H_2SO_4 entstehenden Teilchen, deren Größe von Amikronen bis zu mehreren μ variiert, sind ungleichkörnig. Zwecks Befreiung einer Fraktion (über die Methode der Fraktionierung vgl. S. 185) von Teilchen, die eine größere Abweichung vom Mittelwert zeigen, bestimmt man ungefähr den Fällungswert des Koagulators (NaCl), setzt so viel vom Koagulator

zur Hauptlsg., daß die Konz. des Koagulators ein wenig unter diesem Werte bleibt, läßt einige Zeit stehen, zentrifugiert kräftig, entfernt das Koagulum und steigert die Konz. des Koagulators ein wenig; das Koagulum wird nach Entfernen der Fl. mit so viel W. versetzt, daß ein Sol von gleicher S-Konz. entsteht wie am Anfang. — Auch die von SVEDBERG (Ztschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloide 4. 49; Arkiv för Kemi, Min. och Geol. 3. Nr. 18; C. 1909. II. 1612) verwendete Vorbehandlung ergibt gleichkörnige Sole.

Der Vf. hat die Gültigkeit des von SVEDBERG aufgestellten Exponentialgesetzes $S = e^{k(t-t_0)}$ auch für (annähernd) gleichkörnige Sole kleinen Dispersitätsgrades festgestellt. Bei konstanter Salzkonzentration des Dispersionsmittels zeigen die Konstanten t_0 und k antibates Verhalten gegen den Dispersitätsgrad; bei wachsender Dispersität nimmt t_0 bedeutend schneller ab als k ; bei konstantem Wert des Dispersitätsgrades zeigt sich t_0 symbat zur Konzentration des Koagulators im Dispersionsmittel, während k sich fast konstant zeigt, jedoch mit abnehmender Tendenz; Zusatz von SS. in nicht allzugroßen Konz. verursacht Abnahme von t_0 , während k unverändert bleibt. Für ungleichförmige Sole kann das Exponentialgesetz nicht direkt verwendet werden, u. die Gültigkeit desselben über das ganze Temperaturgebiet, welches für das vollständige Auflösen des Koagulums im Dispersionsmittel notwendig ist, bietet ein Kriterium für die gleichkörnige Beschaffenheit des Sols.

Für ein *gleichförmig anisopsegmatisches Sol* (ein ungleichkörniges Sol, wo zwischen gewissen Grenzwerten alle möglichen Werte der Teilchengröße in gleicher Menge repräsentiert sind) ist die Schwefelkonzentration eine beinahe lineare Funktion der Temp. Macht sich dagegen eine Teilchengröße auf Kosten der übrigen besonders geltend, so bekommt die Konzentrationskurve eine Ausbiegung, u. nach Maßgabe dieses Überschusses geht die Gerade in eine Exponentiallinie über, wobei das System gleichkörnig wird. — Bei Verwendung von NaCl (überhaupt Salzen von nicht allzugroßem Fällungsvermögen) ist die Koagulation reversibel, die Teilchengröße wird durch Ausflockung und nachfolgende Aufsg. nicht verändert. Es scheint, als ob bei reversibler Koagulation die Teilchen nur aneinander haften, ohne zu verschmelzen (Aggregation). — Beim Übergang einer gewissen Menge Schwefel vom gleichkörnigen Sol zum Koagulum wird eine proportionale Salzmenge gebunden. Wenn dagegen ein ungleichkörniges Sol koaguliert wird, bindet das Koagulum am Anfang weniger Salz als gegen das Ende, wo die höchst disperse Phase koaguliert. — In dem Referat S. 186 muß es Zeile 10 von oben heißen statt koagulierenden Fraktionen von kleinerer Teilchengröße koagulierenden Fraktion von kleinerem Dispersitätsgrad. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloide 9. 100—6. Sept. [22/8.] Chem. Univ.-Lab. Upsala.)

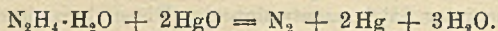
BLOCH.

F. E. C. Scheffer, *Über das System Schwefelwasserstoff-Wasser*. (Vgl. Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 19. 1057; C. 1911. I. 1339.) Vf. bestimmte die beiden Dreiphasenlinien für die *Gleichgewichte des Schwefelwasserstoffhydrats* mit Dampf und H_2S -reicher, resp. H_2S -armer Fl. genauer. Zus. der beiden Fl. im Quadrupelpunkt 1,3 Mol.-% H_2O und 96,6 Mol.-% H_2O ; Zus. des Hydrats $H_2S \cdot 5H_2O$. Das System hat große Analogie mit dem von BAKHUIS ROOZEBROOM bestimmten System $H_2O \cdot SO_2$. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 20. 104—9. 12/7. [24/6.*] Amsterdam. Anorgan.-chem. Lab. d. Univ.)

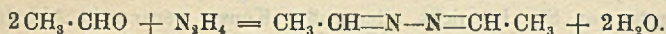
GROSCHUFF.

C. F. Hale und V. E. Nunez, *Die Oxydation von Hydrazinhydrat. VI. Reaktion zwischen Quecksilberoxyd und Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung*. (Vgl. S. 837.) BROWNE und SHETTERLY (Journ. Americ. Chem. Soc. 31. 783; C. 1909. II. 1116)

haben die Einw. von rotem und gelbem Quecksilberoxyd in saurer und alkal. Lsg. auf Hydrazinsulfat studiert. Die Vf. benutzen 93,6%ig. *Hydrazinhydrat* und 99,96%ig. A. In einem HEMPEL'schen Nitrometer befindet sich gelbes Quecksilberoxyd in 50% Überschuß. Nach Eingießen von 5 ccm A. in den App. wird mit Hg gefüllt und 25 ccm einer genau eingestellten Lsg. von ca. 4%ig. Hydrazinhydrat langsam hineingegeben. Nach Beendigung der Rk. wird das gebildete Gas zunächst mit W. und dann mit Pyrogallol durchgeschüttelt. Der Gehalt an O beträgt 0,2—0,8%, der gefundene Stickstoffgehalt ist stets zu niedrig, jedoch kann als Umsetzungsgleichung folgende angenommen werden:



Als Nebenprod. scheint bei der Oxydation des Hydrazinhydrats, Azoäthyliden zu entstehen, und zwar durch Einw. von Spuren von Acetaldehyd auf Hydrazin nach der Gleichung:



Acetaldehyd kann durch Oxydation von A. entstanden sein. Einige qualitative Verss. zeigten die B. von Quecksilberdiacetyl, neben einer weißen, hoch schmelzenden Verb. die ca. 55% Hg enthält und außerdem C und H. Die Ausbeute der letzten Verb. betrug 0,1—0,2 g aus 20 g Hydrazinhydrat. (Journ. Americ. Chem. Soc. **33**. 1555—63. Oktober. [7/8.] Ithaca. N. Y. CORNELL Univ.) STEINHORST.

Harold Eaton Riegger, *Die Oxydation von Stickstoffwasserstoffsäure*. Vf. hat die Einw. von sieben verschiedenen Oxydationsmitteln auf *Stickstoffwasserstoffsäure* geprüft. N_3H ist darstellbar durch Oxydation von Hydrazin in saurer Lsg. THIELE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2681; C. 1908. II. 1258) führt die schlechten Ausbeuten an N_3H auf die leichte Oxydierbarkeit der S. zurück. Der Vf. wendet sich gegen diese Anschauung, zumal bei der Herst. stets Ammoniak auftritt, und vertritt die Ansicht, daß intermediär gebildete Zwischenprodd., die sich nach verschiedenen Richtungen hin zersetzen, die schlechten Ausbeuten bedingen. Die Oxydation mit den verschiedensten Oxydationsmitteln wird in einem Destillierkolben vorgenommen. Ist das Oxydationsmittel fest, wird es zuerst in den Kolben getan und N_3H hinzugegeben, und ist es eine Fl., so wird umgekehrt verfahren, und zwar stehen die Mengen im Verhältnis $2\text{N}_3\text{H} : \text{O}$. Mit Wasserstoffsuperoxyd wird keine Oxydation erzielt, desgleichen nicht mit Kaliumjodat und Eisenoxyd. Kaliumchlorat und Mangandioxyd rufen nur eine sehr geringe Oxydation hervor. Kaliumpersulfat oxydiert die S. zu kaum 20%. Dagegen zerstört Kaliumpermanganat die S. fast völlig. (Journ. Americ. Chem. Soc. **33**. 1569—76. Oktober. [18/8.] Ithaca, N. Y. CORNELL Univ.) STEINHORST.

F. Foerster, *Allgemeines elektrochemisches Verhalten der Metalle*. (Sammelreferat über die Zeit von Anfang 1908 bis Ende 1910.) Referent bespricht die in diesem Zeitraum erschienenen Arbeiten über allgemeine Polarisation u. Passivität und spricht seine Ansicht zum Schluß dahin aus, daß der Nachweis einer Oxydschicht während der Passivität durchaus nicht immer so zu deuten ist, daß die B. der Oxydschicht die Passivität verursacht. Vielmehr kann das Oxyd als Folge der Passivierung und Sauerstoffentw. aufgefaßt werden. Wahrscheinlich beruhen die Passivitätserscheinungen primär auf der Langsamkeit der Elektrodenrk. (Ztschr. f. Elektrochem. **17**. 877—89. 1/10. [Juli.] Dresden.) SACKUR.

A. Werner, *Über Spiegelbildisomerie bei Chromverbindungen I*. Wie bei den Co-Verbb. besteht auch bei den Chromverbb. die von der Koordinationstheorie bei

as. Bau des Moleküls vorhergesehene Spiegelbildisomerie; sie zeigt sich z. B. in der 1,2-Dichlorodiäthylendiaminchromreihe, $[\text{Cr}_2\text{Cren}_2]_x$. Theoretisch liegt hier derselbe Fall vor wie bei den S. 1311 beschriebenen 1,2-Dinitrodiäthylendiaminkobaltsalzen, d. h. *Molekülasymmetrie I*. Da die 1,2-Dichlorodiäthylendiaminchromsalze in wss. Lsg. recht unbeständig sind (in Chloroquo- und Diaquodiäthylendiaminchromsalze übergehen), so konnte die Spaltung nicht durch Umsatz des Chlorids mit Ag-Bromcamphersulfonat bewirkt werden. Eine recht einfache Trennungsmethode ergab sich auf Grund der Tatsache, daß die Bromcamphersulfonate der optischen Antipoden sehr große Löslichkeitsunterschiede zeigen. Versetzt man eine frisch bereitete, gesättigte Lsg. des Dichlorodiäthylendiaminchlorids mit d- α -bromcamphersulfosaurem Ammonium, so scheidet sich sehr bald d- α -bromcamphersulfosaures 1-Dichlorodiäthylendiaminchrom in reinem Zustande ab. Aus der Mutterlauge kann man, nachdem durch Na-Dithionat etwas racem. Dithionat ausgefällt ist, durch K-Chloroplatat, K_2PtCl_4 , die d-Form als Chloroplatat zur Abscheidung bringen, welches sich mit AgNO_3 leicht in das d-Nitrat überführen läßt.

In gleicher Weise kann man mit l- α -bromcamphersulfosaurem NH_4 zuerst das wl. l- α -bromcamphersulfosaure d-Dichlorodiäthylendiamin ausfällen, dann etwas racem. Dithionat und zum Schluß das Chloroplatat der l-Reihe. Jede der beiden spiegelbildisomeren Reihen ist also bequem darstellbar. Aus den α -Bromcamphersulfonaten und Chloroplataten lassen sich die Salze der aktiven Reihen ohne Schwierigkeit gewinnen. — Bemerkenswert ist, daß die l-Dichlororeihe mit der d-Bromcamphersulfosäure und die d-Dichlororeihe mit der l-Bromcamphersulfosäure wl. Salze geben, während bei den früher ausgeführten Spaltungen immer das Gegenteil beobachtet wurde. Wie die racem. haben auch die aktiven rotviolette Farbe; in der Löslichkeit sind Unterschiede vorhanden (aktive Salze in W. leichter l. als racem.). Für das optische Drehungsvermögen wurden folgende Werte beobachtet:

| | Chlorid | | Bromid | | Nitrat | |
|-----|------------|--------------|------------|--------------|------------|--------------|
| | $[\alpha]$ | $[\alpha]_M$ | $[\alpha]$ | $[\alpha]_M$ | $[\alpha]$ | $[\alpha]_M$ |
| I. | -140° | -415,10° | -130° | -419,9° | -120° | -366° |
| II. | +140° | +415,10° | +124° | +400,52° | +122° | +372° |
| | -182° | -552,4° | -176° | -571° | -164° | -511° |
| | +184° | +558° | +168° | +554° | +164° | +511° |

I. = 1,2-Dichlorodiäthylendiaminchromsalze; II. = Dichlorodiäthylendiaminkobaltsalze.

Obwohl infolge der Aquosalzbildung die Werte nicht sehr genau sein können, ersieht man doch, daß die Chromverbb. ein um etwa 150° geringeres molekulares Drehungsvermögen haben als die Co-Verbb. Hierdurch wird bewiesen, daß das Drehungsvermögen nicht nur von der Natur der mit den Zentralatomen verbundenen Gruppen, sondern auch von der Natur der Zentralatome selbst abhängig ist. — Die Racemisierung der aktiven Chromsalze erfolgt in W. sehr rasch; z. B. war beim Bromid zu Anfang $\alpha = -0,65^\circ$, nach 1 Stde. = $-0,25^\circ$, nach 3 Stdn. = 0° . — Lsgg. des Chlorids in halbverd. HCl racemisieren langsamer; auch ist hier das Drehungsvermögen viel kleiner als in W. Allgemein scheint das nichtdissoziierte Salz eine wesentlich kleinere Drehung zu haben als das freie komplexe Ion.

Zur Darst. von racem. 1,2-Dichlorodiäthylendiaminchlorid, $[\text{Cr}_{\text{Cl}_2}^{\text{en}_2}]\text{Cl}$, erhitzt man blaues, oxalsaures Chromkalium, $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\text{K}_3$, in 10% ig. Äthylendiaminlsg., läßt das abgeschiedene Salz $[\text{C}_2\text{O}_4\text{Cr en}_2][(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Cr en}]$ mit konz. HCl stehen

u. erhitzt das so gewonnene, gelbe Oxalatodiäthylendiaminchromchlorid, $[\text{C}_2\text{O}_4 \text{Cr en}_2] \text{Cl}$, mit konz. HCl. Das reine Violeochlorid (aus W. durch HCl) bildet kleine, rotviolette Nadeln. — Durch Behandeln der wss. Lsg. mit *d*-bromcamphersulfosaurem NH_4 gelangt man zunächst zum *d*-bromcamphersulfosauren *l*-Dichlorodiäthylendiaminchrom, $[\text{Cl}_2 \text{Cr en}_2] \text{SO}_3 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{OBr}$; glänzende Krystallschüppchen; ziemlich gut l. in W.; die, frisch bereitet, rotviolette Lsg. wird beim Stehen schließlich gelbstichig rot; $[\alpha] = -35^\circ$; $[\text{M}] = -193,55$. — *l*-Bromcamphersulfosaures *d*-Dichlorodiäthylendiaminchrom, $[\text{Cl}_2 \text{Cr en}_2] \text{SO}_3 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{OBr}$, aus racem. Chlorid und *l*-bromcamphersulfosaurem NH_4 ; stimmt in Krystallform und Aussehen mit der vorigen Verb. überein. — Chloride, $[\text{Cl}_2 \text{Cr en}_2] \text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$, aus den Bromcamphersulfonaten und HCl; violette Nadelchen aus möglichst wenig k. W. durch HCl; sl. in W. — Bromide, $[\text{Cl}_2 \text{Cr en}_2] \text{Br}$, aus dem Chlorid in W. durch Einw. konz. Bromwasserstoffsäure; kleine, glänzende, rotviolette Nadeln aus sehr wenig W. durch HBr; ll. in W. — Nitrate $[\text{Cl}_2 \text{Cr en}_2] \text{NO}_3$, aus Chlorid durch konz. Salpetersäure u. Ausfällen mit wenig A.; violettes, krystallinisches Pulver; ll. in W. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3132—40. 11/11. [18/10.] Zürich. Univ.-Lab.) JOST.

B. B. Boltwood und E. Rutherford, Produktion von Helium aus Radium.

Die Vff. führten an einem Radiumpräparat von 181 mg Radiumgehalt zwei Bestst. des (nach 83 bezw. 132 Tagen) produzierten und im geschlossenen Rohr angesammelten Heliums aus. Sie fanden, daß 1 g Radium (Element) pro Tag 0,107 cmm Helium erzeugt, was, bezogen auf 1 g Radium im Gleichgewicht mit seinen ersten Zerfallsprodd. (Emanation, Ra A und Ra C), 156 cmm He pro Jahr entspricht. Mit diesem Ergebnis steht der von RUTHERFORD und GEIGER aus Verss. über die Zahl der vom Ra ausgesandten α -Teilchen erhaltene Wert (158 cmm) in bester Übereinstimmung. Ferner wurde der aus Radiumemanation (entsprechend der Gleichgewichtsmenge von 126 mg Ra) entwickelte Betrag He gemessen; der erhaltene Wert entspricht dem theoretisch erwarteten. — Weitere Verss. hatten die Beobachtung der Heliumproduktion aus Polonium u. Radium D zum Gegenstand. Im ersten Fall wurde ein Betrag gemessen, der nur ein Viertel des theoretischen ausmachte; Ursache dieser Abweichung waren wahrscheinlich experimentelle Mängel. Die Entstehung von Helium aus Radioblei (Radium D) bezw. aus dem daraus nach einiger Zeit gebildeten Radium F wurde qualitativ konstatiert. (Philos. Magazine [6] 22. 586—604. Okt. Manchester. Univ. Phys. Lab.) BUGE.

H. Geiger und Alois F. Kovarik, Über die relative Anzahl der von den β -Teilchen verschiedener radioaktiver Substanzen erzeugten Ionen.

Unter der Annahme, daß die von einem β -Teilchen erzeugte Ionisation nicht merkbar von der Geschwindigkeit des β -Teilchens abhängt, kann man die relative Anzahl der von den verschiedenen radioaktiven Substanzen emittierten β -Teilchen bestimmen, indem man die von ihnen erzeugte Ionisation mißt. Betrachtet man ein im radioaktiven Gleichgewicht mit einem α -Strahlenprodukt befindliches β -Strahlenprod., so ist in diesem Falle die Zahl der ausgesandten α -Teilchen identisch mit der Zahl der zerfallenden β -Atome der β -Strahlensubstanz. Man kann also, indem man die von den β -Strahlen hervorgerufene Ionisation mißt und sie durch die Zahl der pro Sekunde von der im Gleichgewicht befindlichen Substanz emittierten α -Teilchen dividiert, die Ionisation ermitteln, die von den β -Teilchen aus einem zerfallenden Atom herrührt. Diese Zahlen wurden für Aktinium C, Thorium D, Radium B, C und E und Uran X bestimmt. Die Resultate der Messungen machen es wahrscheinlich, daß Aktinium C, Thorium D, Radium B und vielleicht auch Radium C zwei β -Teilchen emittieren oder aus zwei aufeinander folgenden Prodd. bestehen; von denen jedes β -Strahlen aussendet. Legt man diese Anschauung zu-

grunde, so ergibt sich, daß die Gesamtzahl der von einem β -Teilchen hoher Geschwindigkeit pro cm seiner Bahn bei Atmosphärendruck produzierten Ionen 67 beträgt. (Philos. Magazine [6] 22. 604—13. Okt. Manchester. Univ. Phys. Lab.)

BUGGE.

H. Geiger u. J. M. Nuttall, *Die Reichweiten der α -Teilchen aus verschiedenen radioaktiven Substanzen und eine Beziehung zwischen Reichweite und Umwandlungsperiode.* (Vgl. S. 1105.) Die Vff. haben eine Methode zur Best. der Reichweiten von α -Strahlen radioaktiver Substanzen ausgearbeitet, die besonders geeignet für Prodd. von schwacher Aktivität erscheint. Das Innere eines Glaskolbens ist versilbert und mit einer Batterie von ca. 700 Volt verbunden. Die aktive Substanz liegt in der Mitte des Kolbens auf einer Metallscheibe, die mit dem Elektrometer in Verbindung steht. Der Verbindungsdraht befindet sich in einem Messingrohr, das isoliert in den Glaskolben eingeführt ist und als elektrostatischer Schutz dient. Wird der Druck in dem Glaskolben reduziert, so bleibt die von den α -Teilchen produzierte Ionisation konstant, solange die Reichweite der α -Teilchen bei dem gerade herrschenden Druck nicht die Länge des Halbmessers des Glaskolbens (7,95 cm) überschreitet. Sobald der Druck unter diesen Wert herabgesetzt wird, nimmt auch der Ionisationsstrom ab. Aus diesem kritischen Druck und aus dem Radius des Kolbens läßt sich die Reichweite der α -Teilchen leicht berechnen.

Mit Hilfe dieser Methode wurden die Reichweiten verschiedener radioaktiver Substanzen ermittelt. Da die Geschwindigkeit, mit der ein α -Teilchen ausgesandt wird, der Kubikwurzel aus seiner maximalen Reichweite proportional ist, kann man, wenn man die Geschwindigkeit eines Prod. kennt, die Geschwindigkeiten der α -Teilchen anderer Elemente aus ihren Reichweiten berechnen. Diese Rechnungen sind von den Vff. unter der Annahme gemacht worden, daß die Anfangsgeschwindigkeit der α -Teilchen aus $Ra\ C$ $2,06 \times 10^9$ beträgt. Folgende Resultate wurden erhalten (die beiden ersten Zahlen sind die Reichweiten bei 15, bezw. 0°, die letzte Zahl bedeutet die Anfangsgeschwindigkeit): Uran 2,72 cm, 2,58 cm, $1,51 \times 10^9$ cm/Sek.; Ionium 3,00, 2,84, $1,56 \times 10^9$; Radium 3,30, 3,13, $1,61 \times 10^9$; Polonium 3,77, 3,58, $1,68 \times 10^9$; Thorium 2,72, 2,58, $1,51 \times 10^9$; Radiothor 3,87, 3,67, $1,70 \times 10^9$. — Trägt man, um eine Beziehung zwischen Reichweite und Zerfallsperiode aufzufinden, die Logarithmen der Umwandlungskonstanten der verschiedenen Prodd. als Ordinaten, die Logarithmen der entsprechenden Reichweiten als Abszissen auf, so liegen die so erhaltenen Punkte für die Uran-Radiumreihe, sowie für die Aktiniumreihe annähernd auf je einer geraden Linie. Die Abweichungen sind im Original eingehend diskutiert. (Philos. Magazine [6] 22. 613—21. Okt. Manchester. The Victoria Univ. Phys. Lab.)

BUGGE.

E. Rutherford und H. Geiger, *Umwandlung und Nomenklatur der radioaktiven Emanationen.* (Vgl. vorstehendes und folgendes Ref. sowie GEIGER, S. 1105.) Die Ggw. der neu entdeckten kurzlebigen Prodd. in den *Emanationen des Thoriums* und *Aktiniums* läßt sich durch einige einfache Verss. im dunklen Raum demonstrieren. Man läßt die Emanation aus einem hoch aktiven Aktinium- oder Thoriumpräparat in ein kleines zylindrisches Gefäß diffundieren, in dessen Mitte sich ein gegen den Zylinder durch Ebonit isolierter Metallstab befindet. Der eine Pol einer Batterie von 1000 Volt ist mit dem Stab, der andere mit der Außenwand des Gefäßes verbunden. Etwa 1 cm des Stabes ist mit einer Schicht von Zinksulfid bedeckt, die im dunkeln Raum, ohne Anwendung eines elektrischen Feldes, ein schwaches Leuchten zeigt, das durch die α -Strahlen der Emanation veranlaßt wird. Wird der Stab mit dem negativen Pol der Batterie verbunden, so beobachtet man augenblicklich ein helles Leuchten am Ende des Stabes; es ist zurückzuführen auf die Anreicherung des kurzlebigen Prod. an dem negativ geladenen

Stabe. Einen ähnlichen Vers. beschrieb GIESEL (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 342; C. 1903. I. 558).

Die Entdeckung der erwähnten kurzlebigen Prodd. in den Emanationen macht eine Änderung der Nomenklatur der radioaktiven Elemente notwendig. Da beide Körper in bezug auf physikalische Eigenschaften und Strahlungscharakter sehr dem ersten Zerfallsprod. der Radiumemanation, dem *Radium A*, gleichen, empfiehlt es sich, ihnen den Namen *Thorium A*, bzw. *Aktinium A* zuzulegen. Infolge dessen ist es notwendig, die bisher als Thorium A und Aktinium A bezeichneten Prodd. *Thorium B* und *Aktinium B* zu nennen und die folgenden Elemente entsprechend umzutaufern. Die unten folgende Tabelle, in der die vorgeschlagene Nomenklaturänderung durchgeführt ist und die zu jedem Element gehörige Umwandlungsperiode und Strahlung eingetragen ist, läßt verschiedene Analogien in den radioaktiven Reihen besser zum Ausdruck kommen, als dies bisher der Fall war:

| Radiumreihe | | | Thoriumreihe | | | Aktiniumreihe | | |
|--|----------------|-----------------------|--|-----------|----------------------|---------------|------------|----------------------|
| Substanz | Periode | Strahlung | Substanz | Periode | Strahlung | Substanz | Periode | Strahlung |
| Ra—Em | 3,86 Tage | α [4,23 cm] | Th—Em | 53 Sek. | α | Ac—Em | 3,9 Sek. | α [5,7 cm] |
| ↓ | | | ↓ | | | ↓ | | |
| Ra A | 3,0 Min. | α [4,83 cm] | Th A | 0,14 Sek. | α | Ac A | 0,002 Sek. | α [6,5 cm] |
| ↓ | | | ↓ | | | ↓ | | |
| Ra B | 26,7 Min. | weiche β | Th B | 10,6 Std. | weiche β | Ac B | 36 Min. | weiche β |
| ↓ | | | ↓ | | | ↓ | | |
| Ra C = $\begin{matrix} C_1 \\ + \\ C_2 \end{matrix}$ | 19,6 Min. | α [7,06 cm] | Th C = $\begin{matrix} C_1 \\ + \\ C_2 \end{matrix}$ | 55 Min. | α [5,0 cm] | Ac C | 2,15 Min. | α [5,4 cm] |
| | 1,38 Min. | β | | ? | α [8,6 cm] | | | |
| ↓ | | | ↓ | | | ↓ | | |
| Ra D | weiche β | | Th D | 3,1 Min. | harte β | Ac D | 4,71 Min. | harte β |

(Philos. Magazine [6] 22. 621—29. Okt. [August.] Manchester. Univ.) BUGGE.

H. G. J. Moseley und K. Fajans, *Radioaktive Produkte von kurzer Lebensdauer*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Zerfallsperiode kurzlebiger Produkte läßt sich mittels der Methode „des stetigen Strömens“ bestimmen: Die Aktiniumemanation z. B. wird durch einen konstanten Luftstrom durch ein Rohr hindurch mitgeführt, und aus Messungen der Konzentration der Emanation an verschiedenen Punkten der Röhre kann die Periode der Emanation abgeleitet werden. Diese Methode diente, mit einigen Abänderungen, den Vff. zur Ermittlung der Perioden der kurzlebigen Produkte der *Aktinium- und Thoriumemanation* („*Aktinium A*“ und „*Thorium A*“, nach der neuen Nomenklatur), deren Existenz durch die Unterss. von GEIGER wahrscheinlich gemacht worden war. Zur Isolierung der Prodd. fand die Beobachtung Verwendung, daß nach der Aussendung eines α -Teilchens die Restsubstanz positiv geladen ist und sich infolgedessen an eine negativ geladene Platte bewegt, wenn sie einen Rückstoß erhält. Das ab-

getrennte Prod. wurde zur Messung seiner Strahlung rasch in ein Ionisationsgefäß gebracht, indem man als negativ geladene Platte die Außenseite einer rotierenden Scheibe benutzte. Die Periode ergab sich dann aus dem Aktivitätsverlust der Platte während der Zeit, in der die Substanz aus dem Ionisationsgefäß in ein zweites, ihm ähnliches, gelangte. Es ergab sich, daß die Halbwertzeit des auf die Aktiniumemanation folgenden, festen u. α -Strahlen aussendenden Prod. („Aktinium A“) 0,0020 Sek. beträgt. Das entsprechende Prod. der Thoriumemanation („Thorium A“) besitzt eine Halbwertzeit von 0,14 Sekunde. — Außerdem wurde gefunden, daß durch Rückstoß aus dem aktiven Aktiniumniederschlag ein Prod. erhalten wird, das reines Aktinium D ist. Es bestätigt sich also nicht, daß das Aktinium C komplexer Natur ist. (Philos. Magazine [6] 22. 629—38. Okt. Manchester. Univ. Phys. Lab.)

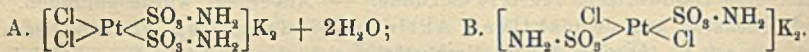
BUGGE.

M. von Pirani und Alfred B. Meyer, *Über den Schmelzpunkt und den Temperaturkoeffizienten des spezifischen Widerstandes des Tantals*. In einer früheren Abhandlung (v. BOLTON, Ztschr. f. Elektrochem. 11. 45; C. 1905. I. 586) war für den F. des Tantals der Wert 2250° angegeben worden. Dieser Wert ist jedoch viel zu niedrig. Bei einer genauen Best. dieser Größe ist sorgfältig darauf zu achten, daß das Ta vor der Berührung mit festen Körpern oder Gasen sorgfältig zu schützen ist, da es sich mit allen möglichen Stoffen sehr leicht legiert. Die Verss. müssen daher im äußersten Vakuum ausgeführt werden. Bei der ersten nunmehr verwendeten Methode wurde ein Bügel aus Ta in eine evakuierte Glasglocke eingeschlossen und elektrisch erhitzt. Zunächst wurde die Beziehung zwischen Strom und Spannung dieser Bandlampe und ihrer schwarzen Temp. bis 2000° festgelegt; dann wurde der Strom gesteigert, bis das Band durchschmolz, und wiederum Strom u. Spannung, sowie die Strahlung bestimmt. Mit Hilfe verschiedener, in einzelnen nicht kurz wiederzugebender Korrekturen wurde aus diesen Beobachtungen der F. ermittelt. Bei einer 2. Methode wurde ein 1 mm dicker Draht aus Ta als Anode eines Quecksilberlichtbogens verwendet und der Strom gesteigert, bis der Draht zu einer Kugel zusammenschmolz. Dieser Punkt läßt sich sehr scharf bestimmen. 14 nach beiden Methoden angestellte Versuche ergaben für den F. des Ta im Mittel 2850° mit einer Genauigkeit von $\pm 40^\circ$. Aus den Messungen nach der ersten Methode wurde die Änderung des spez. Widerstandes bis zum F. erhalten. (Ztschr. f. Elektrochem. 17. 908—10. 15/10. [28/7.] SIEMENS & HALSKE, Glühlampenwerk, Charlottenburg.)

SACKUR.

Heinrich Kirmreuther, *Dichlorodisulfaminoplatosalze, ein Beitrag zur Stereoisomerie des Platins und zur Umlagerungsfähigkeit der Sulfaminsäure*. (Vgl. RASCHIG, LIEBIGS Ann. 241. 161; C. 87. 1367.) Bei der Einwirkung von Sulfaminsäure (Aminosulfosäure) auf Kaliumplatinchlorür erhielt der Vf. zwei Kaliumsalze vom Dichlorodisulfaminoplatin. Das leichter l. gelbe α -Salz, $[\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{NH}_2 \cdot \text{SO}_3)_2]\text{K}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, und das schwerer l., fast farblose β -Salz, $[\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{NH}_2 \cdot \text{SO}_3)_2]\text{K}_3$; enthalten beide nur die K-Atome in ionogener Bindung und reagieren völlig neutral. Gegen die Annahme der Strukturisomerie der beiden Salze im Sinne der Formeln 1. $[\text{Cl}_2 \cdot \text{Pt}(\text{O}_2\text{S} \cdot \text{NH}_2)_2]\text{K}_2$ und 2. $[\text{Cl}_2 \cdot \text{Pt}(\cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_3\text{H})_2]\text{K}_2$ spricht die weitgehende Übereinstimmung im chemischen Verhalten, insbesondere auch die neutrale Rk., die nach Formel 2. unverständlich bliebe, sowie vor allem das Verhalten der Salze gegen KOH. Beide lösen sich darin mit intensiv goldgelber Farbe und fallen auf Säurezusatz wieder unverändert aus. Bei der Lsg. werden die quaternären Salze gebildet, die sich, da nach Formel 1. keine weitere Salzbildung erfolgen kann, nur von der Formel 2. ableiten können, also Platosimine, $[\text{Cl}_2 \cdot \text{Pt}(\text{NH} \cdot \text{SO}_3)_2]\text{K}_4$, sein müssen. Es findet demnach in alkal. Lsg. eine Strukturverschiebung statt u. den-

noch fallen beim Ansäuern die beiden verschiedenen Salze aus; diese sind also durch Strukturverschiebung nicht ineinander überführbar u. können nicht stereoisomer sein. Da nach WERNER die Dichloroplatosamine, $[\text{Cl}_2\text{PtAm}_2]$, als stereoisomer angesehen werden, so erklärt der Vf. auch die Isomerie der von ihm hergestellten Salze durch Stereoisomerie und hält aus Analogieschlüssen in bezug auf Löslichkeit, Farbe usw. das α -Salz für die cis- (A.), das β -Salz für die trans-Form (B.):



cis-Dichlorodisulfaminokaliumplatinit; aus K_2PtCl_6 und Sulfaminsäure in W.; tafelförmige, gelbe, wahrscheinlich rhombische Krystalle; schwach pleochroitisch, von hoher Doppelbrechung und guter Spaltbarkeit, bisweilen mit natürlichen Ätzfiguren; 1 Mol. H_2O geht bis 90° , das zweite erst über 130° weg; zers. sich beim Erhitzen unter Entweichen von SO_2 ; l. in 38 Tln. W. von 21° ; gibt mit BaCl_2 u. HCl auch beim Erwärmen keine Fällung; gibt mit AgNO_3 ein flockiges, gelbes Silbersalz, das von verd. HNO_3 leicht gel. wird; dann erfolgt Fällung von AgCl NH_3 l. wie KOH , die Lsg. entfärbt sich dann unter B. von Dichlordiaminplatin; auch Pyridin verdrängt die Aminosulfosäure, es entsteht trans-Dichlorodipyridinplatin, $(\text{PtPy}_2)\text{Cl}_2$. — *trans-Dichlorodisulfaminokaliumplatinit*; entsteht bei Einw. von mehr als 2 Mol. Aminosulfosäure auf 1 Mol. Kaliumplatinchlorür rascher bei Wasserbadwärme; vermutlich geht unter dem Einfluß des Überschusses von Sulfaminsäure eine Umwandlung der cis- in die trans-Form vor sich; fast farblose, verfilzte Nadeln mit schiefer Auslöschung und schwacher Doppelbrechung; wetzsteinähnliche, oft sternförmig übereinander gelegte Krystalle (aus W.); l. in 342 Tln. W. von 21° ; unterscheidet sich in den qualitativen Rkk. nicht von der cis-Verb., gibt mit reiner KOH und absol. A. *trans-Dichlorodiiminofontetraliumplatinit*, $[\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{NH} \cdot \text{SO}_3)_2]\text{K}_4$; intensiv gelbe, radialstrahlig zusammengesetzte Prismen; doppeltbrechend; ll. in W. mit tiefgelber Farbe u. stark alkal. Rk.; mit verd. HCl fällt das trans-Dikaliumsalz in spitzrhomboidalen Krystallen aus. — *Dibromdisulfaminokaliumplatinit*, $[\text{Br}_2\text{Pt}(\text{SO}_3 \cdot \text{NH}_2)_2]\text{K}_2$; aus der trans-Dichlorverb. und 2 Mol. KBr -Lsg. beim Sieden; hellorange gelbe Prismen mit Domen; im polarisierten Licht mit lebhaften Interferenzfarben; wl. in h. W. mit gelber Farbe; l. in verd. KOH goldgelb. — *Dijoddisulfaminokaliumplatinit*, $[\text{J}_2\text{Pt}(\text{SO}_3 \cdot \text{NH}_2)_2]\text{K}_2$, aus der trans-Dichlorverb. mit mehr als 2 Mol. KJ ; durch Domen abgestumpfte Prismen, doppeltbrechend, schwach braun pleochroitisch; kaum l. in k. W.; löst sich glatt in Lauge. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3115—21. 11/11. [16/10.] Anorg.-Chem. Lab. von K. A. HOFMANN. Techn. Hochschule Charlottenburg.) BLOCH.

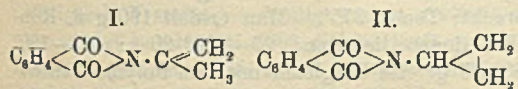
Organische Chemie.

H. Spurrier, *Verhütung von Stoßen*. Zur Vermeidung des Stoßens beim Kochen von Ölen, die leichter als A. sind, mit A. wird eine offene Glasröhre angewandt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 1632—33. Oktober.) STEINHORST.

S. Gabriel, *Über einige Verbindungen aus der Propanreihe. II.* (Fortsetzung von S. 436.) Das Bromid der α -Phthalimidoisobuttersäure, das man aus der genannten S. und PBr_3 erhält, gibt bei der Dest. statt des erwarteten β -Phthalimido- β -brompropans das β -Phthalimidopropen. Ebenso wie das Bromid verhält sich das Chlorid. — Erwärmt man ein Gemisch von Phthalimidobuttersäure und PCl_5 bis zur Verflüssigung auf dem Wasserbade und erhitzt das entstandene Chlorid auf

ca. 200°, so erhält man das β -Phthalimidopropen, $C_8H_4O_2 : N \cdot C(CH_3) : CH_2$. Sechseitige Nadeln aus A., F. 105–106°; flüchtig mit Wasserdampf; verflüchtigt sich langsam im Vakuum. Wird beim Kochen mit verd. SS. in Phthalsäure und anscheinend Aceton gespalten. — β -Phthalimido- α , β -dibrompropan, $C_8H_4O_2 : N \cdot CBr(CH_3) \cdot CH_2Br$. Aus dem Phthalimidopropen und Br in Bzl. Nadeln aus Lg., F. 86–89°; zers. sich beim Aufbewahren unter B. von Phthalimid. Beim Erhitzen im Vakuum gibt das Dibromid unter Abspaltung von HBr zwei Verb., von denen die eine, in Lg. schwerer l., aus A. in Blättchen und Nadeln vom F. 150–151°, die andere, in Lg. leichter l., aus PAe. in Nadeln vom F. 90–91° kristallisiert. Die Isomeren beider Verb. stimmen annähernd auf β -Phthalimidobrompropen, das in 2 Isomeren: $C_8H_4O_2 : N \cdot C(CH_2Br) : CH_2$ und $C_8H_4O_2 : N \cdot C(CH_3) : CHBr$ vorliegen könnte.

Gewisse α -Phthalimidosäuren, wie Phthalyl- α -alanin und α -Phthalimido-n-buttersäure, werden bei der Einw. von Brom und Phosphor unter Abspaltung des endständigen C-Atoms in Alkylphthalimide übergeführt. Es wird das Verhalten der α -Phthalimidoisobuttersäure unter gleichen Bedingungen untersucht. — Bei gelindem Erwärmen von α -Phthalimidoisobuttersäurechlorid oder -bromid mit Br entsteht ein β -Phthalimidodibrompropen, $C_8H_4O_2 : N \cdot C_3H_3Br_2$. Nadeln aus A., F. 169–170°. — Trägt man einen großen Überschuss von Brom in ein Gemisch von Phthalimidobuttersäure und rotem P unter Eiskühlung ein und erwärmt allmählich auf 80°, so erhält man ein β -Phthalimidotribrompropen, $C_8H_4O_2 : N \cdot C_3H_2Br_3$. Nadeln aus A., F. 106–107°. Wird beim Kochen mit W. unter B. von Phthalsäure gespalten. — Bei gelindem Erwärmen mit alkoh. KOH auf dem Wasserbade gibt der Tribromkörper eine Säure $C_{11}H_7O_5N$. Nadeln aus 10 Tln. A. oder 25 Tln. Essigester, schwärzt sich von ca. 135° an, zers. sich gegen 141–144°. Zerfällt teilweise beim Umkristallisieren. Die wss. Lsg. reduziert FEHLINGSche Lsg. und Silberlsg. — $Ag_2 \cdot C_{11}H_7O_5N + 1\frac{1}{2}H_2O$. Kristallpulver; verpufft beim Erhitzen, zers. sich beim Trocknen bei 100°. — $Ba \cdot C_{11}H_7O_5N + 3H_2O$. Schifförmige Krystalle.



— Der Tribromkörper kann sich von dem Phthalimido- β -propen (I.) oder von dem Phthalimidotrimethylen (II.) ableiten. Tatsächlich gibt die letztere Verb. mit überschüssigem Br auf dem Wasserbade ein Tribromid $C_{11}H_6O_5NBr_3$, das aus A. in Nadeln vom F. 162–163° erhalten wird. Dies ist nicht identisch mit dem obigen Tribromkörper (F. 106–107°). Hiermit ist jedoch die Zugehörigkeit der letzteren Verb. zur Trimethylenreihe nicht ausgeschlossen. — Legt man die Propenformel (I.) zugrunde, so kommen für den Tribromkörper die beiden Formeln $C_8H_4O_2 : N \cdot C(CH_2Br) : CBr_2$ und $C_8H_4O_2 : N \cdot C(CHBr_2) : CHBr$ in Frage; von beiden läßt sich die B. der Säure $C_{11}H_7O_5N = C_6H_4(CO_2H) \cdot CO \cdot NH \cdot C : (CH_2) \cdot CO_2H$ gleich gut ableiten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3084–91. 11/11. [24/10.] Berlin. Univ.-Lab.)

SCHMIDT.

W. Ipatjew, *Polymerisation der Äthylenkohlenwasserstoffe bei hohen Temperaturen und Drucken*. Vf. hat die Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 38. 63; C. 1906. II. 86 beschriebenen Verss. in größerem Maßstabe wiederholt. Für die Polymerisation des Äthylens in dem App. für hohe Drucke wurden in einem Eisenrohr ca. 30 l Äthylen komprimiert; der Anfangsdruck im App. war gegen 70 Atm.; erwärmt wurde durch einen elektrischen Ofen. Eine bemerkbare Polymerisation des Äthylens erfolgt bei etwa 325°; bei 350° verläuft sie gut, bei 380–400° sehr schnell. Maximal verminderte sich der Druck um ca. 5 Atm. pro Min. Sobald die Druckverminderung aufhörte, wurde die Erwärmung des App. unterbrochen; gewöhnlich betrug der Enddruck nach dem Erkalten gegen 25–30 Atm. Das hinterbliebene Gas bestand

im Mittel aus 4,2% H_2 , 52,8% C_nH_{2n} und 43% C_nH_{2n+2} . Jeder Vers. lieferte 40–50 g fl. Kondensationsprodd. 1000 g dieses Produktes lieferten folgende Fraktionen:

| | | |
|-----------------------|------------------------|------------------------|
| I. 24–100° . 212 g, | III. 150–200° . 178 g, | V. 250–280° . 102 g, |
| II. 100–150° . 160 g, | IV. 200–250° . 173 g, | VI. über 280° . 210 g. |

Sämtliche Fraktionen addieren unter Zischen Brom, entfärben $KMnO_4$, lösen sich teilweise in starker H_2SO_4 , oxydieren sich beim Stehen an der Luft u. nehmen gelbliche Färbung an.

Zwecks Trennung der KW-stoffe mit doppelter Bindung von den gesättigten benutzte man für Fraktion I. Br u. H_2SO_4 , für die übrigen Fraktionen H_2SO_4 (1,84) und rauchende H_2SO_4 . Fraktion I. enthält neben ungesättigten bedeutende Mengen gesättigter KW-stoffe. Die Fraktionen 60–100° enthalten durchschnittlich 50% an letzteren. Aus Analyse und Verhalten einzelner Fraktionen schließt Vf. auf das Vorliegen von Isopentan (Kp. 40–57°), Hexan (Kp. 60–66°), Amylenen und Hexylenen; ferner sind erhebliche Mengen *Polymethylenkohlenwasserstoffe* vorhanden. — Die Fraktion 131–138° enthält bedeutende Mengen *Nonaphthen*; Kp. 135 bis 136°; D.²⁰ 0,7652; daneben *Octan* (Kp. 125°; D.²⁰ 0,700) und *Nonan* (Kp. 150°; D.²⁰ 0,718). — In der Fraktion 148–154° finden sich hauptsächlich *Polymethylen-KW-stoffe*. Die höheren Fraktionen enthalten: *α-Dekanaphthen* (Kp. 160–162°), *β-Dekanaphthen* (Kp. 168–170°; D.²⁰ 0,7929); *Endekananaphthen* (Kp. 179–181°; D.²⁰ 0,8119), *Dodekanaphthen* (Kp. 197°; D.²⁰ 0,8005), *Tetradekananaphthen* (Kp. 240 bis 241°; D.²⁰ 0,839) und *Pentadekananaphthen* (Kp. 246–248°; D.²⁰ 0,8265). — Bei den letzten Fraktionen, welche bedeutende Mengen *Polymethylen-KW-stoffe* enthalten, macht sich eine Steigerung des C- und eine Verminderung des H-Gehaltes bemerkbar; es scheinen demnach Substanzen vorzuliegen, die an H ärmer sind als die *Polymethylen-KW-stoffe*.

Polymerisation des Äthylens in Gegenwart von Tonerde. Die Verss. wurden unter denselben Bedingungen ausgeführt wie die obigen, nur wurden in das Eisenrohr 2–3 g *Tonerde* gebracht; Temp. 375°. Man erhielt 190 g fl. Kondensationsprodd, welche folgende Fraktionen lieferten: 95–100° 20 g; 100–180° 30 g; 180–280° 55 g und über 280° 85 g. Im Vergleich mit dem Polymerisationsprodd. ohne Tonerde hat man hier die doppelte Menge höher als 280° siedender Prodd., trotzdem die Rk.-Temp. etwas niedriger ist. Obgleich die Tonerde einen gewissen Einfluß auf den Polymerisationsvorgang ausübt, sind doch im allgemeinen die Prodd. die gleichen wie früher. — Polymerisation des *Isobutylens*. Das *Isobutylen* wurde erhalten nach des Vfs. Methode durch katalytische Zers. des *Isobutylalkohols* in Ggw. von Tonerde. Die Kondensationsrk. erfolgt bei 380 bis 390°; ihr Gang ist analog derjenigen des Äthylens. Für die nach der Kondensation übriggebliebenen Gase ergibt sich die Zus.: 10,8% H_2 , 69,6% C_nH_{2n} , 20,1% C_nH_{2n+2} . Das Kondensationsprodd. bildet eine durchsichtige, gelbliche Fl. 500 g derselben lieferten folgende Fraktionen:

| | | |
|-----------------------|----------------------------|---------------------|
| I. 23–100° . 70 g, | III. 150–190° . 55 g, | V. 215–260° . 82 g, |
| II. 100–150° . 105 g, | IV. 190–215° . 58 g, | VI. 260–280° . 55 g |
| | und VII. über 280° . 60 g. | |

Der Charakter der Kondensationsprodd. ist im allgemeinen derselbe wie beim Äthylen, nur in den ersten zwei Fraktionen sind etwas mehr ungesättigte KW-stoffe vorhanden. Wie aus den Analysen zu ersehen ist, erscheinen als Polymerisationsprodd. des *Isobutylens* auch *Polymethylen-KW-stoffe*; nur zeigt sich hier in den höheren Fraktionen keine Steigerung des C- und ein Sinken des H-Gehaltes.

Demnach ergeben Äthylen und *Isobutylen* Polymerisationsprodd., in denen

zweifelloes Grenz-, Äthylen- und Polymethylen-KW-stoffe nachgewiesen worden sind. In den unter 100° sd. Fraktionen befinden sich hauptsächlich die Grenzkohlenwasserstoffe zusammen mit Äthylen-KW-stoffen, während in den höheren Fraktionen die Polymethylen-KW-stoffe vorherrschen; ihre Menge steigt mit dem Kp. der Fraktion. KW-stoffe mit weniger H als in den Polymethylen-KW-stoffen finden sich in den über 250° sd. Fraktionen. — Ohne Anwendung von Druck gelingt die Polymerisation nicht. Bei langsamem Durchleiten von Äthylen durch ein Eisenrohr bei 600° erfolgt fast gar keine Veränderung; bei 650° zers. sich die Polymethylen- und Grenz-KW-stoffe bereits (vgl. das folgende Ref.). — Wahrscheinlich kondensiert sich bei der Rk. das Äthylen zu Hexamethylen und seinen Derivaten, ähnlich wie Acetylen sich beim Erwärmen zu Bzl. polymerisiert. Die B. der Grenz-KW-stoffe ist entweder durch Hydrogenisation der geschlossenen KW-stoffe unter Spaltung des Ringes oder durch Abreißen der Seitenketten vom Polymethylenkern zu erklären. — Daß man bei der Polymerisation der einfachsten Olefine, des Äthylens, Polymethylen- und Grenz-KW-stoffe gewinnt, ist auch in der Hinsicht interessant, als sich hierdurch die Möglichkeit bietet, einige Fragen in betreff der organischen Entstehungshypothese des Naphthas aufzuklären. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2978—87. 11/11. [6/10.] St. Petersburg. Chem. Lab. d. Artillerie-Akad.)

JOST.

W. Ipatjew und N. Dowgelewitsch, *Katalytische Reaktionen bei hohen Temperaturen und Drucken. XXII. Zersetzung des Hexans und Hexamethylens; Isomerisation des Hexamethylens.* (Vgl. vorstehendes Ref.). Zur Unters. der Zers. bei gewöhnlichem Druck wurden Hexan und Hexamethylen durch ein erhitztes Eisenrohr, welches bisweilen einen Katalysator enthielt, geleitet. Aus den (i. O.) in einer Tabelle zusammengestellten Resultaten geht hervor, daß die Zers. bei 650 bis 700° erfolgt; Hexan zers. sich leichter als Hexamethylen; *Tonerde* trägt zu seiner Zers. beträchtlich bei. In den bei der Zers. auftretenden Gasen sind außer Grenzkohlenwasserstoffen Äthylen, Propylen und wahrscheinlich Isobutylen vorhanden. Die fl. Reaktionsprodd. enthalten, außer unzers. Ausgangsmaterial, wenig ungesättigte KW-stoffe. — Völlig anders verläuft die Zers. im App. für hohe Drucke; sie erfolgt bereits bei 500° und verläuft manchmal mit großer Schnelligkeit, sogar unter Explosion. Man führte die meisten Verss. mit *Hexamethylen* aus, da dieses sich bei hohen Drucken stabiler als Hexan erwies.

Bei den Verss. enthielt jedes der Rohre 40 g KW-stoff und 3 g Tonerde; bei 500—510° (110—120 Atm.) wurde etwa 4 Stunden erhitzt. Nach dem Erkalten herrschten noch 15 Atm. Druck; es waren ca. 3,5—4 l Gas entstanden. Ohne Tonerde zers. sich Hexamethylen unter sonst gleichen Bedingungen nicht. Aus 700 g Hexamethylen wurden 400 g fl. Zersetzungsprodukte gewonnen, die, in 10 Fraktionen zerlegt, von 45—310° siedeten. Alle Fraktionen entfärbten KMnO_4 und reagierten mit Nitriergemisch; letztere Rk. war um so energischer, je höher die Fraktion siedete. Äthylenkohlenwasserstoffe waren 5—10% vorhanden; nach ihrer Entfernung zerlegte man von neuem in Fraktionen. Die erste Fraktion zeigte: Kp. 45—65°, D_{20}° 0,7471, $n = 1,40752$; die letzte (elfte): Kp. 250—280°, D_{20}° 0,9363, $n = 1,52272$. Keine der Fraktionen entfärbte KMnO_4 ; mit Nitriergemisch erfolgte erst von der sechsten Fraktion ab Rk. (Ggw. von Benzolkohlenwasserstoffen). Auf Grund der Analysen, Rkk. etc. ist anzunehmen, daß die ersten 3 Fraktionen *Methylpentamethylen* enthalten. In den Fraktionen von der fünften an finden sich Benzolkohlenwasserstoffe. Die 6. Fraktion liefert eine Nitroverb. vom F. 160 bis 163°, die 7. eine solche vom F. 148—150°. — Die höheren Fraktionen enthalten wahrscheinlich neben Grenzkohlenwasserstoffen auch mehrkernige KW-stoffe.

Isomere Umwandlung des Hexamethylens in Methylpentamethylen. Unterwirft man die ersten 3 durch Erwärmen des Hexamethylens erhaltenen Frak-

tionen einer Destillation, so ergibt sich eine ziemlich bedeutende Fraktion 69—73°; D_{20}^0 0,7518; $n_D = 1,40943$, während Methylpentamethylen Kp. 71—73°; D_{20}^0 0,7498 und $n_D = 1,4101$ zeigt. — Der sechsgliedrige Polymethylenring ist demnach fähig, unter dem Einfluß eines Katalysators in den fünfgliedrigen überzugehen. — Den beim Erhitzen des Hexamethylens gleichzeitig auftretenden ungesättigten KW-stoff halten Vff. für eines der Hexylene. — Die Isomerisation des Hexamethylens zu Methylpentamethylen erfolgt nur unter hohem Druck; arbeitet man bei gewöhnlichem Druck und Temp. bis 760°, so ist in den Zersetzungsprod. Methylpentamethylen nicht nachzuweisen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2987—92. 11/11. [6/10.] Petersburg. Chem. Lab. d. Artillerie-Akad.) JOST.

J. v. Braun und H. Deutsch, Über das primäre 4-Hexenjodid. Für die Darst. des von V. BRAUN und SOBIECKI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1039; C. 1911. I. 1694) beschriebenen 1,4,5-Tribromhexans läßt sich vorteilhaft käufliches α -Picolin als Ausgangsmaterial verwenden. Man reduziert die zwischen 127 und 137° sd. Fraktion des käuflichen α -Picolins mit Na + A, benzoilyliert das rohe Reduktionsprod. u. setzt die Benzoylverb. in der früher beschriebenen Weise mit PBr_5 um. — 4-Hexenjodid, $CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 J$. Beim Eintragen von J in die Lsg., die man aus 1,4,5-Tribromhexan u. Mg in Ä. erhält. Fl. von schwachem Geruch, Kp.₈₃ 70—75°. — Quaternäres Jodid, $C_6H_{20}NJ = CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 J$. Aus dem Hexenjodid und alkoh. Trimethylamin. Krystallmasse, die an der Luft sofort zu einem gelben Öl zerfließt, schm. bei ca. 110°. Das quaternäre Jodid ist nicht identisch mit dem Jodmethylat, das MERLING (LIEBIGS Ann. 264. 310; C. 91. II. 704) aus dem bei der Aufspaltung des α -Pipicolins durch erschöpfende Methylierung entstehenden Amin, $C_6H_{11} \cdot N(CH_3)_2$ gewonnen hat. Diesem Amin, für das die beiden Formeln $(CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$ und $(CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_3$ in Betracht kamen, ist demnach die erste Formel zuzuschreiben. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3062—65. 11/11. [19/10.] Breslau. Chem. Inst. d. Univ.)

SCHMIDT.

A. Windaus und J. Adaml, Über Cholesterylamin. XIII. Mitteilung: Zur Kenntnis des Cholesterins. (12. Mitteilung: Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3770; C. 1909. II. 1631.) In der Annahme, daß die von GAUBERT (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 608; C. 1909. II. 1979) krystallographisch untersuchte „Verb. aus Cholesterin und Harnstoff“ sich als Cholesterylharnstoff erweisen und sich zum Cholesterylamin verseifen lassen würde, ist die Rk. zwischen Cholesterin u. Harnstoff chemisch untersucht und festgestellt worden, daß hierbei nicht Cholesterylharnstoff, sondern Cholesterylurethan entsteht, das bei der Verseifung in Cholesterin übergeht. — Das von DIELS u. ABDERHALDEN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 3101; C. 1904. II. 1534) beschriebene Cholestenonoxim läßt sich mit Na und A. reduzieren. Das Reduktionsprod. besitzt die Zus. des Cholesterylamins, ist aber ein Gemisch von schwer zu trennenden Stereoisomeren. — Ein einheitliches Cholesterylamin erhält man nach dem Verf. von LOEBISCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 5. 514; C. 72. 581) aus Cholesterylchlorid und alkoh. NH_3 unter Abänderung der von dem genannten Autor angegebenen Versuchsbedingungen.

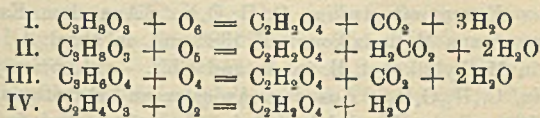
Cholesterylurethan, $C_{27}H_{45} \cdot O \cdot CO \cdot NH_2$. Aus Cholesterin u. Harnstoff bei 220°. Nadeln aus A., F. 212—213°; ll. in Bzl. und Chlf., weniger l. in A., fast unl. in PAe. u. W.; zeigt nicht die SALKOWSKISCHE Farbenrk.; bei der LIEBERMANNSCHE Probe tritt Grünfärbung nur bei Zusatz von ziemlich viel konz. H_2SO_4 rasch auf. Gibt bei der Verseifung mit alkoh. KOH Cholesterin. — *Cholesterylamin*, $C_{27}H_{45} \cdot NH_2$. Aus Cholesterylchlorid und alkoh. NH_3 in Ggw. von Ammoniumjodid bei 180°. Krystallwasser- oder krystallalkoholhaltige, cholesterinähnliche Plättchen aus Methylalkohol, F. 98°; unl. in W., sonst ll. Die SALKOWSKISCHE Probe ist negativ,

die LIEBERMANNsche Rk. gibt eine beständige Rotviolett-färbung. — $C_{37}H_{47}N \cdot HCl$. Nadeln aus A. + 20% ig. wss. HCl, sintert oberhalb 330° zusammen; unl. in W., PAe., Bzl., wl. in k. A. und Eg. — *Sulfat*. Nadeln, swl. in sd. A. — *PtCl₄-Salz*. Hellgelbes, unl. Pulver. — *Pikrat*, $C_{33}H_{50}O_7N_4$. Gelbe Prismen, schm. bei 274 bis 275° (Zers.); unl. in W. und PAe., wl. in k. A., ll. in Essigester und Aceton. — *Acetat*, $C_{27}H_{45} \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. Aus dem Aurin in Ä. mittels Acetanhydrid. Vierseitige Blättchen aus A., F. 243 — 244° ; ll. in Chlf., l. in h. Bzl., A. und Eg., wl. in Essigäther, unl. in Ä., PAe. und W. — *Benzoat*, $C_{27}H_{45} \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. Aus dem Amin in Pyridin mittels Benzoylchlorid. Prismen aus Essigäther, F. 236° , unl. in W., swl. in PAe. und Ä., wl. in sd. A., l. in Chlf. — Bei der Reduktion des Cholestonoxims mit Na und A. wird ein „Cholesterylammin“ (s. Einleitung) erhalten, das aus A. in Prismen krystallisiert und unscharf gegen 98° schm. — *Sulfat*. Säulen. — *Pikrat*, $C_{38}H_{60}O_7N_4$. Nadeln; zers. sich gegen 253° . — $C_{24}H_{38}N_2Cl_6Pt$. Hellgelbes, unl. Pulver, zers. sich bei 252° . — *Benzoylverb.*, $C_{24}H_{31}ON$. Nadeln aus A., F. 203° . — Das „Cholesterylammin“ aus Cholestonoxim ist nicht einheitlich. Behandelt man es in äth. Lsg. mit Essigsäureanhydrid, so erhält man drei Acetylamine, die sich durch fraktionierte Krystallisation trennen lassen. Der in Ä. unl. Anteil des Reaktionsprod. gibt beim Umkrystallisieren aus A. das oben beschriebene *Acetylcholesterylammin* vom F. 243 — 244° . Aus dem in Ä. l. Anteil der Acetylamine wird nach dem Abdunsten des Ä. durch Umkrystallisieren aus A. das β -*Acetylcholesterylammin*, $C_{20}H_{40}ON$, erhalten. Nadeln, F. 216 — 217° . — Wahrscheinlich leitet sich das oben beschriebene Benzoylderivat vom F. 203° von diesem β -Cholesterylammin ab. — Aus den Mutterlaugen der β -Verb. läßt sich das γ -*Acetylcholesterylammin*, $C_{20}H_{40}ON$, isolieren. Krystalle aus Methylalkohol, F. 190° . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3051—58. 11/11. [17/10.] Freiburg i. B. Med. Abteil. d. Univ.-Lab.)

SCHMIDT.

Wilhelm Traube, *Über die Autoxydation aliphatischer Amino- und Hydroxyverbindungen. II.* (I. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 763; C. 1910. I. 1826.) Zur Ergänzung der früheren Resultate teilt Vf. in vorliegender Arbeit nach der quantitativen Seite besser durchgearbeitete Verss. mit, bei denen die Versuchsanordnung gegenüber der damaligen etwas abgeändert ist, u. welche die Oxydation des Glycerins, der Glycerinsäure, Gluconsäure, Glykolsäure, Milchsäure u. des Glykokolls betreffen. An Stelle des früher verwendeten Kalihydrats wurde jetzt Bariumhydrat verwendet, was die Aufarbeitung des Reaktionsprod. sehr erleichterte. Die Oxydation verlief dabei insofern anders, als fast immer auch die B. bedeutender Mengen CO_2 festgestellt wurde.

Von 10 g *Glycerin* werden in 300 ccm h., 26% Baryt enthaltendem Barytwasser beim Sättigen mit Kupferhydrat u. Schütteln ($5\frac{1}{2}$ Stdn.) bei 70° in einer von CO_2 freien Sauerstoffatmosphäre 8,4 g oxydiert, u. zwar ca. 2 g unter B. von Oxalsäure und CO_2 nach Gleichung I., der Rest nach Gleichung II. unter B. von Oxalsäure



und Ameisensäure. Bei Anwendung von 48 g Baryt (wasserfrei) in 300 ccm h. W. und 7-stdg. Schütteln bei 67° wurden von 10 g *Glycerin* ca. 9,5 g oxydiert, davon 8,8 g nach Gleichung II., der Rest nach Gleichung I. — Von 10 g *Glycerinsäure* wurden bei Anwendung von 190 ccm h. Barytwasser (enthaltend 27 g wasserfreien Baryt), 4 g Kupferhydrat und 6—7-stdg. Schütteln bei 67° in O 4—5 g nach der Gleichung III. oxydiert. — Bei der Oxydation von *gluconsaurem Barium* in der-

selben Weise bei 65° wurden CO₂ und Oxalsäure nachgewiesen. — Bei der Oxydation von 6 g *Glykolsäure* in 190 ccm 26% ig. h. Barytwasser und 4 g Kupferhydrat beim Schütteln im O-Strom wurden 3,9 g nach Gleichung IV. oxydiert; als Oxydationsprodd. wurden außerdem nur Spuren von Ameisensäure, aber keine CO₂ nachgewiesen. — Bei der Oxydation der *Milchsäure* in analoger Weise bei 63° konnte nur CO₂ nachgewiesen werden. — Von 7,5 g *Glykokoll* wurden in 400 ccm, 18,8 g Baryt enthaltendem Barytwasser und 2 g Kupferhydrat beim Schütteln im O-Strom bei gewöhnlicher Temp. ca. 3 g oxydiert, und zwar 2,8 g unter B. von Oxalsäure, der Rest unter B. von CO₂. Bei 65° wurden 5 g oxydiert, 4,6 g unter B. von Oxalsäure allein, der Rest unter B. von CO₂. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3141–45. 11/11. [26/10.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) Busch.

Otto Diels und Paul Fritzsche, *Zur Kenntnis der Azodicarbonsäureester*. Der *Azodicarbonsäureester* zeigt gegen organische Basen ein eigenartiges Verhalten. Während Äthylamin und Piperidin in n. Rk. die entsprechenden Amide der Azodicarbonsäure liefern, geben Anilin und Dimethylanilin Additionsprodd. aus 1 Mol. Ester mit 1 Mol. Base, die nicht mehr dem Azo-, sondern dem Hydrazotypus entsprechen dürften. Im allgemeinen neigt der Azoester dazu, unter Wasserstoffaufnahme in den Hydrazoester überzugehen, und kann als mildes Oxydationsmittel, z. B. bei der Oxydation der zweiwertigen Phenole, verwendet werden. Bei dem Vers., den Azodicarbonsäuredimethylester nach der für den Äthylester ausgearbeiteten Vorschrift von CURTIUS u. HEIDENREICH (Journ. f. prakt. Ch. [2] 52. 476; C. 96. I. 204) aus Chlorkohlensäuremethylester und Hydrazin darzustellen, erhält man als Hauptprod. das *Chlorhydrat des Hydrazinmonocarbonsäuremethylesters*. Der aus dem salzsauren Salz gewonnene Ester gibt bei einer nochmaligen Umsetzung mit Chlorkohlensäuremethylester den *Hydrazodicarbonsäuredimethylester*, der auch aus dem Chlorhydrat des Monoesters entsprechend dem Schema:



entsteht. Aus dem Hydrazoester erhält man analog wie bei der entsprechenden Äthylverb. den Azomethylester.

Zur Darst. des *Azodicarbonsäurediäthylesters* wird die Vorschrift von CURTIUS und HEIDENREICH dahin geändert, daß zur Oxydation von 30 g Hydrazodicarbonsäurediäthylester an rauchender HNO₃ nicht $\frac{1}{10}$, sondern $\frac{1}{5}$ Volumen der zum Lösen des Hydrazoesters nötigen Menge konz. HNO₃ (D. 1,4) angewendet, und die Oxydation nach der Trennung der Fl. in zwei Schichten noch genau $1\frac{1}{2}$ Stdn. fortgesetzt wird. — *Azodicarbondipiperidid*, H₁₀C₈N₂·OC₂H₅:N₂·CO₂NC₂H₅. Aus dem Azoester in PAe. mittels Piperidin unter Kühlung. Gelbe Prismen aus Methylalkohol, F. 134–135° (Zers.), unl. in PAe., wl. in Methylalkohol, ll. in A. u. Ä. — *Additionsprod. des Esters mit Anilin*, C₁₃H₁₇O₄N₂. Aus dem Ester und Anilin. Blättchen u. Prismen aus Methylalkohol, F. 138°, unl. in absol. Ä., PAe. u. 50% ig. Essigsäure, zwl. in Methylalkohol, ll. in A. und Chlf. — *Additionsprod. des Esters mit Dimethylanilin*, C₁₄H₂₁O₄N₂. Aus dem Azoester und Dimethylanilin. Krystalle aus Bzl., F. 75–76°, unl. in W. und k. 50% ig. Essigsäure, zwl. in Bzl., sl. in A., Methylalkohol und Ä. — Beim Erwärmen von Hydrochinon mit dem Azoester auf dem Wasserbade entstehen Chinon u. Hydrazodicarbonsäurediäthylester. — *Hydrazincarbonsäuremethylester*, H₂N·NH·CO₂·CH₃. Das salzsaure Salz entsteht aus Chlorkohlensäuremethylester u. Hydrazinhydrat in Methylalkohol unter Eiskühlung. Man erhält den freien Ester durch Zerlegung des salzsauren Salzes mit gut gekühlter, wss. KOH und durch sofortiges Ausschütteln mit absol. Ä. Prismen aus

Ä. oder Bzl., F. 63°; Kp.₁₂ 108°; ll. in W., A. und Methylalkohol, wl. in absol. Ä. und Bzl., fast unl. in PAe.; läßt sich sublimieren; ist mit Wasserdampf flüchtig. — $C_6H_5O_2N_2 \cdot HCl$. Irisierende Blättchen aus absol. A., F. 160°; ll. in W. u. Methylalkohol, wl. in k., absol. A., unl. in Ä. und PAe. — *Benzalhydrazincarbon säuremethylester*, $C_6H_5 \cdot CH : N \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Aus dem Ester u. Benzaldehyd. Prismen aus W. oder verd. A., F. 146°, ll. in absol. A., wl. in h. W. und verd. A., unl. in k. W. — *Semicarbazidmonocarbon säuremethylester*, $H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Aus dem salzsaurem Salz des Esters mittels Kaliumcyanat in W. Krystalle aus absol. A., F. 169—170°; ll. in W. u. Methylalkohol, wl. in sd. absol. A., unl. in k. absol. A. und Ä. — *Hydrazodicarbon säuredimethylester*, $CH_3 \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot CH_3$. Aus Hydrazincarbon säuremethylester und Chlorkohlensäuremethylester in absol. Ä. oder aus dem salzsauren Hydrazincarbon säuremethylester u. w., wss. KOH. Prismen aus absol. Ä. oder absol. A., F. 131°; sl. in W. u. A., swl. in Ä., unl. in PAe. — *Azodicarbon säuredimethylester*, $CH_3 \cdot O \cdot CO \cdot N : N \cdot CO \cdot O \cdot CH_3$. Aus dem Hydrazodicarbon säuredimethylester in konz. HNO_3 (D. 1,4) mittels rauchender HNO_3 unter Eiskühlung. Leicht bewegliches Öl, Kp.₂₅ 96°; riecht stechend; bildet mit konz. Alkalien gelbe Salze; gibt mit Piperidin das oben beschriebene Azodicarbon säuredipiperidid. — *Additionsprod. des Azodicarbon säurediäthylesters mit Hydrazincarbon säuremethylester*, $C_8H_{16}O_8N_4$. Aus den Komponenten in Bzl. auf dem Wasserbade. Aromatisch riechendes, unbeständiges, dickflüssiges Öl; zers. sich beim Stehen oder bei der Einw. von KOH unter B. von Hydrazodicarbon säurediäthylester. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3018—27. 11/11. [14/10.] Berlin. Chem. Inst. der Univ.

SCHMIDT.

Emil Abderhalden und Heinrich Geddert, *Darstellung optisch-aktiver Polypeptide aus Racemkörpern*. Im allgemeinen werden die unnatürlichen Dipeptide (Dipeptide, deren Aminosäuren nicht den in der Natur vorkommenden entsprechen) durch Preßsäfte aus Zellen von höheren Organismen u. auch von Hefe nicht gespalten. Der Befund H. FISCHERS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1693; C. 1910. II. 465), daß d-Leucyl-l-tryptophan durch Hefe- u. Leberpreßsaft gespalten wird, schien daher noch der Nachprüfung zu bedürfen. Vf. haben versucht, die ganze Frage direkt zu entscheiden, in dem sie auf die verschiedenen Formen des *Leucyl-tryptophans* Preßsäfte einwirken ließen. l-Leucyl-l-tryptophan wurde rasch vollständig gespalten. d-Leucyl-l-tryptophan wurde um so weniger gespalten, je größer lsein Drehungsvermögen war. Das optisch reinste Präparat zeigte überhaupt keine Spaltung. dl-Leucyl-l-tryptophan wurde asymmetrisch gespalten. l-Leucin, l-Tryptophan u. d-Leucyl-l-tryptophan blieben übrig. Unter den bis jetzt angewandten Bedingungen wird also nur l-Leucyl-l-tryptophan von Zellfermenten (Hefezellen, Leber- u. Nierenzellen) gespalten.

Die *asymmetrische Spaltung von racemischen Polypeptiden mit Preßsäften* eröffnet nun die Möglichkeit, aus Racemkörpern optisch einheitliche Verbb. zu gewinnen. Zwar erhält man so nicht die aus den in der Natur vorkommenden Aminosäuren zusammengesetzten Verbb.; doch kann man von den so erhaltenen unnatürlichen Polypeptiden Rückschlüsse auf das Drehungsvermögen der natürlichen Polypeptide ziehen. Vf. stellten durch Einw. von Hefepreßsaft auf die entsprechenden Racemkörper *d-Leucylglycin* und *Glycyl-d-leucin* dar. Beide Dipeptide zeigten ein höheres Drehungsvermögen, als nach dem in der Literatur angegebenen Drehungsvermögen ihrer optischen Antipoden zu erwarten war. Es war für d-Leucylglycin $\alpha_D^{20} = -88,15^\circ$ (0,6340 g Substanz in W. zu 6,3235 g Gesamtgewicht gel.) u. für Glycyl-d-leucin $\alpha_D^{20} = +37,62^\circ$ (0,7082 g Substanz in W. zu 16,8201 g Gesamtgewicht gel.). — Als höchstes bisher von ihnen beobachtetes *Drehungsvermögen von l-Tryptophan* fanden Vf. $+33,5^\circ$ in 0,5% ig. wss. Lsg. — Bei Darst. von dl-Leucyl-l-tryptophan durch Aminierung des in üblicher

Weise durch Kupplung von l-Tryptophan mit rac. Bromisocapronylechlorid erhaltenen Bromisocapronyl-l-tryptophans konnten Vff. die von ABDERHALDEN und KEMPE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2737; C. 1907. II. 463) gemachten Beobachtungen bestätigen. Das aminierte Prod. zeigte keine deutliche Krystallstruktur. (Ztschr. f. physiol. Ch. 74. 394—408. 2/10. [14/8.] Berlin. Physiol. Inst. d. tierärztl. Hochschule.) KEMPE.

A. v. Lebedew, *Über Hexosephosphorsäureester. II. Mitteilung.* (Vgl. S. 889 und 976.) Vff. setzte die Unters. der von ihm früher beschriebenen Phenyl- und p-Bromphenylhydrazone des *Hexosephosphorsäureesters* fort und konnte konstatieren, daß sie auf 1 Mol. Hexose 2 Mol. Phosphorsäure enthalten, was der von YOUNG provisorisch angegebenen Formel des Esters $C_6H_{10}O_4(RPO_4)_2$ entspricht. Zur Reindarst. des p-Bromphenylhydrazons des Hexosephosphorsäureesters wurde die methylalkoh. Lsg. desselben im Vakuum bei 25—30° eingengt, der gebildete krystallinische Nd. abgesaugt, über P_2O_5 im Vakuum getrocknet (bezgl. der Apparatur vgl. Original). F. 131° unter Zers. Zus. $C_{24}H_{33}O_{11}N_6Br_3P_2$, es ist demnach eine salzartige Verb. des p-Bromphenylhydrazins mit p-Bromphenylhydrazon des Hexosebiphosphats: $(C_6H_4BrN_2H_3 \cdot H_2PO_4)_2 \cdot C_6H_5(OH)_3CH : N \cdot NHC_6H_4Br$. — Zur Reindarst. des Natriumsalzes des Hexosephosphorsäureosazons wurden 4 g aus 85%ig. A. umkrystallisiertes Osazon in W. aufgeschlemmt, NaOH bis zum Auflösen zugefügt u. die Lsg. mit A. versetzt, der Nd. in W. gel. mit A. krystallinisch gefällt. Zus. $C_{18}H_{21}N_4O_7PN_2$, entsprechend der Formel $Na_2PO_4C_4H_5(OH)_5C(NNHC_6H_5)CHNNHC_6H_5$.

Das aus dem Na-Salz dargestellte Bleisalz ist amorph. — Es ist höchstwahrscheinlich, daß der bei der Gärung der Saccharose und des Dioxyacetons sich bildende Zuckerester ein Acrosebiphosphat ist, das möglicherweise 1 Mol. Phosphorsäure gebunden an das der Carbonylgruppe benachbarte C-Atom enthält. (Biochem. Ztschr. 36. 248—60. 6/10. [7/8.] Paris. Biochem. Lab. des Inst. PASTEUR.) RONA.

Gustav Knöpfer, *Gegenseitige Umsetzungen von Azinen und Semicarbazonen.* (Vgl. Monatshefte f. Chemie 31. 87; C. 1910. II. 150.) Entsprechend dem früheren Befund, daß der Azinrest leicht durch den Phenylhydrazinrest und dieser wieder durch den Semicarbazidrest verdrängbar ist, wurde festgestellt, daß der Azinrest sich auch durch den Semicarbazidrest verdrängen läßt. Alle untersuchten *Azine* konnten in *Semicarbazone* umgewandelt werden und die Rk. war in der Mehrzahl der Fälle nicht umkehrbar. Diese größere Bindungsfestigkeit der Semicarbazidgruppe machte sich auch in der Bevorzugung der B. der Semicarbazone geltend, als die Aldehyde oder Ketone auf ein molekulares Gemenge von Semicarbazid u. Hydrazin (wss. Lsg. von je 1 Mol. Hydrazinsulfat, Soda, salzsaurem Semicarbazid u. Kaliumacetat; „Basengemenge“ in untenstehender Tabelle) einwirkten; es bildeten sich ausnahmslos die Semicarbazone, in vereinzelten Fällen daneben auch Azine. — Die Verdrängung der Azingruppe durch den Semicarbazidrest wurde in der Regel in der Weise ausgeführt, daß das Azin in verd. A. mit einem Gemenge von salzsaurem Semicarbazid u. Kaliumacetat behandelt u. das Reaktionsprod. mit W. gefällt wurde. Bei der Umkehrung der Rk. wurde das Semicarbazon in verd. A. auf das Gemenge von Hydrazinsulfat und Soda einwirken gelassen und das Reaktionsprod. dann in W. gegossen.

Ketazin des Äthylphenylketons, $C_{18}H_{20}O_3$, aus dem Keton mit wss. Hydrazinsulfat und Soda; gelbe Nadeln, F. 79—80°, l. in A. — *Semicarbazon*, $C_{10}H_{13}ON_3$, weiße Krystalle, F. 179—180°, ll. in A. — *Dibenzalacetone* gibt weder in wss. noch in alkoh., leicht aber in essigsaurer Lsg. das *Semicarbazon*, $C_{18}H_{17}ON_3$; weiße Nadeln, F. 187—190°, l. in A. Ein Azin konnte nicht erhalten werden. — α -Di-

chloraceton liefert in wss.-alkoh. Lsg. mit salzsaurem Semicarbazid das *Semicarbazon*, $C_4H_7ON_3Cl_2 = Cl_2HC \cdot C(CH_3) : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ (F. 163°, l. in Alkalien u. K-Acetat), das sich beim Kochen mit W. oder verd. A. leicht zers. unter B. von *Methylglyoxaldisemicarbazon* (*Brenztraubensäurealdehyddisemicarbazon*), $C_5H_{10}O_2N_6 = CH_3 \cdot C : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2 \cdot CH : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$, Dichloraceton und HCl. Methylglyoxaldisemicarbazon ist ein nicht deutlich kristallisierbares, weißes Pulver, F. 254°, fast unl. in W. und den üblichen Mitteln, l. in h. KOH. Gibt beim Kochen mit einer Lsg. von Phenylhydrazin in A. und Essigsäure *Methylglyoxalphenylosazon*, F. 148°, das auch aus Dichloracetonsemicarbazon mit Phenylhydrazin in A. entsteht. Umgekehrt liefert das Osazon mit salzsaurem Semicarbazid und Kaliumacetat in wss. A. das Disemicarbazon. — Ein Azin des α -Dichloracetons konnte nicht erhalten werden.

| | Semicarbazon \longleftrightarrow Azin | | Aldehyd oder Keton und Basengemenge |
|--------------------------------------|---|-------------------|--|
| | \longleftarrow | \longrightarrow | |
| Benzaldehyd | + (in A.) | — (in A.) | Semicarbazon |
| Salicylaldehyd | + " " | + " " | " " |
| p-Oxybenzaldehyd | + " " | + " " | " " |
| Vanillin | + " " | — " " | " " |
| Anisaldehyd | + " " | — " " | " " |
| Cuminol | + " " | — " " | " " |
| Piperonal | + " " | — " " | " " |
| Furfurol | + " " | — " " | " " |
| o-Nitrobenzaldehyd | + " " | — " " | " " |
| m-Nitrobenzaldehyd | + " " | — " " | " " |
| p-Nitrobenzaldehyd | + (in Eg.) | + (in Eg.) | Semicarbazon + Azin |
| Zimtaldehyd | + (in A.) | — (in A.) | Semicarbazon |
| p-Dimethylaminobenzaldehyd | + (in Eg.) | + " " | Semicarbazon + Azin |
| Resorcyaldehyd | + (in A.) | + " " | Semicarbazon |
| Protocatechualdehyd | + " " | + " " | " " |
| Acetophenon | + " " | — " " | " " |
| Benzalaceton | + " " | — " " | " " |
| Äthylphenylketon | + (in Eg.) | — " " | " " |
| Aceton | + (in A.) | + " " | " " |

Chloralhydrat reagiert mit Semicarbazid und Hydrazinhydrat unter B. von Additionsprodd., die dem Aldehydammoniak analog zusammengesetzt sind. *Chloralsemicarbazid*, $CCl_3 \cdot CH(OH) \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$, farblose Krystalle, zers. sich bei 90° unter Gelbfärbung; wl. in k., ll. in h. W. und A. Zerfällt beim Kochen mit W. in HCl und *Semicarbazonglyoxylsäure*, $CO_2H \cdot CH : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$; weiß, F. 235 bis 238°, wl. in W. — *Chloralhydratid*, $C_2H_5ON_2Cl_3 = CCl_3 \cdot CH(OH) \cdot NH \cdot NH_2$, aus Chloralhydrat in W. mit Hydrazinhydrat; weiße Krystalle, F. 85° unter Zers. und B. einer amorphen, rotbraunen M., die auch beim Aufbewahren oder Erhitzen mit SS. unter Abspaltung von HCl entsteht. Das Hydrazid ist wl. in k., ll. in w. W. und A.; die wss. Lsg. reagiert neutral und scheidet mit $AgNO_3$ nach einiger Zeit metallisches Ag ab. — Chloralhydratid gibt in W. mit Semicarbazid und Kaliumacetat Chloralsemicarbazid, das sich mit Hydrazinsulfat und Kaliumacetat nicht wieder umsetzt, wohl aber mit freiem Hydrazinhydrat in W. oder A. unter B. des Hydrazids oder Zers. unter B. von Chlf. Mit dem „Basengemenge“ gibt Chloralhydrat Chloralsemicarbazid. (Monatshefte f. Chemie 32. 753—72. 18/10. [16/6.*] Brönn. Chem. Lab. d. Deutschen Landes-Oberrealschule.) HÖHN.

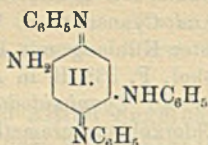
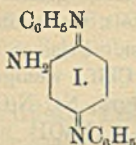
N. Pappadà, Über die Koagulation des Ferrocyanpuffers. Kolloide Lösungen von Ferrocyanpuffer (braunrot gefärbt) erhält man durch Fällung von $CuSO_4$ oder

des Dimethylcyanamids (WALLACH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 1872; C. 99. II. 306) bietet keine Schwierigkeiten.

Diäthylester der Cyanimidodicarbonsäure, $\text{NC}\cdot\text{N}(\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (BÄSSLER, Journ. f. prakt. Ch. [2] 16. 134; C. 77. 659). Aus Cyanamid in W. mittels Chlorkohlensäureäthylester und 30%ig. NaOH unter Kühlung mit Eiswasser. Prismen von brennendem Geschmack aus Methylalkohol, F. 33°; ll. in A., Ä., Chlf., weniger l. in CS_2 , fast unl. in W. — *Dimethylester der Cyanimidodicarbonsäure*, $\text{NC}\cdot\text{N}(\text{CO}_2\cdot\text{CH}_3)_2$. Aus Cyanamid in W. mittels Chlorkohlensäuremethylester u. NaOH unter Kühlung durch Eis und Kochsalz. Oktaedrische Krystalle aus A., F. 96—97°; sl. in Chlf., weniger l. in Bzl. und Eg., in der Wärme ll. in A. und Methylalkohol; wl. in Ä., fast unl. in W. Wird beim Erwärmen mit W. unter Entw. von CO_2 zers. — *Carboxyäthylisocyanat*, $\text{OC}\cdot\text{N}\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$. Beim Erhitzen des oben beschriebenen Diäthylesters mit P_2O_5 im Vakuum auf 120°. Kp.₇₈₁ 115—116°. — *Carboxymethylisocyanat*, $\text{OC}\cdot\text{N}\cdot\text{CO}_2\cdot\text{CH}_3$. Aus dem Dimethylester und P_2O_5 im Vakuum bei 120—150°. Fl., Kp. 97—98°; besitzt einen weit aggressiveren Geruch als die entsprechende Äthylverb.; ist gegen Luftfeuchtigkeit empfindlicher als diese. Geht bei längerem Aufbewahren in eine weiße, krystallinische M., wahrscheinlich ein Polymerisationsprod., über. — *Phenylallophansäuremethylester*, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}_2\cdot\text{CH}_3$. Aus dem zuletzt beschriebenen Methylester und Anilin in Ä. unter Eiskühlung. Nadeln aus A., F. 143—144°, ll. in A., wl. in Ä. — *Ammoniumsalz*, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_3 = \text{NC}\cdot\text{N}(\text{NH}_4)\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$. Aus dem Cyanimidodicarbonsäurediäthylester und NH_3 (D. 0,91) unter Eiskühlung. Oktaedrische Krystalle, F. 107 bis 108°; ll. in W., A. und Aceton, unl. in Ä. — Beim Kochen des Cyanimidodicarbonsäurediäthylesters mit verd. HCl entsteht der *Allophansäureäthylester* (F. 192°). — *Dicarboxäthylharnstoff*, $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{CO}\cdot\text{N}(\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Aus Cyanimidodicarbonsäurediäthylester und konz. HCl. Prismen von schwach süßem Geschmack aus Methylalkohol, F. 86—87°; zl. in A. und W.; zers. sich beim Erhitzen mit W. — *Dicarboxymethylharnstoff*, $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{CO}\cdot\text{N}(\text{CO}_2\cdot\text{CH}_3)_2$. Aus Cyanimidodicarbonsäuredimethylester u. konz. HCl. Nadeln aus Methylalkohol, F. 137—138° (Zers.), meist zwl.; zers. sich beim Erhitzen mit W. — Bei der Umsetzung von 5 g Cyanamid in 10 ccm W. mit 15 g Dimethylsulfat u. 12,5 ccm 30%ig. NaOH unter Eiskühlung werden *Dimethylcyanamid* und *Isotrimethylmelamin* erhalten. — *Dimethylcyanamid*, $\text{NC}\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2$. Aus 20 g Cyanamid in 24 ccm W. mittels 120 g Dimethylsulfat und 100 ccm 30%ig. NaOH unter Eiskühlung. Öl von widerwärtigem Fäulnisgeruch, Kp.₁₄ 52°, l. in W., A. u. Aceton. — *as-Dimethylharnstoff*, $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{CO}\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2$. Aus Dimethylcyanamid und 50%ig. H_2SO_4 . Prismen aus Methylalkohol, F. 181—182°; ll. in k. W.; wl. in k. A., fast unl. in Ä., schmeckt süß. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3158—65. 11/11. [26/10.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

Rikō Majima und Yoshihiko Aoki, *Zur Kenntnis der Oxydation von Anilin*. III. (II. vgl. MAJIMA, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 229; C. 1911. I. 641.) Bei der Nachprüfung der BÖRNSTEINSchen Verss. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 1268; C. 1901. I. 1292) der *Oxydation von Anilin mit Bleisuperoxyd* ergab sich, daß dem entstehenden Prod. nicht die von BÖRNSTEIN angenommene Zus. $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_3$ eines *Aminodiphenylchinondiimins* (I.) zukommt, sondern daß die in bezug auf Farbe, Schmelzpunkt, Löslichkeit usw. mit der BÖRNSTEINSchen Base übereinstimmende Verb. die Molekularformel $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_4$ hat. Auch nach den BÖRNSTEINSchen Daten berechnet sich das Mol.-Gew. $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_4$. Die Base bildet zwei Reihen von Salzen. Beim Erhitzen mit Anilin geht sie leicht in Azophenin über. Von den hiernach möglichen Strukturformeln ziehen die Vff. vor allem die Formel II. eines *1,5-Aminoanilinochinondianils* in Betracht, welche auch die Nichtüberführbarkeit der Base in Dianilinochinonmonoanil beim Kochen mit verd. alkoh. HCl erklärt.

1,5-Aminoanilinochinondianil (II.); aus Anilin in Eg. mit W. und PbO_2 bei 0° unter heftigem Umrühren; harte, derbe, zu Rosetten vereinigte Prismen (aus h. Bzl. + h. Methylalkohol; F. 167° (korr.); gibt bei der Reduktion die Leukoverb. von ähnlichen Eigenschaften wie die BÖRNSTEINSche; beim Kochen mit Eg. und Anilin Azophenin; mit verd. SS. schmutzige farbige Salze ohne Verschmierung,



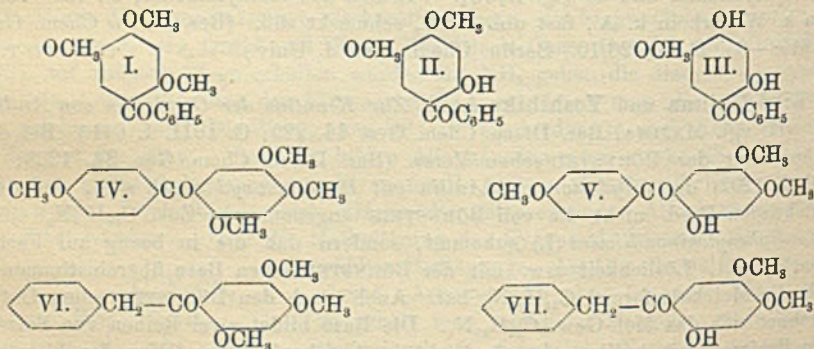
die mit NH_3 sofort die Base regenerieren. — Monochlorhydrat, $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_4 \cdot \text{HCl}$; in äth. Lsg. mit $\frac{0.9}{1}$ -n. HCl-Lsg.; schwarzer, im durchscheinenden Licht schmutziggelber Nd. — Bichlorhydrat, $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_4 \cdot 2\text{HCl} + 3\text{H}_2\text{O}$; in äth. Lsg. mit $\frac{1}{1}$ -n. HCl; stahlfarbiger Nd., welcher purpurnes Licht durchläßt; leichter l. in W. u. A. als das Monosalz; geht bei erhöhter Temp. in das Monosalz über; färbt sich mit NH_3 sofort rot unter B. der freien Base. — Acetylverb., $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{ON}_4$; bläulichrote Prismen (aus A.); F. 212°; ll. in Bzl. und Chlf., unl. in PAe. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3080–84. 11/11. [24/10.] Chem. Univ.-Lab. Tokyo u. Sendai, Japan.)

BLOCH.

A. Smits und Maarse, *Über das System Wasser-Phenol*. Vf. bestimmten das Schmelzdiagramm (vgl. graphische Darst. im Original). Außer einem Entmischungsgebiet existiert ein *Phenolhydrat*, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. F. desselben (nach dem Schmelzdiagramm) 17°. Eutektikum [Phenol + Hydrat] bei 15,8°; [Eis + Phenol] (metastabil) bei $-1,2^\circ$; [Eis + Hydrat] bei -1° . Dreiphasengleichgewicht der beiden fl. Phasen mit festem Phenol (metastabil) bei $1,7^\circ$, mit Phenolhydrat bei $12,2^\circ$. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 20. 100–4. 12/7. [24/6.*] Amsterdam. Anorgan.-chem. Lab. d. Univ.)

GROSCHUFF.

G. Bargellini und Ermanno Martegiani, *Über einige Derivate des Oxyhydrochinons*. VI. Mitteilung. (Vgl. S. 1530.) Bei der Kondensation von Benzoylchlorid mit dem Trimethyläther des Oxyhydrochinons in Ggw. von sublimiertem AlCl_3 entsteht ein *Trimethyläther* (Formel I.) u. gleichzeitig ein *Dimethyläther des Trioxybenzophenons* (Formel II.), aus denen durch Verseifung mit HBr, D. 1,47, in essigsaurer Lsg. nach STOERMER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 321; C. 1903. I. 821) der entsprechende *Monomethyläther* (III.) erhalten wurde. Diesen Verb. kommen folgende Formeln zu:



Denn jedesmal, wenn in einen Benzolring, der 3 Hydroxyle oder 3 Methoxyle in 1,2,4-Stellung enthält, eine Seitenkette eintritt, nimmt diese die 5-Stellung ein. Für den Dimethyläther ist aus Analogiegründen mit ähnlichen Rkk. die Formel II.

anzunehmen, wie sich die Formel III. für den Monomethyläther auf Grund der STOERMERSchen Unterss. ergibt. Bei der Kondensation der Trimethyläther des Oxyhydrochinons mit Anisylchlorid entsteht ein *Tetramethoxybenzophenon* (Formel IV.) u. gleichzeitig ein *Oxytrimethoxybenzophenon* (Formel V.), während mit dem Chlorid der Phenylessigsäure ein *Tri-* und ein *Dimethyläther* des *2,4,5-Trioxydesoxybenzoin*s (Formel VI. und VII.) erhalten wurden.

Experimenteller Teil. Bei Einw. von 11 g sublimiertem AlCl_3 auf eine Lsg. von 11 g $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ in 50 ccm CS_2 auf vorsichtigen Zusatz einer Lsg. von 11 g Oxyhydrochinontrimethyläther in 50 ccm CS_2 erhält man a) *2,4,5-Trimethoxybenzophenon*, $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_4$ (Formel I.), Ausbeute 7 g. Gelbliche Nadelchen (aus sd. W.), F. 97°, ll. in A., Bzl., Aceton, l. in konz. H_2SO_4 mit Gelbfärbung. *Phenylhydrason*, $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{N}_2$, weiße Schuppen (aus sd. A.), F. 178—179°, unl. in W., l. in Bzl. und Aceton. b) *2-Oxy-4,5-dimethoxybenzophenon*, $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_4$ (Formel II.), grünlichgelbe Krystalle (aus w. A. durch W.), F. 106—107°, ll. in A., Bzl., Chlf., sd. W. Entsteht auch aus dem entsprechenden Trimethyläther beim mehrstdg. Erhitzen seiner CS_2 -Lsg. mit der gleichen Menge von sublimiertem AlCl_3 , wie umgekehrt der Dimethyläther durch Erhitzen mit CH_3J und KOH oder besser mit Dimethylsulfat in Natriummethylatlg. in den Trimethyläther übergeht. *Acetylprod. des Dimethyläthers*, $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_5$, gelbliche Nadelchen (aus verd. A.), F. 108—110°, ll. in A., sl. in Bzl., Chlf., Aceton, wl. in sd. W. — *2,4-Dioxy-5-methoxybenzophenon*, $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_4$ (Formel III.). B. aus 5 g Trimethoxybenzophenon oder auch aus *2-Oxy-4,5-dimethoxybenzophenon* in 25 ccm Eg. durch 40 ccm HBr, D. 1,47. Gelbe Nadelchen (aus A.), F. 183—185°, swl. in sd. W., ll. in A. und Essigsäure, l. in Aceton und Bzl., wl. in Chlf.

Bei der Rk. zwischen 10 g Oxyhydrochinontrimethyläther, 11 g Anisoylchlorid und 10 g sublimiertem AlCl_3 wurden erhalten a) *2,4,5,4'-Tetramethoxybenzophenon*, $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_5$ (Formel IV.), gelbliches Krystallpulver (aus sd. A.), F. 122—124°, ll. in Bzl., Chlf., Aceton; *Phenylhydrason*, $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{N}_2$, Krystallpulver (aus sd. A.), F. 173 bis 174°, unl. in W., ll. in A., Bzl., Chlf. und Aceton. b) *4,5,4'-Trimethoxy-2-oxybenzophenon*, $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_5$ (Formel V.), gelbe Nadelchen (aus ganz verd. A.), F. 127 bis 128°, ll. in A., Bzl., Chlf. und Aceton.

Bei der Kondensation von 6 g Oxyhydrochinontrimethyläther, 6 g Phenylessigsäurechlorid und 8 g sublimiertem AlCl_3 wurden erhalten a) *2,4,5-Trioxidesoxybenzoin*, $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_4$ (Formel VI.), weiße Blätter (aus verd. A.), F. 76—77°, sl. in Chlf., Bzl., Aceton, weniger l. in A., l. in sd. W.; *Phenylhydrason*, $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{N}_2$, gelbliches Krystallpulver (aus verd. A.), F. 142—143°, unl. in W., ll. in A., Bzl., Chlf., Aceton. b) *4,5-Dimethoxy-2-oxydesoxybenzoin*, $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_4$ (Formel VII.), weiße Blättchen (aus verd. A.), F. 94°, wl. in sd. W., ll. in A., Ä., Chlf., Bzl., in w. PAe. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 20. II. 183—90. 20/8. Rom. Chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

M. Padoa und L. Santi, *Einfluß der Auxochrome auf die Phototropie*. (Vgl. S. 282.) Vff. haben den Einfluß festzustellen gesucht, welchen die Einführung auxochromer Gruppen in phototrope Substanzen auf die Phototropie ausübt. Bereits früher hatte sich ergeben, daß die Hydrazone von Aldehyden, welche Auxochrome enthalten, im allgemeinen eine intensivere Phototropie zeigen als Aldehyde ohne solche Gruppen. Bei der weiteren Unters. von *Anishydrazonen* ergaben sich bis jetzt noch keine bestimmten Regelmäßigkeiten.

Experimenteller Teil. *Darst. von Anishydrazin*. Besser als nach ALTSCHUL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 25. 1842) aus fein gepulvertem Anisidin (20 g) in einem Gemisch von 150 ccm W. und 40 ccm rauchender HCl durch vorsichtigen Zusatz von einer Lsg. von 11,5 g NaNO_2 in 80 ccm W. und 80 g Zinnchlorür in 80 ccm rauchender HCl. Farblose, hexagonale Täfelchen (aus Ä.), F. 66°, ziemlich un-

beständig. — Die im folgenden beschriebenen *Anishydrazone* wurden aus Anishydrazin in W. unter Zusatz der nötigen Menge Essigsäure und dem betreffenden Aldehyd, bezw. seiner alkoh. Lsg. gewonnen. Dargestellt wurden *Anishydrazone* von a) *Benzaldehyd*, $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{NHN} : \text{CHC}_6\text{H}_5$, gelbe Nadelchen (aus A.), F. 123°; phototrop; nimmt an der Sonne in 3—4 Minuten eine Rosafärbung an, die bei 105—110° verschwindet. b) *Anisaldehyd*, $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{NHN} : \text{CHC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$, gelbe Schuppen (aus A.), F. 126°, ohne Phototropie. c) *Zimtaldehyd*, $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{NHN} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CHC}_6\text{H}_5$, gelbe, dicke Nadeln (aus A.), F. 126,5°, phototrop; färbt sich an der Sonne in 2—3 Minuten braun. Der Entfärbungspunkt liegt bei etwa 70°. Entfärbt sich im Dunkeln ziemlich rasch, aber nicht vollständig. d) *Cuminol*, $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{NHN} : \text{CHC}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$. Lange, hellgelbe Nadeln, F. 99°, weniger beständig als die bisher beschriebenen Hydrazone; phototrop. Färbt sich an der Sonne in 2—3 Minuten schwach rosa, wird aber im Dunkeln schnell entfärbt. e) *Piperonal*, $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{NHN} : \text{CHC}_6\text{H}_3(\text{O}_2)\text{CH}_2$. Grünlichgelbe, phototrope Nadeln (aus A.), F. 134—135°. Bräunt sich an der Sonne in 2—3 Minuten. Der Entfärbungspunkt liegt bei etwa 110°. Im Dunkeln entfärbt es sich nur sehr langsam. — f) *p-Tolylaldehyd*, $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{NHN} : \text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$. Gelbe Schuppen (aus A.), ohne Phototropie. F. 131°. — g) *Vanillin*, $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{NHN} : \text{CHC}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{OCH}_3)$. Gelbliche Prismen (aus A.), ziemlich unbeständig, F. 125—126°, phototrop. Nimmt an der Sonne in 2—3 Minuten eine Rosafärbung an, die bei 90—100° verschwindet. h) *Salicylaldehyd*, $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{NHN} : \text{CHC}_6\text{H}_4(\text{OH})$. Gelbgrüne Nadeln (aus A.), ohne Phototropie, F. 132°. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 20. II. 196—200. 20/S. Bologna. Allgem. chem. Univ.-Lab.)

ROTH-Cöthen.

L. Santi, *Die Phototropie in den Hydrazonen des Furfurols*. (Vgl. vorst. Ref.) Auch in der Furanreihe tritt Phototropie auf, ein weiterer Beweis für die Analogien zwischen Benzol- und Furanderivaten. Allerdings ist in den Hydrazonen des Furfurols die Phototropie beträchtlich geringer als in den entsprechenden Hydrazonen des Benzaldehyds. Die von PADOA und GRAZIANI aufgestellte Regel über das Verhalten der o-Verbb. im Vergleich zu den m- und p-Derivaten hinsichtlich der Phototropie wurde bestätigt. Dargestellt wurden von Furfurol a) das *Phenylhydraxon*, $\text{C}_4\text{H}_5\text{OCH} : \text{NNHC}_6\text{H}_5$. B. nach MINUNNI (Gazz. chim. ital. 27. II. 232), gelbliche Blättchen (aus A.), ohne Phototropie, F. 96°. b) *α-Naphthylhydraxon*, $\text{C}_4\text{H}_5\text{OCH} : \text{NNHC}_{10}\text{H}_7$. B. aus dem Hydrazin in verd. Essigsäure durch Furfurol. Gelbe Prismen (aus A. durch Lg.), F. 110,5°, ohne Phototropie; sich rasch bräunend; ll. in A., Ä., Bzl., Chlf. und Eg., fast unl. in Lg. c) *β-Naphthylhydraxon*, $\text{C}_4\text{H}_5\text{OCH} : \text{N} \cdot \text{NHC}_{10}\text{H}_7$. B. aus Hydrazinchlorhydrat in W. durch Natriumacetat und Furfurol. Hellgelbe Nadelchen, F. 137°, sl. in den meisten organischen Solvenzien; schwach phototropisch; nimmt an der Sonne nach mehreren Minuten eine Rosafärbung an. Der Entfärbungspunkt liegt bei 120°. d) *p-Tolylhydraxon*, $\text{C}_4\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$. B. wie c, gelbes Krystallpulver (aus A.), F. 100°, schwach phototropisch; nimmt an der Sonne nach mehreren Minuten eine Rosafärbung an; entfärbt sich zwischen 70 und 75°; wird an der Luft leicht braun. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 20. II. 228—30. Bologna. Allgem. chem. Univ.-Lab.)

ROTH-Cöthen.

S. Gabriel, *Notiz über das α-Aminoisobutyrophenon*, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Die genannte Base stellt, wie der Vf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 57; C. 1911. I. 468) angegeben hat, eine in der Wärme dickfl. M. dar, die nach einigen Wochen in ein krystallinisches Prod. übergeht. Letzteres hat sich als ein *Kondensationsprod. des Aminoisobutyrophenons* von der Zus. $\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{O}_2\text{N}_3$ erwiesen. Schief abgeschnittene Nadeln, bezw. rhomboederähnliche Krystalle aus PAe., F. 105—106°. Gibt beim Kochen mit W. eine stark alkal. reagierende Lsg., offenbar infolge Rück-

bildung des Aminoketons. Die alkal. Rk. der wss. Lsg. verschwindet bei längerem Stehen. Gibt mit w. 20%ig. HCl das salzsaure Salz des Aminoisobutyrophenons, mit PtCl₄ das *Chloroplatinat des Aminoisobutyrophenons*, C₂₀H₂₈O₂N₂PtCl₄, oktaedrische Krystalle, F. 205–206°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3091–92. 11/11. [24/10.] Berlin. Univ.-Lab.) SCHMIDT.

Otto Morgenstern, *Über Verbindungen der 3,5-Dinitro-p-oxybenzoesäure mit Kohlenwasserstoffen*. II. Mitteilung. (Vgl. Monatshefte f. Chemie 31. 285; C. 1910. II. 462.) Die Zersetzlichkeit der Verb. von 3,5-Dinitro-p-oxybenzoesäure mit KW-stoffen ist durchweg größer als die der entsprechenden Pikrinsäureverb. u. bereitete in einigen Fällen bei Verss. zur Reindarst. solche Schwierigkeiten, daß mit den gebräuchlichen organischen Methoden nicht entschieden werden konnte, ob u. in welchem Molekularverhältnis die Einw. zwischen KW-stoff u. Dinitro-p-oxybenzoesäure vor sich gegangen war. Auch die Aufstellung von Mischschmelzpunkt-diagrammen ist hier ausgeschlossen, da die Verb. beim F. schon in ihre Komponenten zerfallen sind; dagegen führte die Unters. der Gleichgewichtszustände zwischen Kohlenwasserstoff und Säure in alkoh. Lsg. zum Ziel. Es wurden für jeden KW-stoff 2 Versuchsreihen angelegt; bei der ersten wurden in alkoh. Lsgg. von Dinitro-p-oxybenzoesäure, die noch feste S. als Bodenkörper enthielten, kleine Mengen KW-stoff eingetragen, bei der 2. wurde der KW-stoff als Bodenkörper gehalten. Bei *Phenanthren* ergaben in der Versuchsreihe mit Dinitro-p-oxybenzoesäure als Bodenkörper die einzelnen Bestimmungen eine Konstante für $\frac{c_1^2 \cdot c_2}{c_3}$, entsprechend einer Verb. aus 1 Mol. Phenanthren + 2 Mol. Säure, während

die Versuchsreihe mit Phenanthren als Bodenkörper eine Konstante für $\frac{c_1 \cdot c_2}{c_3}$ ergab, also die Existenz einer Verb. aus 1 Mol. Phenanthren + 1 Mol. Säure beweist. Ebenso lagen die Verhältnisse bei *Fluoren* und *Reten*. Die 3 äquimolekularen Verb. der Dinitro-p-oxybenzoesäure ließen sich auch isolieren; sie haben die gleichen Eigenschaften wie die Verb. von 1 Mol. KW-stoff mit 2 Mol. S. u. sind ebenso leicht zersetzlich wie diese.

Experimenteller Teil. Die Resultate der Gleichgewichtsbestst. sind in umfangreichen Tabellen niedergelegt. — Reines *Phenanthren*, durch wiederholtes Umkrystallisieren des käuflichen Prod. aus 70%ig. A. oder des Pikrats aus Bzl. erhalten, ist rein weiß mit intensiv blauer Flächenfluorescenz, F. 99–99,5°; gibt beim Erhitzen mit konz. H₂SO₄ keine blaue Färbung. — Reines *Fluoren*, ebenfalls durch wiederholtes Umkrystallisieren aus 70%ig. A. erhalten, ist rein weiß mit sehr schwacher bläulicher Flächenfluorescenz, F. 113°; beträchtlich flüchtig mit sd. A. — Zur Reinigung von *Reten* wurde das weiße käufliche Präparat aus 80%ig. A. umkrystallisiert, bis es eine rein weiße, auch nach längerem Stehen an der Luft nicht gelbstichig werdende Farbe zeigte; silberweiße, glänzende Blättchen mit rein blauer Fluorescenz, F. 98,5–99°. — Die Verb. von *Phenanthren* mit 2 Mol. *Dinitro-p-oxybenzoesäure* (l. c.) zers. sich beim Umkrystallisieren aus A. teilweise. — Die Isolierung der Verb. von je 1 Mol. S. u. KW-stoff ist schwierig, da sich ihre Löslichkeit nur wenig von der der S. und der der Verb. aus 2 Mol. S. + 1 Mol. KW-stoff unterscheidet. — Verb. C₁₄H₁₀·C₇H₄O₇N₂, aus alkoh. Lsgg. von 3,5 g S. u. 3,3 g *Phenanthren* beim Eindampfen auf 40 ccm in raschem Abkühlen; gelbe Nadelchen, F. 180° unter langsamer Zers., zerfällt beim Umkrystallisieren aus A. zum Teil. — Verb. C₁₃H₁₀·C₇H₄O₇N₂, wie die Phenanthrenverb. aus 1,8 g *Fluoren* u. 2,3 g Dinitro-p-oxybenzoesäure; feinpulverig, gelblichweiß, F. im geschlossenen Rohr 210–214° nach vorheriger leichter Zers. — Verb. C₁₃H₁₃·C₇H₄O₇N₂, aus 3,3 g *Reten* und 2,9 g Dinitrooxybenzoesäure in A.; schwach gelbe Schüppchen, zers. sich

im geschlossenen Rohr bei 220° nach vorheriger Sinterung; färbt sich beim Liegen an der Luft intensiv gelb. (Monatshefte f. Chemie 32. 711—46. 18/10. [22/6.*] Prag. Chem. Lab. d. Deutschen Univ.)
HÖHN.

W. Traube, *Über die Oxydation der Aminosäuren durch Alloxan, Isatin und Chinon*. Vf. hat sich mit der von STRECKER vor längerer Zeit ausgeführten Rk., nach der Alloxan aliphatische, die primäre Aminogruppe enthaltende Aminosäuren bei Ggw. von W. unter Abspaltung von CO₂ u. NH₃, B. der Aldehyde der nächst niederen Kohlenstoffreihe, Rotfärbung der Lsg. und Abscheidung von Murexid als Umwandlungsprod. des Alloxans oxydiert, beschäftigt, einmal, um festzustellen, welche dem Alloxan verwandten Verbb. gleich diesem in wss. Lsg. oxydierend auf α -Aminosäuren einwirken, und sodann, um den Verlauf der Aldehydbildung möglichst quantitativ zu verfolgen. — Da die aus aliphat. Aminosäuren entstehenden Aldehyde meist keine einfache Best. zulassen, hat Vf. die Verss. mit der *Phenylaminocessigsäure*, C₆H₅·CH(NH₂)·COOH, ausgeführt; 1,51 g derselben geben mit 3,6 g entwässertem Alloxan in 100—200 ccm W. bei Siedetemp. in einer N-Atmosphäre unter Rotfärbung der Lsg., Murexid-, bezw. Uramil entw. und CO₂-Entw. 74,3% der berechneten, als Phenylhydrazon bestimmten Menge *Benzaldehyd*. — Von den bezüglich ihres Verhaltens zu Phenylaminoessigsäure quantitativ geprüften Ketoverbb. zeigen nur *Isatin* und *Benzo-* und *Toluchinon* ein dem Alloxan entsprechendes Verhalten. Aus den bei Anwendung von Chinon erhaltenen geringen Ausbeuten an Aldehyd schließt Vf., daß hier die Rk. nicht ausschließlich in der Richtung der Oxydation zu Aldehyd verläuft. Bei Verwendung der Naphtholchinone, des Anthrachinons, Chloranils und der Parabansäure trat Aldehydbildung nicht ein.

Ebenso wie α -Aminosäuren werden auch fettaromatische Amine von Alloxan und Isatin, jedoch nicht von Chinonen unter B. von Aldehyden oxydiert. Aus *Benzylamin* wurde so Benzaldehyd in beträchtlicher Ausbeute erhalten. — Rein aliphatische Amine wurden dagegen nicht in gleicher Weise oxydiert. *Isoamylamin* z. B. färbt sich mit Alloxan, zumal beim Erwärmen, zwar rot, die Färbung verschwindet aber bald wieder, und die B. von Butylaldehyd tritt nicht ein. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3145—48. 11/11. [26/10.] Berlin. Chem. Inst. der Univ.)
BUSCH.

H. R. Krzyt, *Die Umwandlungen der cis-Zimtsäuren*. Die Resultate STOBBER (S. 1224) lassen sich durch die TAMMANNsche Theorie über den Mechanismus der spontanen Krystallisation dem Verständnis näher bringen. In einer unterkühlten Schmelze nimmt die B. kleiner Krystallisationskeime (Kernbildung) mit fallender Temp. zu, um dann wieder abzunehmen. Ebenso verhält sich die Krystallisationsgeschwindigkeit, jedoch liegt das Maximum der letzteren bei einer viel höheren Temp. als das der Kernbildung (Kurven im Original). Unterkühlt man stark, so nimmt die Kernbildung zu, ohne daß (wegen der geringen Krystallisationsgeschwindigkeit) Krystallisation zu beobachten ist. Wird alsdann erwärmt, so wachsen die Kerne mit steigender Krystallisationsgeschwindigkeit. Die eigentliche Krystallisation findet also nicht bei der tiefsten Temp., sondern bei einer höher liegenden statt; sie ist indes die Folge der stärkeren Kernbildung bei der tiefen Temp. Man kann nun die nämlichen Anschauungen auf die Umwandlung zweier fester Phasen ineinander anwenden, welche enantiotrope Phaseniso-mere (polymorphe Formen) sind; dann spielt der Umwandlungspunkt die Rolle des F., und die Umwandlungsgeschwindigkeit entspricht der Krystallisationsgeschwindigkeit; die Kernbildung bezeichnet Vf. als Umwandlungskernbildung. Sind, wie bei der cis-Zimtsäure, mehrere labile Modifikationen vorhanden, so findet man für jede Umwandlung ein spezielles System von Umwandlungsgeschwindigkeit u. Umwandlungskernbildungs-

kurven; denn die Kernzahl der 68°-Säure wird selbstverständlich in einem Krystall der 58°-Säure nicht dieselbe sein wie in einem solchen der 42°-Säure, gerade so wenig, wie die Umwandlungsgeschwindigkeit in diesen zwei verschiedenen Krystallmedien die nämliche sein wird, wenn auch beide Male das Endprod. 68°-Säure ist. — Diese Erwägungen befinden sich nun in völliger Übereinstimmung mit den Beobachtungen STOBES. Vf. geht die einzelnen Versuchsdaten durch und zeichnet danach Kurven (Abbildungen i. O.); bezüglich der Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. Nach dieser Methode glaubt Vf., den Beweis erbracht zu haben, daß die STOBESchen Resultate nicht ungewöhnlich sind, daß sie sich im Gegenteil in guter Übereinstimmung befinden mit der Theorie. — Sehr anschaulich sind in einem Kurvenbild die Daten über die Kernzahl in unterkühlten Schmelzen dargestellt. Bei 0° muß die Kernbildung der 42°-Säure die größte sein; die der 58°- und 68°-Säure ist dagegen verschwindend klein. Für -21° liegt die Kurve der 42°-Säure noch am höchsten; dann folgt die der 58°-Säure, während die der 68°-Säure praktisch noch mit der Achse zusammenzufallen scheint. Bei -80° übertrifft die Kernbildung der 58°-Säure die der anderen ganz bedeutend; vermutlich hat die Kurve der 68°-Säure ihr Maximum bei -80° oder in der Nähe dieser Temp. Es wäre erwünscht, daß diese schematischen Darst. genau experimentell nachgeprüft werden.

Die Anschauungen des Vfs. über den Unterschied zwischen Isomerie und Polymorphismus weichen zum Teil von denen STOBES ab. Für Phasenisomere ist die Tatsache völlig verständlich, daß die stabilste Form den höchsten F. aufweist. Für Komponentisomere kann diese Regel nur durch einen Zufall als gültig erscheinen. Da sie sich aber hier in allen Fällen als gültig herausgestellt hat, ist doch die durchsichtige Erklärung höher zu stellen als die, welche dazu führen würde, die regelmäßige Reihenfolge der F.F. dem Zufall zuzuschreiben. Auch bei den cis-Zimtsäuren scheint noch kein Grund vorhanden, um auf Komponentisomerie zu schließen. Das sehr selten vorkommende Auskrystallisieren der 68°-Säure aus der auf -21° unterkühlten Schmelze dieser S. dürfte ein zweifelhaftes Kriterium sein. Solange kein zwingenderes Argument vorliegt, erscheint Phasenisomerie ein mehr befriedigender Schluß als der Zwitterschluß STOBES. — J. MEYER (S. 1689) hat die Umwandlungen der festen Formen nicht richtig gedeutet. Ein Optimum der Umwandlungsgeschwindigkeit tritt im allgemeinen nicht auf bei der Umwandlung von monotropen Phasenisomeren, keinesfalls 200° unterhalb des F. Die Umwandlungsgeschwindigkeit nimmt ab bei Temperaturniedrigung, während die Kernzahl wächst; und diese ist hier ausschlaggebend. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3108—15. 11/11. [17/10.] Utrecht. VAN'T HOFF-Lab.) JOST.

C. N. Riiber, *Die Addition von Bromwasserstoff an Cinnamalmalonsäure, Cinnamalessigsäure und Phenylbutadien*. Die Konstitutionsermittlung für die Verb., die durch Anlagerung von 1 Mol. HBr an 1 Mol. Cinnamalmalonsäure, bezw. Cinnamalessigsäure oder Phenylbutadien entstehen, bereitet infolge der geringen Beständigkeit der Additionsprodd. Schwierigkeiten. Bei den Verb. aus Cinnamalmalonsäure und Cinnamalessigsäure wird jedoch durch die GRIGNARDSche Rk. u. nachfolgende Einw. von W. Brom durch Wasserstoff ersetzt; die Konstitution der so erhaltenen Verb. läßt sich durch oxydative Spaltung mit KMnO_4 beweisen. In dem Additionsprod. des Phenylbutadiens kann man durch Zinkmethyl das Brom durch Methyl ersetzen und eine ähnliche oxydative Spaltung durchführen. — Eine Verb. der freien Cinnamalmalonsäure mit HBr läßt sich nicht darstellen. Für das Additionsprod. aus je 1 Mol. HBr und Cinnamalmalonsäureester hat HINRICHSSEN (LIEBIGS Ann. 336. 200; C. 1904. II. 1728) es wahrscheinlich gemacht, daß der Eintritt des HBr in der 1,2-Stellung erfolgt. — Bringt man dieses Additionsprod.

in einer äther. Lsg., die freien HBr enthält, mit Mg zur Rk. und zers. das ölige Reaktionsprod. mit W., so erhält man den *Dihydrocinnamalmalonester*, $C_{14}H_{18}O_4$; $Kp_{0,16}$ 122—124°. Dieser gibt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ (vgl. RUIBER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 3123; C. 1904. II. 1217) Benzoesäure und Bernsteinsäure, woraus die Konstitution hervorgeht und die Annahme HINRICHSSENS bestätigt wird. *Additionsprod. aus 1 Mol. HBr und 1 Mol. Cinnamalessigsäure*, $C_{11}H_{11}O_2Br$. Aus den Komponenten in wss. Lösung bei niederer Temp. Nadeln aus Bzl. + Lg., F. 128°; regeneriert mit Sodalslg. die S. — Da diese Verb. für die Konstitutionsfeststellung wenig geeignet ist, wird das aus je einem Mol. HBr und Cinnamalessigsäureester erhaltene Anlagerungsprod. in der bei der Cinnamalmalonsäure angegebenen Weise behandelt. Bei der oxydativen Spaltung entstehen Benzoesäure und Malonsäure, woraus sich ergibt, daß auch der Cinnamalessigsäureester die Elemente des HBr in der 1,2-Stellung aufnimmt. — *Phenylbutadien* (10 g) gibt mit 25%ig. HBr (75 g) in Ä. ein *Additionsprod.*, das ein dünnfl., von Krystallen durchsetztes Öl darstellt. Letztere schmelzen bei 146° und haben die *Zusammensetzung* $C_{10}H_{11}Br_3 = C_{10}H_9Br \cdot 2HBr$. Das ölige Additionsprodukt spaltet sich auch bei der Destillation im Vakuum in seine Komponenten. Setzt man das ölige Produkt mit Zinkmethyl in absolutem Ä. bei 100° um, so erhält man einen *KW-stoff*, $C_{11}H_{14}$ (dünnflüssiges Öl; Kp_{13} 84—86°), der bei der Oxydation mittels $KMnO_4$ in Aceton Benzoesäure und Isobuttersäure liefert. Hiernach kommt dem KW-stoff die Formel $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH(CH_3)_2$ und dem entsprechenden Additionsprodukt die Formel $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CHBr \cdot CH_3$ zu; die Elemente des HBr haben sich in diesem Falle in der 3,4-Stellung angelagert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2974 bis 2978. 11/11. [7/10].) SCHMIDT.

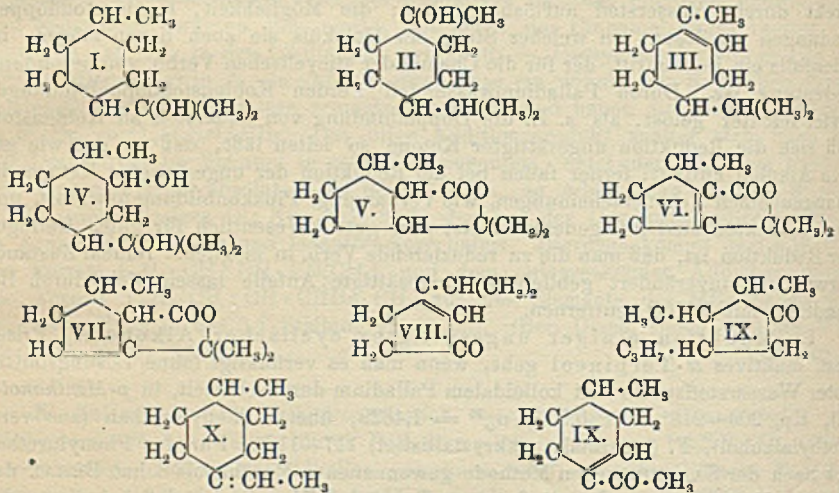
N. Zelinsky, *Über Dehydrogenisation durch Katalyse. Hexamethylen und Methylhexamethylen* erfahren durch Palladiumschwarz, das aus $Pd(NH_4)_2Cl_4$ mittels Ameisensäure in Ggw. von Alkalien gewonnen wird, eine katalytische Dehydrogenisation. Sie beginnt bei 170°, verläuft ziemlich energisch bei 200° u. erreicht, indem ihre Geschwindigkeit mit der steigenden Temp. wächst, das Maximum gegen 300°, ohne daß Zersetzungen eintreten. Als Reaktionsprodd. werden nur Wasserstoff und Benzol, bezw. Toluol erhalten. Di- und Tetrahydroverb. treten nicht auf. — Bei tieferer Temp. u. in einer Wasserstoffatmosphäre ruft Palladiumschwarz die umgekehrte Rk. — leichte u. rasche Hydrogenisation — hervor. Benzol addiert bei 100—110° in Ggw. von frisch vorbereitetem Palladiumschwarz im Wasserstoffstrom schnell Wasserstoff. Als Endprod. entsteht Hexamethylen. Steigert man die Temp. bei fortlaufender Wasserstoffzufuhr, so verläuft bis 200° die Hydrogenisation sehr günstig, oberhalb dieser Temp. tritt aber der umgekehrte Prozeß, die Dehydrogenisation, hervor. — Pentamethylen und Methylpentamethylen erleiden unterhalb 300° keine merkliche Dehydrogenisation unter dem Einflusse von Pd. — Platin in Form von Platinschwamm (auf die gleiche Art wie Pd dargestellt) besitzt gleichfalls die Fähigkeit, die Dehydrogenisation der Hexamethylenkohlenwasserstoffe hervorzurufen. Cu ist gegen Hexamethylen vollkommen inaktiv. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3121—25. 11/11. [23/10.] Moskau. Lab. f. organ. Chem. d. Univ.) SCHMIDT.

O. Wallach, *Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle*. 105. Abhandlung. *Über die Hydrierung alicyclischer Verbindungen*. Die Reduktion ungesättigter Kohlenstoffverb. unter Auflösung der doppelten Bindung mittels naszierenden Wasserstoffs in saurer oder alkal. Fl. ist nur von begrenzter Anwendbarkeit, da nur Doppelbindungen von bestimmter Lage im Molekül danach reduzierbar sind und außerdem Umlagerungen durch das saure oder alkal. Reagens möglich

erscheinen. Die Reduktionsmethode nach SABATIER und SENDERENS, nach der u. a. die Überführung von Benzolverbb. in vollkommen hydrierte Verb. gelingt, hat den Nachteil, daß man zur Durchführung der Rk. erhöhter Temp. bedarf und meist auch größerer Substanzmengen. Vf. hat nun für Laboratoriumszwecke am geeignetsten die von PAAL ausgearbeitete Methode (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 1398. 2414; 40. 1392. 2201; 41. 805. 818. 2273. 2282; 42. 1541. 1553. 2239. 2930), bei der unter Verwendung von metallischem Palladium als Katalysator die Rk. bei gewöhnlicher Temp. verläuft und bei der man auch mit gutem Erfolge mit einer kleinen Substanzmenge auskommt. Mit Hilfe dieses Verf. lassen sich bei gewöhnlicher Temp. Kohlenstoffdoppelbindungen durch Addition von Wasserstoff auflösen, die anderen Reduktionsmitteln Widerstand entgegenzusetzen und die bisher als nicht direkt durch Wasserstoff auflösbar galten; die Möglichkeit, Kohlenstoffdoppelbindungen zu lösen, an welcher Stelle des Moleküls sie auch liegen mögen, ist jedenfalls ein Fortschritt, der für die Chemie der alicyclischen Verb. von besonderer Bedeutung ist. Durch Palladiumwasserstoff werden Kohlenstoffdoppelbindungen soviel leichter gelöst, als z. B. die Doppelbindung von Sauerstoff an Kohlenstoff, daß sich die Reduktion ungesättigter Ketone so leiten läßt, daß so gut wie gar kein Alkohol auftritt; ferner fallen bei der Reduktion der ungesättigten Ketone die unangenehmen Nebenerscheinungen, wie Verharzung, Pinakonbildung usw. fort, und die Ausbeuten sind infolgedessen meist sehr gute. Wesentlich für gutes Gelingen der Reduktion ist, daß man die zu reduzierende Verb. in möglichst reinem Zustande verwendet; unverändert gebliebene, ungesättigte Anteile lassen sich durch Behandlung mit KMnO_4 entfernen.

I. Reduktion einiger ungesättigter cyclischer Alkohole. Frisch dest. inaktives α -Terpineol geht, wenn man es verflüssigt (ohne Lösungsmittel) unter Wasserstoffzufuhr mit kolloidalem Palladium durchschüttelt, in *p*-Menthanol-8 (I), Kp. 209—210°, D.²⁰ 0,905, $n_D^{20} = 1,4629$, über. Phenylurethan (aus verd. Methylalkohol), F. (mehrmals umkrystallisiert) 117—118°. Für das Phenylurethan des nach der SABATIERSchen Methode gewonnenen *p*-Menthanol-8 hat БЕНАЛ den F. 94—95° angegeben; das dürfte darauf zurückzuführen sein, daß bei dieser Art der Reduktion Stereoisomere entstehen, denn tatsächlich läßt sich das Phenylurethan vom F. 95° durch Krystallisation in niedriger und höher (bei 116°) schmelzende Anteile zerlegen. — Ebenso leicht wie das α -Terpineol läßt sich unter gleichen Bedingungen β -Terpineol (F. 32°) zum tertiären Carvomenthol (*p*-Menthanol-I) (II), Kp. 208—209° (ohne Zers.), D.²⁰ 0,900, $n_D^{20} = 1,4619$, reduzieren; Phenylurethan, F. 100—101°. Der beim Erwärmen des Alkohols mit ZnCl_2 entstehende limonenartig riechende KW-stoff $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$, Kp. 174—175°, D.²¹ 0,821, $n_D^{21} = 1,4551$, besteht, da die Molekularrefraktion auf das Fehlen einer semicyclischen Bindung hinweist, überwiegend oder ganz aus Δ^1 -Tetrahydro-*p*-cymol (Carvomenthen) (III). Dieser KW-stoff liefert mit NOCl ein nicht ganz einheitliches Nitroschlorid, das sich durch Umkrystallisieren aus Aceton oder Holzgeist in Anteile vom F. 95—96°, sowie niedriger schmelzende zerlegen läßt; das bei 95—96° schm. Prod. setzt sich mit Piperidin zu einem zwl. Nitropiperidid, Nadeln (aus Methylalkohol), F. 159°, um. Durch HCl -Entziehung mittels Na -Acetat in Eisessigsig. gelangt man zum Oxim des Carvotanacetons; damit ist eine neue Synthese dieses Ketons gegeben. Die Abwandlung des β -Terpineols in Carvotanaceton schließt auch die Überführung in Tetrahydrocarvon ein, zu dem sich Carvotanaceton reduzieren läßt. — Sylveterpineol nimmt ebenfalls leicht Wasserstoff auf und das entstehende Dihydrosilveterpineol (*m*-Menthanol) hat Kp. 206—208°, D.¹³ 0,9090, $n_D^{18} = 1,4645$; sein Phenylurethan, Krystalle (aus verd. Methylalkohol), F. 71—74°, bildet sich langsam und ist sehr l. — *i*-Pinolhydrat, F. 131°, nimmt leicht Wasserstoff auf und geht in eine Verb. $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$, F. 139—140°, über, der man Formel IV. zuerteilen könnte.

Diese kommt dem Hydratisierungsprod. des Dihydrocarveols zu, das man rein und in guter Ausbeute erhält, wenn man Dihydrocarveol eine Reihe von Tagen mit 3%iger H_2SO_4 schüttelt; Isomere sind dabei nicht beobachtet worden, obwohl man geringe Mengen niedriger schm. Anteile erhält, wenn man den Glykol aus W. (1 : 15 Tle. sd. W.) umkrystallisiert. Mischt man gleiche Mengen der d- u. l-Modifikation dieses Dioxyterpens in alkoh. Lsg., so resultiert eine bei etwa 108—109° schm. Verb., die erheblich löslicher ist in W. als die inaktive Verb. aus Pinolhydrat. Diese Verhältnisse bedürfen also noch weiterer Unters., die auch auf die Reduktionsprod. des aktiven Pinolhydrats (Sobrerol) ausgedehnt werden soll. Pinol selbst nimmt ebenfalls leicht Wasserstoff auf, das Dihydropinol ist aber noch nicht näher untersucht worden.



II. Versuche in der Carvonreihe. Bei Ggw. von kolloidalem Palladium nimmt Carvon (in methylalkoh. Lsg.) mit Leichtigkeit 4 Atome Wasserstoff auf und geht in optisch-aktives *Tetrahydrocarvon*, Kp. 220—220,5°, D_{20}^{20} 0,9045, $n_D^{20} = 1,4553$, über; dabei liefert d-Carvon l-Tetrahydrocarvon, $[\alpha]_D = -24,88^\circ$, dagegen in methylalkoh. Lsg. ($p = 11,76\%$, $t = 19^\circ$) $[\alpha]_D = -27,95^\circ$. Das als Ausgangsmaterial verwendete d-Carvon mußte etwas i-Carvon enthalten haben, denn es gelang, aus dem Oxim des Reduktionsprod. geringe Mengen des i-Tetrahydrocarvoxims zu isolieren; ob, da auch nicht krystallisierende Oximanteile erhalten wurden, das natürliche d-Carvon neben i-Carvon noch kleine Mengen einer anderen Substanz enthält, muß vorläufig dahingestellt bleiben. — Ebenso wie Carvon nimmt Eucarvon 4 Atome Wasserstoff auf unter B. von *Tetrahydroeucarvon*, Kp. 208—209°, D_{20}^{18} 0,9095, $n_D^{18} = 1,4568$. Das aus dem hochschmelzenden Semicarbazon, F. 201°, regenerierte Keton, Kp. 208—209°, D_{20}^{20} 0,9065, $n_D^{20} = 1,4554$, lieferte bei der Überführung in das Semicarbazon abermals 2 Modifikationen, nämlich die bei 201° schmelzende und eine sehr schlecht umkrystallisierende löslichere, die sich auf keinen bestimmten F. bringen ließ. — α -Dicarvelon, F. 148 bis 149°, läßt sich mit außerordentlicher Leichtigkeit reduzieren, wenn die Lsg. der Verb. in Aceton mit so viel H_2O versetzt wird, daß das Dicarvelon beim Schütteln mit der kolloidalen Palladiumlsg. noch in Lsg. bleibt; das Reduktionsprod., ein gesättigtes 1,4- oder 1,6-Diketon, krystallisiert aus A. in langen, platten Krystallen vom F. 129—130°. — i-Carvenolid nimmt in methylalkoh. Lsg. bei Ggw. von kolloidalem Palladium außerordentlich begierig 1 Mol. Wasserstoff auf,

um in eine gesättigte Verb. überzugehen, das ungesättigte Lacton enthält also nur eine Äthylenbindung, und es muß ihm demnach eine cyclische Säure zugrunde liegen. Das mit Wasserdampf weit leichter als Carvenolid flüchtige *Dihydrocarvenolid*, Kp. 260—261°, erstarrt beim Abkühlen leicht zu fettig anzufühlenden Blättchen, F. 36—38°; es müßte, da Carvenolid möglicherweise nichts anderes vorstellt als ein ungesättigtes Pulegensäurelacton, identisch sein mit dem Lacton $C_{10}H_{16}O_2$ aus Pulegensäure (V.). Das Lacton aus Carvenolid schm. allerdings etwas höher als das aus Pulegensäure dargestellte, aber das könnte darauf zurückzuführen sein, daß die Pulegensäure optisch-aktiv ist. Diese Verhältnisse werden noch weiter aufgeklärt werden.

III. Reduktion von Pulegenolid und von Pulegensäureamid, mitbearbeitet von **Erwin Meyer**. Durch die Reduktion des Pulegenolids konnte der Beweis erbracht werden, daß dieses Lacton tatsächlich ein ungesättigtes ist; es wird in methylalkoh. Lsg. durch Wasserstoff bei Ggw. von Palladium leicht vollständig zum *Dihydropulegenolid*, $C_{10}H_{16}O_2$, Nadeln (aus verd. Methylalkohol), F. 49—50°, Kp. 260—261°, reduziert, das mit Wasserdämpfen ganz erheblich leichter flüchtig ist als Pulegenolid, und dessen Dämpfe einen starken, an Menthon erinnernden Geruch haben. Daneben entsteht auch stets eine in W. löslichere, niedriger schm. Verb., von der noch nicht festgestellt ist, ob sie etwa mit Dihydrocarvenolid oder mit dem Lacton aus Pulegensäure identisch ist. Jedenfalls ist das Reduktionsprod. vom F. 49—50° nicht identisch mit dem aus Pulegensäure erhältlichen Lacton V., F. 32°, was der Fall sein sollte, wenn dem Pulegenolid die Formeln VI. oder VII. zukämen. — Pulegensäureamid liefert bei der Reduktion eine bei 149—150° schm. Verb.

IV. Versuche in der Fenchonreihe. α -Fenchonitril, das durch wiederholtes mehrstündiges Erwärmen mit alkoh. KOH von β -Fenchonitril befreit worden war, nimmt in methylalkoh. Lsg. bei Ggw. von kolloidalem Palladium zwar nicht sehr schnell, aber so vollständig Wasserstoff auf, daß zur Entfernung ungesättigter Anteile nur sehr wenig $KMnO_4$ erforderlich ist; das entstehende *Dihydrofenchonitril*, $C_{10}H_{17}N$, Kp. 214—215°, D.²⁰ 0,8730, $n_D^{20} = 1,4434$, ist linksdrehend, $\alpha_D = -5^\circ$, es findet also bei der Wasserstoffaufnahme eine Umkehrung der Drehungsrichtung statt. Ein Dihydro- α -fenchonitril mit etwas stärkerer Drehung, $\alpha_D = -8^\circ 24'$, aber sonst gleichen Eigenschaften, Kp. 214—215°, D.²⁰ 0,8710, $n_D^{20} = 1,4426$, erhält man, wenn man das aus Fencholensäureamid, F. 113—114°, durch Wasserstoffaufnahme bei Ggw. von Palladium entstehende *Dihydro- α -fencholensäureamid*, $C_{10}H_{19}ON$, F. 133—134°, der Dest. mit dem doppelten Gewicht P_2O_5 unterwirft. Das gesättigte Nitril ist durch alkoh. KOH ganz außerordentlich schwer verseifbar und liefert dabei in der Hauptsache das bei 133—134° schm. Dihydro- α -fencholensäureamid neben nur wenig Säure. Das von MAHLA aus Fenchonimin dargestellte Dihydrofenchonitril darf nach dem Gesagten als auch nicht annähernd rein betrachtet werden. — Die Reduktion des β -Fencholensäureamids, das aus dem Ammoniumsalz ganz reiner, krystallisierter β -Fencholensäure durch Erhitzen auf 180° gewonnen worden war, verläuft merklich träger als die des α -Amids unter denselben Bedingungen, schließlich aber doch auch vollständig; das reine, reduzierte Amid schmolz bei 94° und erwies sich als völlig identisch mit Fencholensäureamid, wie es aus Fenchon mittels Natriumamid nach SEMMLER leicht gewonnen werden kann. Die Identität beider Verb. wurde weiterhin durch die Identität der aus ihnen darstellbaren Dihydrofencholensäuren mit der bei der Spaltung des Fenchons mit KOH entstehenden Fencholsäure bestätigt.

Das *Dihydro- β -fenchonitril* ist vor kurzem bereits als Fencholsäurenitril beschrieben worden (LIEBIGS Ann. 379. 198); da die damals angegebenen physikalischen Eigenschaften, zumal die gefundene Molrefraktion mit der berechneten

nicht sonderlich übereinstimmte, nicht genau genug zu sein schienen, so wurden diese noch einmal zum Vergleiche an einem möglichst gut gereinigten Präparat bestimmt; gefunden wurde: Kp. 217—218°, D.²⁰ 0,8680, n_D²⁰ = 1,4426. Der Kp. des β -Dihydronitrils liegt etwa 3° höher als derjenige des α -Dihydronitrils; da sich die gleiche Differenz auch bei den ungesättigten Nitrilen findet, so wird sie also durch die Stellung der Cyangruppe im Molekül bedingt. — α -Dihydrofencholensäure, C₁₀H₁₈O₂, mitbearbeitet von Friedrich Pohle. Erhitzt man Dihydro- α -fencholensäureamid (5 g) mit (10 ccm) konz. HCl einige Stunden auf 150° im geschlossenen Rohr, so erfolgt glatte Spaltung; die entstehende Dihydro- α -fencholensäure hat, nach der Reinigung über das NH₄-Salz, Kp. 259—260°, D.²⁰ 0,9740, n_D²⁰ = 1,4583 und ist schwach rechtsdrehend ($\alpha_D = +2^\circ 45'$).

Auch Campholensäurenitril läßt sich gut reduzieren; über das Dihydrocampholensäurenitril und die daraus gewinnbaren Verbb. soll später berichtet werden.

V. Versuche in der Thujonreihe, mitbearbeitet von Frederik Challenger. Das bei der trockenen Dest. der β -Thujaketonsäure entstehende Thujaketon nimmt, wenn es ohne Anwendung eines Lösungsmittels mit einer Lsg. von kolloidalem Palladium unter ständiger Wasserstoffzufuhr durchgeschüttelt wird, leicht Wasserstoff auf und liefert das *Dihydrothujaketon*, (CH₃)₂CH·CH(CH₃)CH₂·CH₂·CO·CH₃, Kp. 183—185°, D.²⁰ 0,8335, n_D²⁰ = 1,4264; das Keton ist im Gegensatz zum Thujaketon völlig farblos und riecht wie Amylacetat. Semicarbazon F. 152—153°. Durch Reduktion des gesättigten Ketons mittels Na in alkoh. Lsg. gelangt man zum *Dihydrothujaketol*, C₈H₁₆O, Kp. 191,5—192,5°, D.¹⁸ 0,835, n_D¹⁸ = 1,4352, durch Behandlung des Dihydroketons mit Magnesiumjodmethyl in äth. Lsg. zu dem sehr angenehm rosenartig riechenden *tertiären Alkohol* C₁₀H₂₂O, (CH₃)₂CH·CH(CH₃)CH₂·CH₂·C(OH)(CH₃)₂, Kp. 192—194°, D.¹⁸ 0,833, n_D¹⁸ = 1,4363; letzterer liefert beim Erwärmen mit dem doppelten Gewicht ZnCl₂ auf 155° einen *ungesättigten KW-stoff* C₁₀H₂₀ mit folgenden Eigenschaften: Kp. 159,5—161°, D.¹⁹ 0,7575, n_D¹⁹ = 1,4315. — Unterwirft man die bei 78—79° schm. β -Thujaketosäure in Form ihres Na-Salzes der Reduktion bei Ggw. von Palladium, so erfolgt die Aufnahme von Wasserstoff ziemlich schnell und vollständig, wenn man in nicht zu verd. Lsgg. und mit etwas Überdruck arbeitet. Die *Dihydrothujaketosäure* ist δ -Acetyl- β -isopropylvaleriansäure und bisher nur in fl. Zustände erhalten worden; Semicarbazon F. um 140° (unscharf). Hypobromitlsg. oxydiert die Dihydroäure sehr schnell unter B. von CHBr₃ und β -Isopropyladipinsäure, HO₂C·CH₂·CH₂·CH(C₃H₇)CH₂·CO₂H, deren F. 80—84°, da sie in W. sl. und nicht durch besonderes Krystallisiervermögen ausgezeichnet ist, nur mit Vorbehalt angegeben wird. Bei der Dest. des Ca-Salzes dieser S. wurde *Isopropyl-(1)-cyclopentanon-(3)* erhalten. — SEMMLERS Tanacetophoron (VIII.) muß durch Reduktion in Isopropylcyclopentanon übergehen. Das aus dem Semicarbazon, F. 187—188°, regenerierte Phoron, Kp. 212—214°, D.²⁰ 0,933, n_D²⁰ = 1,4788, nimmt bei Ggw. von Palladium außerordentlich leicht Wasserstoff auf und das entstehende gesättigte Keton liefert sofort ein Semicarbazon, F. 190—191°; das aus diesem regenerierte Keton erinnert im Geruch sehr an reines Cyclopentanon u. ist identisch mit Isopropyl-(1)-cyclopentanon-(3). — Isothujon wird, wenn in unverd. Zustände bei Ggw. von Palladium mit Wasserstoff behandelt, ziemlich langsam und unvollständig, in methylalkoh. Lsg. anfangs schnell, dann aber auch bald langsamer, reduziert; Reduktionsprod. ist *Thujamenthon* (IX.), Kp. 215—218°, D.¹⁹ 0,905, n_D¹⁹ = 1,4511. — Thujon und α -Thujaketosäure addieren bei Ggw. von kolloidalem Palladium keinen Wasserstoff.

VI. Reduktion von Methylheptenon zu Methylheptanon. Methylheptenon wird auch ohne Anwendung eines Verdünnungsmittels außerordentlich schnell zu *Methylheptanon*, C₈H₁₆O (*Isoamylaceton*), Kp. 164—165°, D.¹⁹ 0,8165, n_D¹⁹ = 1,4144, reduziert; Semicarbazon glänzende Blättchen (aus Methylalkohol),

F. 157—158°. Das gesättigte Keton unterscheidet sich von dem ungesättigten durch seine geringe Neigung zur intramolekularen Kondensation, z. B. beim Erwärmen mit $ZnCl_2$.

VII. Darstellung von Hexahydro-p-acetyltoluol und dessen Abwandlung zu p-Menthanol-(8), mitbearbeitet von Friedrich Ritter. Der aus dem Kondensationsprod. von p-Methylcyclohexanon mit Bromessigester entstehende semicyclische KW-stoff (X.) liefert leicht ein Nitrosochlorid, das sich entweder direkt oder nach vorheriger Überführung in das ungesättigte Keton XI. zum Hexahydro-p-acetyltoluol reduzieren läßt; die direkte Reduktion mittels Zn-Staub in Eisessigsig. ist aber, da sie als Hauptprodd. der Reduktion Basen liefert, praktisch nicht von Bedeutung. Dagegen läßt sich das aus dem Nitrosochlorid durch HCl-Abspaltung usw. entstehende ungesättigte Δ^3 -Tetrahydro-p-acetyltoluol so gut wie quantitativ ohne Anwendung eines Lösungsmittels zum gesättigten Keton reduzieren, wenn man es, in W. suspendiert, bei Ggw. von kolloidalem Palladium mit Wasserstoff bei gewöhnlicher Temp. schüttelt. Aber auch aus β -Terpineol läßt sich das Hexahydroacetyltoluol gewinnen, da dieser Alkohol durch Oxydation sich in ein Oxyketon überführen läßt, das durch H_2O -Abspaltung in Δ^1 -Tetrahydro-p-acetyltoluol übergeht. Durch naszierenden Wasserstoff läßt sich dies Keton nicht reduzieren, wohl aber nimmt es bei Ggw. von kolloidalem Palladium freien Wasserstoff ebenso vollständig auf wie das isomere Δ^3 -Tetrahydro-p-acetyltoluol. Da das Tetrahydroacetyltoluol aus β -Terpineol bequemer und billiger darstellbar ist als das Isomere aus p-Methylcyclohexanon, so hat Vf. es zur Gewinnung größerer Mengen des gesättigten Ketons verwendet. Das gesättigte Hexahydro-p-acetyltoluol hatte Kp. 195—197°, D.¹⁸ 0,9055, $n_D^{18} = 1,4509$; Semicarbazon F. 159°, nach mehrmonatiger Aufbewahrung (infolge Isomerisierung?) 175°. Oxim F. 57—59°, Kp.₁₅ 125—130°. Bei der Reduktion des Ketons in alkoh. Lsg. mittels Na entsteht der Alkohol $C_9H_{18}O$, angenehm riechende Fl., Kp.₁₅ 96°; Phenylurethan Krystalle (aus Methylalkohol), F. 62—63°. Bei der Behandlung des gesättigten Ketons mit Hypobromitlg. entsteht glatt Hexahydro-p-toluylsäure, F. 112—113°. Aus dem hydrierten Keton läßt sich mittels Magnesiumjodmethyl nach GRIGNARD das p-Menthanol-(8) synthetisch erhalten; ein so gewonnenes Präparat hatte Kp. 209—211,5°, D.¹⁹ 0,9090, $n_D^{19} = 1,4640$. Das daraus dargestellte Phenylurethan schmolz zunächst bei 95°, ließ sich aber, wie vorher schon erwähnt, in höher (116—117°) und niedriger (89—91°) schmelzende Anteile zerlegen.

VIII. Reduktion einiger ungesättigter alicyclischer Säuren. Da freie S. kolloidales Palladium ausflockt, so müssen die Reduktionen in schwach alkal. Lsg. vorgenommen werden; da sie aber auch dann häufig nicht in gewünschter Weise vor sich gehen, so ist es vorteilhafter, statt der SS. ihre Amide in methylalkoh. Lsg. zu reduzieren. Dabei hat sich gezeigt, daß die Lage der Äthylenbindung von merklichem Einflusse ist auf die größere oder geringere Leichtigkeit, mit der Wasserstoff aufgenommen wird; kein wesentlicher Unterschied bezüglich der Aufnahmefähigkeit war zu bemerken bei SS. mit einer Äthylenbindung im Ringe und solchen, die sie semicyclisch enthalten. So haben sich die Cyclohexen-essigsäuren vom F. 37° und F. 91° und ebenso die 1,4-Methylcyclohexen-essigsäuren vom F. 42—43° und F. 63° bequem und gut bei Ggw. von Palladium durch Wasserstoff in gesättigte SS. überführen lassen. (LIEBIGS Ann. 381. 51—95. [7/3.]; Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1910. 517—44. [29/10. 1910.*] Göttingen. Chem. Inst. d. Univ.)

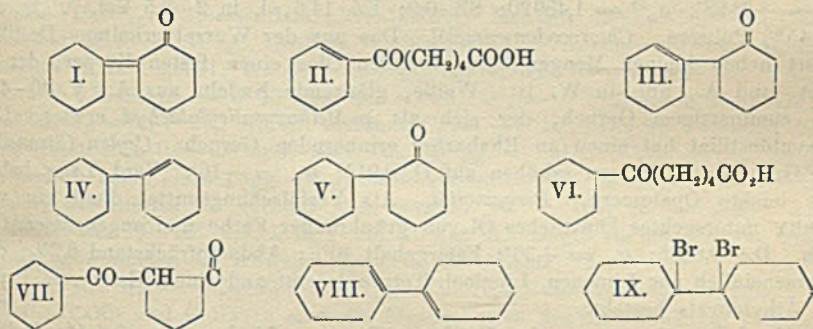
HELLE.

O. Wallach, Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle. 106. Abhandlung. Über bicyclische Verbindungen aus Cyclohexanon. I. Über Cyclohexenhexanon und Cyclohexenhexanol, mitbearbeitet von Alex. Wacker u.

Friedr. Pauly. Vf. hat angenommen, daß bei der Selbstkondensation cyclischer Ketone zu bi- und tricyclischen Verb. die Kondensation in normaler Weise verläuft, und daß die dabei entstehende Kohlenstoffdoppelbindung benachbart zum Carbonyl tritt, daß also dem Cyclohexenhexanon aus Cyclohexanon die Formel I. zukäme. Gegen diese Formulierung haben sich Bedenken ergeben, so daß die Auffassung einer experimentellen Prüfung bedurfte. Zunächst ist aufgefallen, daß die Molekularrefraktion des Cyclohexenhexanons nicht diejenige Erhöhung aufweist, die infolge der angenommenen benachbarten Lage der Doppelbindung zum Carbonyl zu erwarten war; dann stellte sich weiter heraus, daß bei der Reduktion des Ketons mittels metallischen Natriums jedenfalls in der Hauptsache ein ungesättigter Alkohol entsteht. Diesem Reduktionsprod., dem *Cyclohexenhexanol*, kommt nach neueren Unterss. zweifellos die Zus. $C_{12}H_{20}O$ zu, es schm. bei $34-35^\circ$ und sd. bei 272 bis 273° ; $D^{27}_D = 0,974$, $n_D^{37} = 1,5007$, bezw. im überschmolzenen Zustande $D^{29}_D = 0,989$, $n_D^{19} = 1,5071$. Zu demselben Alkohol, dem hartnäckig flüssige Anteile anhaften, die schwer ganz zu entfernen sind, gelangt man auch, wenn man Cyclohexanon in sd. Toluollsg. mit Na behandelt. Die Zus. des Phenylurethans, Krystalle (aus Methylalkohol), F. $118-119^\circ$, läßt keinen Zweifel, daß man es mit einer ungesättigten Verb. $C_{19}H_{22}O_2N$ zu tun hat. Bei vorsichtiger Oxydation mit CrO_3 und H_2SO_4 liefert der krystall. Alkohol Cyclohexenhexanon zurück; bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entstehen aus ihm ein *Glycerol*, $C_{12}H_{19}(OH)_3$, Kp.₁₀ $202-205^\circ$, das glasartig erstarrt und erst nach Monaten Ansätze zur Krystallisation zeigt, sowie daneben als Hauptprodukt eine *Ketonsäure*, $C_{12}H_{18}O_3$, Kp.₁₄ $205-215^\circ$ (in den höhersd. Fraktionen scheidet sich allmählich etwas Adipinsäure aus), gelblich gefärbte Nadeln (aus Bzl.), F. $74-75^\circ$, kaum l. in W., nicht ganz leicht l. in Ä. und Eg., bei vorsichtigem Erhitzen ohne Zers. sublimierend; Semicarbazon, F. je nach Erhitzen $190-200^\circ$. Die S. gibt in Eisessigsig. mit trockenem HCl die *Verbindung* $C_{12}H_{19}O_3Cl$, weiße Blätter (aus Lg.), F. $48-51^\circ$; da sie sich mit Hypobromitlsg. nicht glatt aboxydieren läßt, so ist wohl anzunehmen, daß sie nicht die Gruppe $-CO \cdot CH_3$ enthält. Die Ketosäure entsteht zwar reichlich bei der Oxydation des ungesättigten Alkohols, $C_{12}H_{20}O$, nicht dagegen bei Oxydation des Cyclohexenhexanons, $C_{12}H_{18}O$, mit Permanganat; sie bildet sich aber auch, wenn man Cyclohexenhexanonoxim, F. je nach Erhitzen $146-151^\circ$, reduziert und das dabei entstehende ungesättigte *Bicyclohexenhexylamin*, $C_{12}H_{19}NH_2$, F. $33-35^\circ$; Monochlorhydrat, $C_{12}H_{22}NCl$, weißes, krystallinisches Pulver, mit $KMnO_4$ oxydiert. Der ungesättigten Ketonsäure aus Cyclohexenhexanol kann auf Grund der bisher bekannten Tatsachen nur die Formel II. zugeschrieben werden, die sich aus einer Verb. von Formel I. ganz gut herleiten läßt; dennoch läßt sich daraus noch nicht auch für das Cyclohexenhexanon an Stelle der Formel I. eine solche mit Doppelbindung im Ringe, wie III., endgültig folgern.

II. Über Cyclohexenylhexanon, mitbearbeitet von Walter Ost. Die Reduktion des Cyclohexenhexanons in methylalkoh. Lsg. bei Ggw. von kolloidalem Palladium geht leicht und gut vor sich, das entstehende gesättigte *Keton* $C_{12}H_{20}O$ hat folgende Eigenschaften: Kp.₁₁ 137° , $D^{18}_D = 0,978$, $n_D^{18} = 1,4887$; Semicarbazon, F. 203° (unscharf); Oxim, F. 100° . Charakteristisch für das Keton ist auch die auf bekannte Weise erhältliche *Benzylidenverb.*, atlasglänzende Blätter (aus A. oder Methylalkohol), F. 100° . Durch Reduktion mittels Na und A. oder Wasserstoff bei Ggw. von Palladium erhält man aus dem Keton das *Cyclohexylhexanol*, $C_{12}H_{22}O$, F. 42° , Kp. 264° (unkorr.); dieses spaltet beim Erhitzen (1 Stde.) mit $ZnCl_2$ auf etwa 190° H_2O ab unter B. des KW-stoffs $C_{12}H_{20}$, *Cyclohexylhexen* IV., Kp. 237° , $D^{20}_D = 0,9010$, $n_D^{20} = 1,4910$. Der KW-stoff liefert ein Nitrosochlorid vom F. 140° , das sich durch ähnliche Reaktionsträgheit auszeichnet, wie das Nitrosochlorid des Cyclohexens. Das Cyclohexylhexanon läßt sich mit CrO_3 in essigsaurer Lsg. gut

zu einer *Ketosäure* $C_{12}H_{20}O_3$, F. 58°, oxydieren, zu der man auch gelangt, wenn man die erst beschriebene, bei 74—75° schm. ungesättigte *Ketosäure*, $C_{12}H_{18}O_3$, aus Cyclohexenhexanol mit Wasserstoff bei Ggw. von Palladium reduziert; Semicarbazon, Nadeln (aus Methylalkohol), F. 172—173°; Oximsäure, feine Nadeln, F. 105°; Methyl-ester, mittels Methylalkohol u. HCl bereitet, Kp.₁₃ 173°, D.¹⁸ 1,0175, $n_D^{18} = 1,4658$, nicht erstarrend in Kältemischung. Für das gesättigte bicyclische Keton und die daraus erhaltliche *Ketonsäure* kommen in erster Linie die Formeln V. und VI. in Betracht; indessen sind Verss., die Formel für die *Ketonsäure* noch weiter zu stützen, auf Schwierigkeiten gestoßen. Die S. ist auffallend beständig gegen CrO_3 , bei der Dest. ihres Ca-Salzes mit Natronkalk entstand kein Keton, Einleiten von HCl in die S. bei 100° bewirkte keine innere Kondensation. Auch beim Erhitzen mit verd. H_2SO_4 auf 160° im geschlossenen Rohr blieb die S. unverändert; dagegen hatte der Verss., den Methyl-ester der *Ketonsäure* mittels metallischen Natriums zur inneren Kondensation zu bringen, Erfolg. Das Reaktionsprod. hatte in der Hauptmenge Kp.₁₁ 150—160° u. gab mit gesättigter Kupferacetatlg. bei 100° leicht ein Kupfersalz, aus dem durch Zersetzen mit verd. H_2SO_4 ein farbloses Öl mit Kp.₁₁ 150° der erwarteten Zus. $C_{12}H_{18}O_2$, VII. und mit dem eigenartigen Geruch mancher Diketone erhalten wurde. Mit $FeCl_3$ gibt es in wss.-alkoh. Lsg. sofort Violettfärbung, in HNaO ist es leicht löslich; dagegen gelang es nicht, ein Oxim oder Semicarbazon der Verb. zu erhalten. Wurde die Verb. vorher methyliert, dann ließ sich allerdings das Vorhandensein einer *Ketogruppe* durch Semicarbazid nachweisen; das in Methylalkohol swl. Semicarbazon schmolz bei 203°.

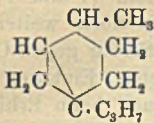


Reduziert man die Säure in alkoh. Lsg. mittels Na, so resultiert eine zähflüssige Oxyssäure, die bei der Dest. unter vermindertem Drucke (etwa 175° bei 12 mm) unter Wasserabspaltung in ein *Lacton* $C_{12}H_{20}O_2$ übergeht, das beim Abkühlen erstarrt und dann bei 45° schm.; beim Erhitzen mit H_2SO_4 läßt sich dieses *Lacton* in eine ungesättigte Säure $C_{12}H_{20}O_3$, Kp.₃₀ 182—186°, umwandeln. Eine andere Veränderung der *Ketonsäure* wird durch Verschmelzen mit KOH herbeigeführt; als hauptsächliches Reaktionsprod. entsteht dabei eine ungesättigte, schwer flüchtige S. vom F. 172°, deren nähere Unters. noch aussteht.

III. Über $\Delta^{1,4}$ -Bicyclohexen, mitbearbeitet von Friedrich Pauly. Dieser KW-stoff, $C_{12}H_{18}$ (VIII.), sollte namentlich deshalb untersucht werden, um festzustellen, ob ein System konjugierter Doppelbindungen in einer Verb. dieser Formel normale oder anormale Refraktionswerte aufweisen würde. Man erhält ihn aus Cyclohexanonpinakon durch 1—2-stdg. Erhitzen mit verd. H_2SO_4 unter Rückfluß; Öl, Kp. 250—253°, Kp.₁₅ 120—125°, D.²⁰ 0,9485, $n_D^{20} 1,5287$. Die gefundene Molekularrefraktion (52,65) weist eine deutliche Erhöhung über den berechneten Wert (52,34) auf. Das Bicyclohexen addiert in Eisessiglg. 2 Mol. HBr; dem Dibromhydrat, weiße Nadeln (aus Methylalkohol), F. 68—69°, kommt wahrscheinlich Formel IX. zu.

Das höhere Homologe, das *Dimethyldicyclohexen*, erhält man bei analoger Umformung des 1,3-Methylcyclohexanons als einen zwischen 265 u. 267° sd. KW-stoff. (LIEBIGS Ann. 381. 95—113. [7/3.]; Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1910. 531 bis 540. [29/10. 1910.] Göttingen. Chem. Inst. d. Univ.) HELLE.

O. Wallach, *Reduktion von Sabinen*. Käufliches *Sabinen* nimmt bei Ggw. von metallischem Katalysator leicht 2 Atome Wasserstoff auf, so daß man den entstehenden KW-stoff $C_{10}H_{18}$ als *Dihydrosabinen* (Formel nebenstehend) betrachten muß. Der KW-stoff hat Kp. 156—157°, D_{20}^{20} 0,8120, $n_D^{20} = -2^{\circ} 2'$. (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1910. 544. [29/10. 1910.]



Göttingen. Chem. Inst. d. Univ.)

HELLE.

Schimmel & Co., *Ätherische Öle*. Die Stammpflanze *Andropogon Schoenanthus* subsp. *nervatus* Hack ist in dem vorigen Bericht (Bericht April 1911; C. 1911. I. 1837) irrtümlicherweise var. *nervatus* geschrieben worden. Öl aus Blättern von *Barosma crenulata* L. D_{15}^{15} 0,9364; $\alpha_D = -15^{\circ} 22'$; $n_D^{20} = 1,48005$, l. in 2,5 u. mehr Vol. 70%ig. A. unter Abscheidung von Paraffin. Das Öl war durch Cu grün gefärbt, nach dessen Entfernung bräunlichgelb; Geruch minzig. Öl von *Calamintha Nepeta*. Zwei in Dalmatien destillierte gelbliche Öle von minzigem Geruch. D_{15}^{15} 0,9305; $\alpha_D = +2^{\circ} 50'$; $n_D^{20} = 1,48441$; SZ. 0,9; EZ. 5,4. II. D_{15}^{15} 0,9395; $\alpha_D = +6^{\circ} 28'$; $n_D^{20} = 1,48920$; SZ. 0,9; EZ. 14,6, l. in 2—2,5 Vol. 70%ig. A., ca. 45% Pulegon. *Chlorocodonwurzelöl*. Das aus der Wurzel erhaltene Destillat liefert neben kleinen Mengen eines braunen Öles einen festen Körper, der ll. in Ä. und A., unl. in W. ist. Weiße, glänzende Nadeln aus A., F. 40—42°, von cuminartigem Geruch, der sich als *p-Methoxysalicylaldehyd* erwies. Das Gesamtdestillat hat einen an Rhabarber erinnernden Geruch. *Ceylon-Citronellöl*. Die Grenzwerte sind zu erhöhen auf D_{15}^{15} 0,915; $\alpha_D = -16^{\circ}$. Verd. Lsgg. haben eine leichte Opalescenz. *Bergamottöl*. Als Verfälschungsmittel dient ein von PARRY untersuchtes künstliches Öl von grünbrauner Farbe und angenehmem Geruch. D_{15}^{15} 0,8885; $\alpha_D = +36^{\circ}$; Estergehalt 40%; Abdampfückstand 6,2%; das wahrscheinlich aus Limonen, Linalool, Terpinylacetat und einem Ester vom Typus des Äthyleitrats besteht.

Mandarinöl aus unreifen Früchten. Das aus frischen unreifen Mandarinen gepreßte Öl war von olivgrüner Farbe und angenehmem Geruch. D_{15}^{15} 0,8665; $n_D^{20} = 1,47900$; SZ. 0,2; EZ. 17,3. Abdampfückstand 8%, l. in 0,5 Vol. u. mehr 95%ig. A. Die ersten 10% des Destillats zeigten $\alpha_D = +55^{\circ} 12'$. Aus reifen Mandarinen gepreßtes Öl: D_{15}^{15} 0,854—0,859; $\alpha_D = +65$ bis 75° ; $n_D^{20} = 1,475$ bis 1,478; SZ. bis 1,7; EZ. 5—10. Abdampfückstand 2,4—3,5%. Im *Reunion-Paraniumöl* wurde *inaktives α -Terpineol*, Krystalle, F. 34—35°, nachgewiesen. Nach PARRY dient Äthylloxalat als Verfälschungsmittel von Geraniumöl. — Öl von *Helichrysum angustifolium*. Das aus Dalmatien stammende Öl war von olivgrüner Farbe und von an römisch Kamillenöl erinnerndem Geruch. D_{15}^{15} 0,9005; $n_D^{20} = 1,48209$; SZ. 0,9; EZ. 61,1; l. in ca. 9 und mehr Vol. 90%ig. A. Die (Bericht April 1910. 69; C. 1910. I. 1718) beschriebenen Lemongrasöle stammen von einer Grasart, die als *Cymbopogon pendulus* Stapf identifiziert wurde. Im Vorlauf von *Cayenne-Linaloeöl* wurde *Methylheptenol* nachgewiesen. *Lorbeeröl*. Ein in Dalmatien gewonnenes Blätteröl zeigte: D_{15}^{15} 0,9268; $\alpha_D = -14^{\circ} 36'$; $n_D^{20} = 1,46813$; SZ. 0,5; EZ. 29,9, nach der Acetylierung 68,6; l. in 2,5 Vol. und mehr 70%ig. A. *Myrtenöl* aus Dalmatien. D_{15}^{15} 0,9254; $\alpha_D = +13^{\circ} 20'$; $n_D^{20} = 1,46694$; SZ. 1,0; EZ. 134,8, nach der Acetylierung 186,7; l. in 3,2 Vol. und mehr 70%ig. A. Öl

von *Ocimum viride*. Das aus der im tropischen Westafrika einheimischen Labiate *Ocimum viride* Wild. gewonnene braune Öl roch thymianartig. $D.^{15}$ 0,9338; $\alpha_D = 0^\circ$; $n_D^{20} = 1,50418$; l. in 4 Vol. und mehr 70%ig. A., die verd. Lsg. opalescierte. Enthält 52% Thymol. *Dalmatiner Pfefferminzöle*. Die aus frischem Kraut gewonnenen Öle hatten einen polciartigen Nebengeruch, der sich durch Rektifizierung beseitigen läßt. Rohöle: $D.^{15}$ 0,9074—0,9127; $\alpha_D = -15^\circ 45'$ bis $-20^\circ 58'$; $n_D^{20} = 1,46229$ —1,46684; SZ. 0—1,9; Estermenthol 3,4—4,8%; Gesamtmenthol 46,3 bis 54,2%; l. in 2,8—3,4 Vol. und mehr 70%ig. A.; in der Verdünnung meist Opalescenz. Rektifizierte Öle. $D.^{15}$ 0,9094—0,9141; $\alpha_D = -11^\circ 45'$ bis $-18^\circ 12'$; $n_D^{20} = 1,46041$ —1,46783; SZ. 0—1,0; Estermenthol 2,6—3,8%; Gesamtmenthol 39,6 bis 54,1%; l. in 2,8—3 Vol. 70%ig. A.; in der Verdünnung Opalescenz. Nach H. J. HENDERSON lieferten die in England an feuchten schattigen Orten gewachsenen Pfefferminzpflanzen eine Ausbeute von nur 0,1% Öl. $D. 0,9046$; $\alpha_D = -27^\circ$; Estermenthol 3,9%; freies Menthol 55,3%; Gesamtmenthol 59,2%. Zu gleicher Zeit wurde ein Kraut destilliert, das im Freien auf schwerem Lehmboden kultiviert war. Ausbeute 0,409%; $D. 0,9065$; $\alpha_D = -27,4^\circ$; Estermenthol 5,57%; freies Menthol 55,78%; Gesamtmenthol 61,35%. Pflanzen, die im Freien auf sandigem Boden gewachsen waren, lieferten Ausbeute 0,19%; $D. 0,9046$; $\alpha_D = -28,2^\circ$; Estermenthol 4,74%; freies Menthol 54,72%; Gesamtmenthol 59,46%. *Ungarisches Pfefferminzöl* wurde von K. IRK untersucht. $D.^{15}$ 0,90142—0,9157; $D.^{20}$ 0,89705—0,92; $\alpha_D^{20} = -26,51$ bis $-32,40^\circ$; $n_D^{20} = 1,4632$ —1,4666; l. in 2 bis 4 Vol. 70%ig. A., in 1—2 Vol. 80%ig. A. und in 0,5 Vol. 90%ig. A. Estergehalt 10,98—16,26%; Estermenthol 7,97—12,82%; Menthol 42,815—55,38%; Gesamtmenthol 56,48—65,19%; Menthol 7,379—13,21%. *Rosmarinöle aus Dalmatien* zeigten I. $D.^{15}$ 0,8941; $\alpha_D = 0^\circ 44'$; α_D der ersten 10% = $+2^\circ 40'$; VZ. 19,3; II. $D.^{15}$ 0,8945; $\alpha_D = 0^\circ 43'$; α_D der ersten 10% = $+2^\circ 28'$; VZ. 18,5; III. $D.^{15}$ 0,9003; $\alpha_D = +1^\circ 27'$; α_D der ersten 10% = $+1^\circ 14'$. Die an Terpenen reichen Öle waren l. in 0,5—0,8 und mehr Vol. 90%ig. A. Mit 10 Vol. 80%ig. A. gaben I. und II. keine klare Lsgg. *Dalmatiner Salbeöle*. Ein im August aus trockenem Salbei destilliertes Öl erhielt sich normal: $D.^{15}$ 0,9165; $\alpha_D = +25^\circ$; $n_D^{20} = 1,45871$; SZ. 1,0; EZ. 9,3; l. in 4 Vol. 70%ig. A., zeigte ein im Mai aus frischem Kraut gewonnenes Öl Abweichungen in der Dichte. $D. 0,9111$, l. in 1,1 Vol. 80%ig. A.; $\alpha_D = +20^\circ 22'$; SZ. 1,0; EZ. 10,3. *Sandelholzöl, Guyana*. Nach P. JEANCARD und C. SATIE sind die Eigenschaften des Öles abhängig von der Beschaffenheit des Ausgangsmateriales. I. Öl aus Zweigen. $D.^{15}$ 0,9665; $\alpha = -6^\circ 16'$; l. in 0,4 Vol. 85%ig., 1 Vol. 80%ig., 1,7 Vol. 75%ig. A., VZ. 44,1; EZ. nach der Acetylierung 92,4. II. Öl aus Stammholz. $D.^{15}$ 0,9806; $\alpha = 0^\circ$; l. in 0,4 Vol. 85%ig., 1 Vol. 80%ig., 10,8 Vol. 75%ig. A.; VZ. 46,9; EZ. nach Acetylierung 96,6. Öl aus Stücken ohne Rinde. $D.^{15}$ 0,9968; $\alpha = +0^\circ 30'$; l. in 0,3 Vol. 85%ig., 0,9 Vol. 80%ig., 20 Vol. 75%ig. A.; VZ. 13,3; EZ. nach Acetylierung 65,8. Die Fraktion, Kp_{20} 155—159° (ca. 50%), $D.^{23}$ 1,0378, $\alpha = -6^\circ$, l. in 1,6 Vol. 70%ig., 2,7 Vol. 65%ig. und in 6,5 Vol. 60%ig. A., enthält einen tertiären Alkohol, den Vff. Maronion nennen; er läßt sich nicht auf gewöhnliche Weise acetylieren. Als Verfälschungsmittel wurden Guajacholzöl u. Benzylacetat nachgewiesen. *Spanisches Hopfenöl*. Stammpflanze *Origanum hirtum* Lk. *α-albiflorum* Hassk. $D.^{15}$ 0,9231—0,9400; $n_D^{20} = 1,49394$ —1,50436; ca. 50—60% Phenole, die ausschließlich aus Thymol bestanden; l. in 1,3—1,5 Vol. 80%ig. A. *Dalmatiner Spiköl*. $D.^{15}$ 0,9033; $\alpha_D = -0^\circ 53'$; SZ. 0,9; EZ. 5,6 und $D.^{15}$ 0,9022; $\alpha_D = -0^\circ 10'$; SZ. 0,9; EZ. 5,4; l. in 4—5 Vol. 60%ig. A. *Spanisches Spiköl*. Aus Blüten 1,9% bräunlichgelbes Öl. $D.^{15}$ 0,9100; $\alpha_D = -2^\circ 20'$; $n_D^{20} = 1,46823$; SZ. 37; EZ. 7,0; l. in 2 Vol. 70%ig. A. *Sternanisöl*. Enthält in ganz geringen Mengen *d-α-Pinen*, *d-β-Phellandren*, *Dipenten* und *l-Limonen*, und einen terpenartig

riechenden Bestandteil. Kp. 163–168°; D_{15}^{15} 0,8551; $\alpha_D = +14^\circ 7'$; $n_D^{20} = 1,47343$. Öl von *Strobilanthes lupulinus*. Das aus Blütenknospen destillierte Öl hatte einen angenehm kräftigen Geruch. D_{15}^{15} 0,9648; $\alpha = -16^\circ 30'$; $n = 1,4688$; SZ. 1,7; EZ. 257. Indisches Terpentingöl von *Pinus longifolia* (Chir Pine). D_{15}^{15} 0,371; $\alpha = -0^\circ 45'$ und D_{15}^{15} 0,368; $\alpha = -2^\circ 10'$; bestand zu $\frac{1}{8}$ aus l-Pinen u. enthielt Sylvestren, vermischt mit hochsd. Terpenen. Öl aus wildwachsendem Wermut. D_{15}^{15} 0,9188; SZ. 1,3; EZ. 64,4; l. in 1 Vol. 80%ig. A. Geruchlich schlechter als das Öl von kultiviertem Kraut. — *Ylang-Ylangöl*. Ein aus frischen Blüten gewonnenes Öl, das sich im Geruch dem Canangaöl nähert, zeigte: D_{15}^{15} 0,9366; $\alpha_D = -17^\circ 1'$; $n_D^{20} = 1,48451$; SZ. 1,1; EZ. 136,3; l. in 8 Vol. und mehr 70%ig. A. mit Opalescenz. Das Öl aus gelagerten Blüten war geruchlich schlecht.

Als Neuheiten werden beschrieben: Öl von *Artemisia coerulescens* L. Die an den Küsten des Mittelländischen Meeres vorkommende Pflanze (Erba Santa Maria genannt) lieferte 0,24% eines Öls, das im Geruch Ähnlichkeit mit Ysopöl hatte, aber gleichzeitig an Ambra erinnerte. Bräunliche, mit Krystallen durchsetzte M, die bei 35–40° zu einer hellbraunen Fl. schm. D_{15}^{15} 0,9179; $\alpha_D = -5^\circ 50'$; SZ. 11,3; EZ. 42,0; unl. in 80%ig. A.; l. in jedem Vol. 90%ig. A. unter Abscheidung von Krystallen. Weiße, geruchlose Nadeln aus A., F. 108°. *Cardamomwurzelöl*. Aus Wurzeln von Indo-China citronengelbes Öl von eigentümlichem würzigem Geruch in 0,64% Ausbeute: D_{15}^{15} 0,9066; $\alpha_D = -32^\circ 57'$; $n_D^{20} = 1,48151$; SZ. 3,7; EZ. 87,9, nach der Acetylierung 96,7; l. in 0,5 Vol. 95%ig. A.; bei weiterer Zusatz von A. Trübung, die bei 4 Vol. A. wieder verschwand. Fraktion Kp. 35 bis 40°; $\alpha_D = -0^\circ 32'$, enthielt Cineol. Fraktion Kp. 117–120°, lieferte bei –18° in äth. Lsg. mit HCl gesättigt ein Chlorhydrat, $C_{13}H_{24} \cdot 3HCl$, F. 79–80°, aus dem mit Na-Acetat in Eg. ein Sesquiterpen abgespalten wurde, das sich als *Bisabolen* (Hauptbestandteil) erwies. Kp. 265–267°; D_{15}^{15} 0,8748; $\alpha_D = 0^\circ$; $n_D^{20} = 1,49063$. Der destillierte Rückstand enthielt ein Paraffin, F. 62–63°. *Cedernholzöl, ostafrikanisches*. Das Holz von *Juniperus procera* Hochst. lieferte bei Verwendung von Sägespänen 3,2% eines dunkelgelbbraunen Öles von deutlich an Vetiver erinnerndem Geruch. D_{15}^{15} 0,9876; $n_D^{20} = 1,50893$; SZ. 14,9; EZ. 8,4, nach der Acetylierung 70; $\alpha_D = -37^\circ 10'$ (ber.); l. in 1,6 Vol. 80%ig. und 0,5 Vol. 90%ig. A. Aus zerleinerten Brettchen wurden 3,24% eines halbfesten Öles erhalten. Die abgesaugten Krystalle bestanden aus *Cederncampher*, F. 86–87°. Das Öl D_{15}^{15} 1,0289; $n_D^{20} = 1,51011$; SZ. 27,06; EZ. 7,93, nach der Acetylierung 89,6; $\alpha_D = -32^\circ 30'$ (ber.); l. in 2 Vol. 80%ig. A. und 0,5 Vol. 90%ig. A. Öl von *Cinnamomum Burmanni*. In 0,5% Ausbeute bräunlichgelbes Öl von Ceylon-Zimtöl ähnlichem Geruch. D_{15}^{15} 1,0198; $\alpha_D = -1^\circ 50'$; $n_D^{20} = 1,58282$; l. in 0,8 Vol. 80%ig. A.; nicht klar l. in 10 Vol. 70%ig. A. Enthält 77% Zimtaldehyd u. ca. 11% Phenole. Öl von *Matricaria discoidea*. Die in Leipzig wachsende Kamille enthält in allen Teilen äth. Öl. Die ganze Pflanze liefert 0,15% eines dunkelbraunen, mit Paraffinkrystallen durchsetzten Öles, das im Geruch zwischen der gewöhnlichen und römischen Kamille steht. D_{15}^{15} 0,9175; SZ. 18,7; EZ. 77,5; nicht klar l. in 90%ig. A. Paraffin, F. 58 bis 61°. Öl von *Meriandra benghalensis*. Die Blätter dieser in Italien heimischen Labiate (*M. dianthera* Brig.) geben 1,5% eines hellgelben Öles, das im Geruch an Salbei u. Rosmarin erinnert. D_{15}^{15} 0,9513; $\alpha_D = -2^\circ 5'$; $n_D^{20} = 1,47490$; SZ. 3,7; EZ. 14,8; l. in 2 Vol. 70%ig. A. Erstarrt beim Abkühlen durch Abscheidung von d-Campher, F. 176°. *Santolinaöl*. Ein aus Turin stammendes Kraut lieferte 0,47% eines dunkelbraunen, im Geruche an Rainfarn erinnernden Öles. D_{15}^{15} 0,9065; $n_D^{20} = 1,50040$; SZ. 6,6; EZ. 16,4, nach der Acetylierung 74,2; l. in 0,5 Vol. u. mehr 90%ig. A. unter Paraffinabscheidung; unl. in 80%ig. A. Öl von *Satureja cuneifolia*. Die in Dalmatien destillierten bräunlichgelben Öle erinnern im Geruch an Thymian. D_{15}^{15} 0,9182–0,9444; $\alpha_D = -1^\circ 50'$ bis $5^\circ 15'$; $n_D^{20} = 1,49816$ bis

1,50556; Phenole 28—59% (Carvacrol); 1. in 1,2 Vol. 80%ig. u. 2,7 Vol. 70%ig. A. Die Nichtphenole rochen nach Cymol.

Das Untersuchungsverf. zum *Nachweis künstlicher Ester im Bergamottöl* (vgl. Bericht Oktober 1910; C. 1910. II. 1755; und Bericht April 1911; C. 1911. I. 1838) wurde so verbessert, daß auch Zusätze unter 5% Terpinylacetat mit Sicherheit nachweisbar sind. Je 2 ccm Öl werden in ca. 5 ccm A. gelöst und 1. mit 10 ccm $\frac{1}{2}$ -n. KOH 1 Stde. gekocht; 2. mit 20 ccm $\frac{1}{2}$ -n. KOH 2 Stdn. gekocht; 3. unter Zusatz von 25 ccm 96%ig. A. mit 10 ccm $\frac{1}{2}$ -n. KOH 1 Stde. gekocht. Bei reinem Bergamottöl und Lavendelölen betrug die Differenz der EZ. des 2 Stdn.- und des verd. 1 Stdn.-Vers. bis 3 höchstens 4, während die durch normale Verseifung ermittelte EZ. in der Mitte liegt. Setzt man dem Öl Terpinylacetat zu, so wird die Differenz größer, und zwar erhöht sich entsprechend dem Gehalt an Terpinylacetat die EZ. der 2 Stdn.-Verseifung, während die des mit A. verd. Öles nur wenig ansteigt. Die EZ. der normalen Verseifung hält stets ungefähr die Mitte. Ein Zusatz von 2% Terpinylacetat gibt eine Differenz der EZ. von 6,4; 10% geben Differenz 19. (Geschäftsbericht. Oktober. 1911. Miltitz bei Leipzig.) ALEFELD.

L. Francesconi und E. Sernagiotto, *Einwirkung von Nitrosylchlorid auf das ätherische Öl von Bupleurum fruticosum. Nitroschloride.* (Vgl. S. 1540.) Da in der ursprünglichen Form die WALLACHSche Methode (LIEBIGS Ann. 253. 110) versagte, verfahren Vff. in der Weise, daß sie zu 5 ccm äth. Öl in 20 ccm A. 7 ccm Amylnitrit oder 11 ccm Äthylnitrit gaben und zu der gutgekühlten Mischung unter fortwährendem Rühren 8 $\frac{1}{2}$ —9 ccm mit trockenem HCl bei gewöhnlicher Temp. gesättigten 96%ig. A. fügten (Ausbeute 0,4—1,25 g je nach den benutzten Fraktionen des Öls). Diese modifizierte Methode lieferte bei Carven allerdings schlechtere Resultate als die ursprüngliche WALLACHSche Vorschrift. Die verschiedenen Fraktionen des Öles (vgl. folg. Ref.) ergaben immer dasselbe *Nitroschlorid*, bezw. Gemisch von Nitroschloriden der Zus. $C_{10}H_{16}ONCl$, F. 80—97°, meist 92—94°, $[\alpha]_D = -196,2$ bis $-210,6^\circ$. Die ebenfalls nach WALLACH durchgeführte Spaltung des in Chlf. gel. Nitroschlorids, $[\alpha]_D = -202,63^\circ$, durch Füllen mit Methylalkohol ergab eine weniger l. Fraktion β , F. 100—101°, $[\alpha]_D = -285^\circ$, und eine leichter l. α , F. 101—102°, $[\alpha]_D = -175^\circ$. Es bestehen also in dem Gemisch der Nitroschloride mindestens 2 Nitroschloride, die sich außer durch ihre Löslichkeit in Chlf. und durch ihr Drehungsvermögen auch durch die Krystallform zu unterscheiden scheinen. Vff. haben in einem dem von DEUSSEN (LIEBIGS Ann. 369. 41; C. 1909. II. 200) angegebenen ähnlichen App. größere Mengen des Nitroschlorids bereitet, so z. B. etwa 50 g desselben aus 200 ccm ätherischem Öl durch 280 ccm Amylnitrit, 500 ccm A. als Lösungsmittel, 360 ccm alkoh. HCl u. 200 ccm Fällungsalkohol. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 20. II. 190—96. 20/8. Cagliari. Chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

L. Francesconi und E. Sernagiotto, *Das ätherische Öl von Bupleurum fruticosum Linn.* (Vgl. vorst. Ref.) Das Öl wurde in größeren Mengen aus Pflanzen von Laconi in der Provinz Cagliari gewonnen, und zwar ergaben die Zweige 1%, die Blätter zu Zeiten der Blüte 1—3% und die Blüten selbst 3,75% Öl. Das durch Dest. der Blätter gewonnene Öl, $n_D = 1,481$, $[\alpha]_D +30,61^\circ$, $D_{15} 0,8507$, $VZ. 8,99$, wurde im Vakuum in 17 Fraktionen zerlegt, die im Drehungsvermögen zwar große Unterschiede ($\alpha_D = +19,15$ bis $53,37$) zeigten, aber in den anderen Werten wie D . ($D_{15} 0,8517$ — $0,8573$), Refraktionsindex ($n_D = 1,4712$ — $1,4874$) keine großen Unterschiede aufwiesen. In dem Öl ist die Ggw. verschiedener Terpene mit Doppelbindungen anzunehmen. In allen Fraktionen fanden sich geringe Mengen

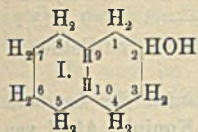
freier S. wie auch von freiem Alkohol, $C_{10}H_{16}O$, und von Äther. Im Rückstand, sowie in dem im Wasserdampfstrom erhaltenen Destillat häufen sich Säure, Alkohol und Äther an, wie aus der Erniedrigung des Drehungsvermögens und des Refraktionsindex, sowie aus der Erhöhung der D. dieser Fraktionen hervorgeht. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 20. II. 230. 3/9. Cagliari. Allgem. Chem. Univ.-Inst.)
ROTH-Cöthen.

Hugo Weil, *Über die Einwirkung von Natriumamalgam auf Naphtholcarbonsäuren*. I. *Reduktion von 1,2- und 2,3-Naphtholcarbonsäure*. (Vorläufige Mitteilung.) 1,2-Naphtholcarbonsäure gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam in borsaurer Lsg. (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 4147; C. 1908. I. 105) 1,2-Naphtholaldehyd, wenn man durch Zusatz von Disulfit, dessen saure Rk. man zweckmäßig durch neutrales Sulfit abstumpft, eine weitergehende Reduktion des Aldehyds verhindert. — 2,3-Naphtholcarbonsäure gibt einen *Tetrahydronaphthalinaldehyd*, der sich wie ein fetter Aldehyd verhält u. FEHLINGSche Lsg., sowie ammoniakalische Silberlsg. schon in der Kälte reduziert. — Von den beiden *Naphthalincarbonensäuren* wird unter den angegebenen Bedingungen die α -Säure nicht angegriffen, während die β -Säure eine geringe Menge β -Naphthalinaldehyd, aber keinen kernhydrierten Aldehyd liefert. (Vgl. Diss. HERMANN OSTERMAIER, Gießen 1910.)

II. *Reduktion substituierter Naphtholcarbonsäuren*. (In Gemeinschaft mit Walter Heerdt, Inaug.-Diss., Gießen 1911.) Die Reduktion von Acetyl-, Amino-, Brom- und Chlor-2-naphthol-3-carbonsäure ergab wie die der 2,3-Naphtholcarbonsäure stets nur den Tetrahydroaldehyd (s. o.); sein Hydrazon schm. bei $106,5^\circ$. — 4-Amino-1,2-naphtholcarbonsäure wird durch Natriumamalgam in borsaurer Fl. nicht merklich angegriffen. — 4-Sulfo-1,2-naphtholcarbonsäure gibt, ebenso behandelt, unter Abspaltung der Sulfogruppe den 1,2-Naphtholaldehyd. — Brom-1-naphthol-2-carbonsäure, B. aus 95 g Naphtholcarbonsäure mit 80 g Br in Eg.; kuppelt mit Diazoverb. unter Abspaltung von HBr; das Br steht also in p-Stellung. Gibt bei der Reduktion mit 3%ig. Natriumamalgam in borsaurer Lsg., wobei man durch geeignete Zugabe von HCl immer schwach sauer hält, ein Prod., das größtenteils aus Brom-1-naphthol-2-aldehyd, $C_{11}H_7O_2Br$, besteht, dem aber vermutlich halogenfreier Aldehyd beigemengt ist; letzterer entsteht in überwiegender Menge, wenn man bei höheren Temp. oder sehr schnell reduziert. Der gebromte Aldehyd bildet gelbe Nadeln, aus h. A., F. 112° ; ll. in Ä., wl. in k. A., unl. in W.; unverändert l. in Alkalien. — Phenylhydraxon, $C_{17}H_{13}ON_2Br$; gelbe Blättchen, F. 159° . — Schiffsche Basen: mit Anilin, $C_{17}H_{12}ONBr$; orangegelbe Nadeln, F. 161° ; mit o-Toluidin: gelbrote Nadeln, F. 188° ; mit p-Toluidin, $C_{18}H_{14}ONBr$; gelbrote Nadeln, F. 171° ; mit α -Naphthylamin, $C_{21}H_{14}ONBr$; rotes, krystallinisches Prod., F. 196° .

Chlor-1-naphthol-2-carbonsäure, $C_{11}H_7O_2Cl$, B. aus 1,2-Naphtholcarbonsäure in Eg. mit Cl; aus A., F. 228° ; Stellung des Cl wie bei der Br-Verb. Gibt, mit Soda in W. neutralisiert, dazu Sulfit u. Borsäure bei der Reduktion mit 3%ig. Amalgam, mit HCl schwach sauer gehalten, immer den Chlor-1-naphthol-2-aldehyd, $C_{11}H_7O_2Cl$; gelbe Nadeln, aus h. A., F. 103° ; Löslichkeit wie bei der Bromverb. Das Na-Salz, $C_{11}H_6O_2ClNa$, bildet gelbe Blättchen. — Oxim, $C_{11}H_8O_2NCl$; B. bei Siedetemp.; aus A., F. 194° . — Phenylhydraxon, $C_{17}H_{13}ON_2Cl$; gelbe Blättchen, F. 153° . — Aldazin, $C_{22}H_{14}O_2N_2Cl_2$; gelbe Nadeln, F. 179° . — Schiffsche Basen: mit Anilin, $C_{17}H_{12}ONCl$; gelbe Nadeln, F. 157° ; mit o-Toluidin: orangegelbe, krystallinische Substanz, F. 183° ; mit p-Toluidin, $C_{18}H_{14}ONCl$; orangegelbe, krystallinische Substanz, F. 164° ; mit α -Naphthylamin, $C_{21}H_{14}ONCl$; rotgelbe Blättchen, F. 188° . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3058–62. 11/11. [7/9.] München. Chem. Lab. von H. WEIL.)
BUSCH.

Luigi Mascarelli, *Über die beiden Formen des Dekahydro- β -naphthols.* (Ein besonderer Fall der Stereochemie.) Für Dekahydro- β -naphthol gibt LEROUX (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 590) F. 75°, Kp. 238° an, während IPATIEW (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1288) für diese Verb. F. 99–100° und Kp. 242–244° annimmt. Das Prod. von IPATIEW konnte Vf. durch fraktionierte Krystallisation in 2 Verbb. gleicher Zus. und gleichem Verhalten, die aber bei 75°, bezw. 103° schm., zerlegen. Unter Zugrundelegung der Formel I. für das Dekahydro- β -naphthol muß man die drei as. C-Atome 2, 9 u. 10 annehmen, woraus sich folgende Stereoisomere ergeben würden:

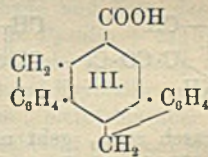
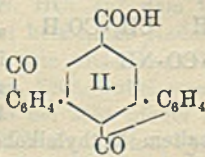
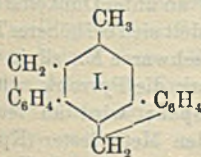


| | A | | B | | C | | D | |
|---------------------------|---|---|---|---|---|---|---|---|
| C ₉ | + | + | - | - | + | + | - | - |
| C ₁₀ | + | + | - | - | - | - | + | + |
| C ₃ | + | - | + | - | + | - | + | - |
| | a | b | c | d | e | f | g | h |

Da aber dieselben Verhältnisse vorliegen, wie z. B. nach PICCINI (Gazz. chim ital. 30. I. 125) beim Granatan- und Tropankern (vgl. auch ASCHAN, LIEBIGS Ann. 316. 204 u. SKRAUP, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 3981), so entfallen die den Typen A und B entsprechenden Isomeren. Die verbleibenden möglichen vier Konfigurationen e, f, g, h sind optische Antipoden, d. h. e ist der Antipode von h und f von g. Die beiden Isomeren des Dekahydro- β -naphthols wären also 2 racemische Verbb.

Experimenteller Teil. Mitbearbeitet von Giacomo Recusani. Dekahydro- β -naphthol von IPATIEW, Kp._{13–14} 125–127°, wurde im Vakuum fraktioniert destilliert, die Fraktionen unter starker Kühlung mehrmals mit PAe. gefällt und so erhalten: a) durchscheinende Krystalle, C₁₀H₁₈O, F. 75°; Mol.-Gew. gef. kryoskop. in Essigsäure 146,3–156,1, ber. 154, u. b) weiße, prismatische Krystalle, C₁₀H₁₈O, F. 103°; Mol.-Gew. gef. 144,6–162,3; etwas weniger l. in organischen Solvenzien als a). Beide Formen sind in neutraler und saurer Lag. gegen KMnO₄ beständig. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma 20. [5] II. 223–27. 3/9.) ROTH-Cöthen.

D. Marotta, *Über die Oxydation des Phthalacens.* Phthalacen, nach ERRERA (Gazz. chim. ital. 37. II. 626; C. 1908. I. 644) ein 3,4,5,6-Di-o-benzaltol (Formel I.), liefert im Einklang mit dieser Formel, mit HNO₃ die 3,4,5,6-Di-o-benzoylbenzoesäure (Formel II.), die bei der Reduktion die 3,4,5,6-Di-o-benzalbenzoesäure (Formel III.) ergibt.



Experimenteller Teil. 3,4,5,6-Di-o-benzoylbenzoesäure, C₂₁H₁₀O₄ (Formel II.). B. aus 1 g Phthalacen und 20 ccm HNO₃, D. 1,035, beim 5-stdg. Erhitzen im Einschmelzrohr bei 200° und erneutem Erhitzen auf 200° nach neuem Zusatz von 10 ccm HNO₃. Braunrote Krystalle (aus Nitrobenzol oder besser Xylol), F. 299 bis 300°. K-Salz, C₃₁H₉KO₄·3H₂O, bei 110° wasserfrei, gelbes Pulver, ll. in W., weniger l. in A., leicht hydrolysierbar. Äthylester, C₂₆H₈O₂COOC₂H₅, aus dem Ag-Salz durch C₂H₅J. Gelbe Nadeln (aus A.), F. 230°. — 3,4,5,6-Di-o-benzalbenzoe-

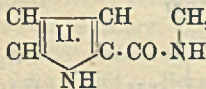
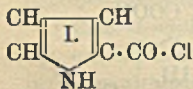
säure, $C_{21}H_{14}O_2$ (Formel III.). B. aus 1 g der Säure, F. 299—300°, bei 5-stdg. Erhitzen mit 1 g rotem P und 10 g HJ, D. 1,7, im Einschmelzrohr auf 200°. Gelbe Nadeln (aus Xylol), F. über 300°. *Äthylester*, $C_{20}H_{13}COOC_2H_5$, braune Krystalle (aus Bzl. und A.), F. 136—137°. (Gazz. chim. ital. 41. II. 59—63. 19/9. [13/2.] Palermo. Allgem. chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

A. Smits und J. P. Treub, *Über den Verlauf der PT-Linien für konstante Zusammensetzung im System Äther-Anthrachinon*. (Vgl. SMITS, Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 18. 294 und 297; C. 1910. I. 1403; Ztschr. f. physik. Ch. 76. 445; C. 1911. I. 1750.) Vff. diskutieren die PT-Durchschnitte der Flächen fest-flüssig und flüssig-dampfförmig im System Äther-Anthrachinon für verschiedene konstante Werte der Zus. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 20. 142—48. 12/7. [24/6.*] Amsterdam. Anorgan.-chem. Lab. d. Univ.) GROSCHUFF.

F. Schwers, *Dichte und Refraktion des Systems Furfurol-Wasser*. Für eine Reihe verschieden konzentrierter Furfurol-Wasser-Mischungen bestimmt Vf. die Kontraktion des Index C_n u. des Volums C_v und berechnet daraus die Refraktionskonstante $A = \frac{C_v}{C_n}$. Bei gleicher Temp. und gleicher Wellenlänge bleibt A konstant, ändert sich aber bei gleicher Temp. mit wechselnder Wellenlänge. Bei wenig erhöhter Temp. ändert sich A wenig, so daß als einzig deutliche Abhängigkeit die von der Wellenlänge in Erscheinung tritt. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1911. 641—52. [5/8.*] Juni; Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 20. II. 398—405. 15/10. Pisa. Inst. d. Univ. f. allgem. Chem.) LÖB.

Emil Fischer und Donald D. Van Slyke, *Über einige Verwandlungen der α -Pyrrolcarbonsäure*. α -Pyrrolcarbonsäure läßt sich trotz der Empfindlichkeit des Pyrrolringes gegen SS. verhältnismäßig leicht in α -Pyrrolychlorid (I.) überführen, u. dieses ist ein bequemes Material für die Bereitung mancher Pyrrolderivate. Es läßt sich auch mit Glykokollester kuppeln, und durch nachträgliche Verseifung erhält man so α -Pyrrolyglycin (II.), das bis zu einem gewissen Grade der Klasse der Dipeptide zugezählt werden darf. Die α -Pyrrolcarbonsäure zeigt in wss. oder alkoh. Lsg. eine bemerkenswert kräftige rote Färbung mit $FeCl_3$. Diese Ähnlichkeit mit den Phenolcarbonsäuren bildet ein neues Beispiel für die Analogie zwischen Pyrrol und Phenol.

α -Pyrrolychlorid, C_4H_4ONCl (I.), aus α -Pyrrolcarbonsäure beim Schütteln mit PCl_5 in gut gekühlter Chloroformlsg.; farblose Krystalle (aus Ä. + Lg.); sintert von 110° an unterDunkelfärbung; verwandelt sich bei höherer Temp. in eine schwarze M., all. in Chlf.; gibt stark die Pyrrolrk. mit dem Fichtenspan; wird an feuchter



Luft rasch zers., geht mit eiskaltem Methylalkohol in den Methylester (Kp_{12-16} 115—120°), in äth. Lsg. mit NH_3 in das *Amid*, $C_5H_9ON_2$ (*Carbopyrrolamid*; Krystalle [aus W.]; F. 176,5° [korr.]), mit etwas mehr als 2 Mol. Anilin in das *Anilid der α -Pyrrolcarbonsäure*, $C_{11}H_{10}ON_2$, über; verwachsene Prismen (aus 30%ig. h. A.); F. 153—154° (korr.); all. in Ä., ll. in Aceton und Essigester, l. in Chlf., wl. in sd. W. — α -Pyrrolyglycin, $C_7H_9O_3N_2$ (II.); spindelförmige, vielfach sternförmig verwachsene Krystalle (aus wenig w. W.); F. 167° (korr.); all. in A. und Aceton, weniger l. in Ä., Chlf. und PAe.; gibt in wss. Lsg. mit $FeCl_3$ keine charakteristische Färbung, auch kaum eine Fichtenspanrk.; dagegen geben die Prodd. der

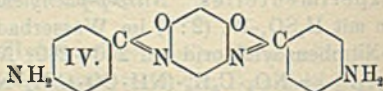
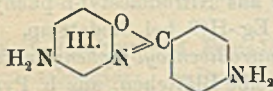
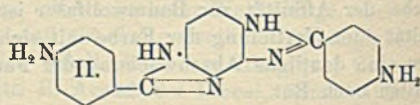
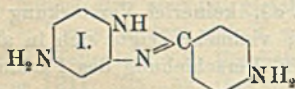
trockenen Dest. sehr stark die Fichtenspankr. — Äthylester, $C_9H_{12}O_2N_2$; mkr. Blättchen (aus h. Bzl.), sechsseitige Blättchen (aus W. von 50—60° beim Abkühlen auf 0°); F. 118° (korr.); ll. in A., Aceton, Chlf. und Eg., wl. in PAc. — Die Reduktion des Methylesters mit Na u. A. ergab kein Prolin, jedoch eine mit Wasserdämpfen sehr schwer flüchtige Base, die mit Phosphorwolframsäure einen starken Nd. gibt und im Geruch an Pyrrolidin erinnert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3166—71. 11/11. [28/10.] Chem. Inst. Univ. Berlin.) BLOCH.

O. Kym, *Beitrag zur Kenntnis der Benzimidazole und deren Azofarbstoffderivate*. (Experimentell bearbeitet von S. Kowarski) (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 1070; C. 1904. I. 1273). Die vorliegende Unters. wurde ausgeführt, um zu ermitteln, welchen Einfluß ein zweiter mit demselben Benzolkern verbundener Imidazolring mit freier Iminogruppe auf Farbe u. Affinität der entsprechenden Farbstoffderivate zur Baumwollfaser haben würde, resp. um zu ermitteln, ob eine solche Verdopplung des Imidazol- oder Oxazolringes auch eine Verstärkung der Farbkraft und Affinität zu vegetabilischen Faser mit sich bringen würde. — Da auf die Darst. einer symm. Benzdiimidazolbase wegen der schwierigen Beschaffung des Ausgangsmaterials verzichtet werden mußte, wurde die unsymm. Benzdiimidazolbase II. dargestellt. Sowohl bei dieser Verb. als auch bei der symm. Benzdioxazolbase IV. zeigte es sich, daß die Verdopplung des Imidazol-, bezw. Oxazolringes, der doch die alleinige Ursache der Affinität zur Baumwollfaser ist (vgl. l. c.), keinerlei Verstärkung der Affinität oder Vertiefung der Farbe mit sich bringt; vielmehr zeigte sich in allen Fällen eine deutliche Abschwächung der Farbkraft u. Verschiebung des Farbtones von Blau nach Rot.

Experimentelles. *Nitro-p-phenylendiamin*, B. aus Nitrodiacetyl-p-phenylendiamin mit H_2SO_4 -W. (2:1) im Wasserbad oder mit Eg.-HCl bei Siedetemp. Gibt mit p-Nitrobenzoylchlorid bei 240—260° *Nitro-p,p'-dinitrotribenzoyl-p-phenylendiamin* $C_{10}H_{13}O_8N_5 = NO_2 \cdot C_6H_5 \cdot (NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2)_2$; goldgelbe Blättchen, aus h. Pyridin + dem doppelten Volumen A., F. über 305°; nur in h. Pyridin zll. Derselbe Körper entsteht auch durch direkten Ersatz der Acetylgruppen des Nitrodiacetyl-p-phenylendiamins durch den p-Nitrobenzoylrest auf dieselbe Weise. — *2,3-Dinitro-p,p'-dinitrotribenzoyl-p-phenylendiamin*, $C_{20}H_{13}O_{10}N_6 = (NO_2)_2C_6H_4(NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2)_2$, B. aus Dinitrodinitrotribenzoyl-p-phenylendiamin mit rauchender HNO_3 bei gewöhnlicher Temp. oder aus Dinitrodiacetyl-p-phenylendiamin mit p-Nitrobenzoylchlorid bei 150—200°; blaßgelbe Nadelchen, aus Aceton + h. W., F. 262°, kristallisiert aus A., Aceton oder Pyridin; l. in k., verd. NaOH, woraus es durch SS. in hellgelben Flocken gefällt wird. — *p,p'-Diaminodi- α -phenylbenzdiimidazol*, $C_{20}H_{16}N_6$ (II), B. aus vorstehendem Nitrokörper in k. verd. NaOH, Wiederausfällen mit verd. HCl, Erhitzen mit Sn und konz. HCl auf dem Wasserbade und Zers. des wl., intensiv gelb gefärbten Zinnsalzes; hellbraune Nadeln, aus h. Pyridin + ca. 8 Tln. W.; zeigt keinen festen F.; hält, wie viele Aminobenzimidazole hartnäckig Konstitutionswasser fest; sintert bei ca. 230°, wobei es anscheinend Krystallwasser verliert, wird dann wieder fest, um bei 255° wieder zu schm.; bleibt bis über 300° vollkommen unzers.; ll. in verd. HCl, A., Aceton, Pyridin; scheidet sich auf Zusatz von W. aus diesen Lösungsmitteln kristallinisch ab; alle Lsgg. zeigen intensiv blauviolette Fluorescenz, ein sicheres Kennzeichen aller α -Phenylaminobenzimidazole (vgl. l. c.); Aminobenzimidazole, die in der α -Stellung statt eines aromatischen Restes die Gruppen C-H, C-OH oder C-CH₃ enthalten, zeigen dagegen keinerlei Fluorescenz. Mit Essigsäureanhydrid gibt die Base ein weißes, in allen Lösungsmitteln fast unl. Diacetylderivat.

4,6-Dinitro-p,p'-dinitrotribenzoylresorcin, $C_{20}H_{10}O_{12}N_4 = (NO_2)_2C_6H_2(O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2)_2$, B. aus Dinitroresorcin mit p-Nitrobenzoylchlorid bei 220—230°; braungelbe

Nadeln, aus sd. Eg. + h. W., F. 178°; zll. in h. Eg., Aceton; sl. in Pyridin, wobei es aber verändert wird und beim Verdünnen mit W. als intensiv gelbe Gallerte ausfällt. Gibt bei der Reduktion mit Zinnchlorür, konz. HCl und etwas Sn bei Wasserbadtemp. die Diaminobenzdioxazolbase IV., aber nur in sehr geringer Ausbeute, da unter dem Einfluß der sd. HCl zweifellos ein großer Teil des Nitrobenzoylderivates verseift wird; möglicherweise wird auch ein Teil des schon gebildeten Oxazolringes, der viel leichter aufspaltbar ist als der Imidazolring, bei längerem Kochen mit HCl wieder aufgespalten. Bei der Reduktion mit Eg. und Eisenfeile tritt momentane Zers. ein. — *p,p'*-Dinitrodi- α -phenylbenzdioxazol, $C_{20}H_{10}O_6N_4$ (analog Formel IV.), B. aus salzsaurem Diaminoresorcin mit *p*-Nitrobenzoylchlorid in Nitrobenzol bei Siedetemp.; hellgelbliche Nadelchen, aus Nitrobenzol, F. über 300°; unl. in SS., desgleichen in k. Alkali; wird von h. NaOH unter Zers. langsam gelöst; fast unl. in sd. A., wl. in h. Eg. Verwendet man bei der Darst. ein niedriger sd. Lösungsmittel, am besten Xylol, so entsteht *p,p'*-Dinitrodi-*benzoylaminoresorcin*, $C_{20}H_{14}O_6N_4 = (OH)_2C_6H_3(NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2)_2$, neben dem Dinitrodioxazol; orangefarben, aus k., verd. NaOH + verd. HCl, schm. noch nicht bei 300°; unl. in sd. A., Bzl., Xylol, fast unl. in sd. Eg.; in verd. NaOH l. mit tiefbrauner Farbe, verändert sich bei längerem Stehen oder Aufkochen der Lsg. Gibt beim 4-stdg. Erhitzen auf 260—270° das Dinitrobenzdioxazol. — *p,p'*-Diaminodi- α -phenylbenzdioxazol, $C_{20}H_{14}O_2N_4$ (IV.), B. aus dem Dinitrodioxazol in 80% ig. Essigsäure mit



Zn-Staub bei Siedetemp.; weiße, krystallinische Flocken aus sd. Aceton + W., hat keinen bestimmten F., sintert bei ca. 170° und bleibt dann bis 300° unverändert; zeigt mit Ä.-Ä. blauviolette Fluorescenz; unl. in verd. NaOH, ll. in HCl, fällt mit NH_3 daraus flockig-krystallinisch wieder aus; ll. in h. Aceton, etwas schwerer in A., sl. in Pyridin. Wird beim Befeuchten mit Essigsäureanhydrid u. Abdampfen auf dem Wasserbade sofort acetyliert und ist dann unl. in verd. HCl.

| | Kombination mit: | | |
|------|-------------------------------|-------------------------------|------------------------------|
| | Aminonaphtholdisulfosäure (H) | β -Naphtholdisulfosäure | α -Naphthol |
| I. | blau | hellviolett | violettstichigrosa |
| II. | dunkelviolett | blasser violett | rosa, weniger violettstichig |
| III. | lilaviolett | blaustichigrot | rosa |
| IV. | bräunlichviolett | blasser, lilablaustichig | blasser, braunstichigrosa |

Vergleichende Ausfärbungen auf Baumwolle mit den durch Diazotierung des Diaminomonobenzimidazols (I.), Diaminomonobenzoxazols (III.) u. des entsprechenden -benzimidazols (II.) u. -benzdioxazols (IV.) u. Kupplung mit Aminonaphtholdisulfosäure (H) etc. erhaltenen Farbstoffen führten zu dem aus vorstehender Tabelle und aus der Einleitung zu ersiehenden Ergebnis. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2919 bis 2932. 21/10. [7/9.] Zürich. Univ.-Lab.)

BUSCH.

K. A. Hofmann und Heinrich Hock, *Diazohydrizide aus Diazotetrazol*, Beitr. zur Kenntnis der Stickstoffketten. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1866; u.

HOFMANN, HOCK, KIRMREUTHER, LIEBIGS Ann. 380. 131; C. 1910. II. 288; 1911. I. 1545.) Vff. haben in vorliegender Arbeit aus Diazotetrazol und Hydrazinen die für die Frage nach der Existenz und Reaktionsfähigkeit von Stickstoffketten wichtigen Tetrazene, $R \cdot N : N \cdot NH \cdot NH \cdot R$, bzw. $R \cdot N : N \cdot N(NH_2) \cdot R$, in neuen, beständigen Repräsentanten dargestellt. — Die Diazohydrate aus Diazotetrazolsäure sind zwar sehr reaktionsfähig und verpuffen bei erhöhter Temp., doch vertrugen alle monatelanges Aufbewahren, selbst im Sommer bis zu 35° , obwohl das Diazotetrazol selbst in ziemlich verd. wss. Lsg. alsbald spontan explodiert (vgl. THIELE, LIEBIGS Ann. 270. 55 ff.). Vff. führen die im Vergleich mit den Abkömmlingen der Phenyl diazoniumsalze enorme Beständigkeit der Diazotetrazolhydratide auf die ungewöhnliche Häufung der Stickstoffatome zurück, welche dazu verhilft, daß die noch unverbrauchten Affinitäten der Stickstoffatome die für sich allein hinfalligen Teile stützen. — Der Zerfall der Stickstoffketten erfolgt bei den Tetrazenen mit gerader Stickstoffkette in alkal. Lsgg. nach dem von CURTIUS gegebenen Schema I, in saurer Lsg. überwiegend in der von FISCHER und WOHL gekennzeichneten Richtung II; letzteres gilt auch für die in alkal. Lsg. beständigen verzweigten Tetrazene, $R \cdot N_2 \cdot N(NH_2) \cdot R$, bei saurer Spaltung.

Diazotetrazolaminoguanidin, $C_2H_5N_{10} + 1H_2O = HN_4C \cdot N_2 \cdot NH \cdot NH \cdot C(NH_2)(NH) + H_2O$, Bildung aus den Komponenten in essigsaurer Lsg. (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1091; C. 1910. I.

I. $R \cdot N_2 \cdot NH \cdot NH \cdot R$ II. $R \cdot N_2 \cdot NH \cdot NH \cdot R$ 1921); blaßgelbe Nadelchen, doppelbrechend, zers. sich gegen 142° ; hält sich auch in feuchter Luft u.

bei Temp. von $25-35^\circ$. Reagiert in W. (darin merklich l.) gegen Lackmus sauer, ll. auch in verd. S., z. B. 3%ig. HNO_3 , ohne indessen charakteristische Salze zu bilden. Gibt mit konz. HJ bei Luftausschluß ein *Perjodid*, $C_2H_7N_{10}J_2$; oberflächlich glänzend schwarze, von Braun nach Schwarz pleochroitische Krystalle mit würfelförmlichem Habitus; verpufft, wie das Ausgangsmaterial, nur schwach, explodiert aber in Berührung mit $AgNO_3$ und HNO_3 äußerst gefährlich; mit Natriumacetatlg. gibt das Perjodid unter Hydrolyse das anfängliche Hydrazid. — Geschlammtes Quecksilberoxyd verändert das Diazotetrazolaminoguanidin bei gewöhnlicher Temp. nicht; FEHLINGSche Lsg. entwickelt Stickstoff und hinterläßt anscheinend Diazotetrazolkupfer; Benzaldehyd gibt keine Verb.; NaOH spaltet es bei gewöhnlicher Temp. nach Schema I. unter B. von *Tetrazylazoimid*, NH_3 u. Cyanamid. Beim Kochen mit 4%ig. H_2SO_4 oder HNO_3 entstehen Cyan, N, Aminoguanidin, bzw. seine Spaltungsprodd. u. *Aminotetrazolsäure*; die aus letzterer mit überschüssigem $AgNO_3$ erzielte Fällung stellt ein Doppelsalz, $H_2NCN_4Ag \cdot AgNO_3$, dar; die Stickstoffentw. erfolgt nach Schema II., bei der neben Aminoguanidin primär Diazotetrazolsalz entsteht, das beim Kochen mit W. fast ganz in Cyan und N zerfällt; die primäre Abspaltung von Diazotetrazol, auf der auch wohl die früher (l. c.) mit dem Guanyl nitrosoaminoguanyltetrazen erzielten Färbungen beruhen, läßt sich nachweisen durch Erwärmen mit β -Naphthylamin in saurer Lsg., wobei ein rotgelber Azofarbstoff entsteht. Die Bildung von Aminotetrazolsäure erfolgt nach Schema I., wobei primär Aminotetrazol und Carbamidimidazid entsteht, welches letzteres nach THIELE und HANTZSCH (LIEBIGS Ann. 314. 339; C. 1901. I. 441) beim Kochen der wss. Lsg. fast quantitativ in 1 Mol. Aminotetrazol übergeht. Mit steigender Säurekonzentration gewinnt Spaltung nach I. die Oberhand, beim Kochen mit W. II., wobei außerdem in geringer Menge das Prod. der Alkalisplaltung, Tetrazylazoimid, auftritt. — Das schon früher (l. c.) erhaltene *Guanyl nitrosoaminoguanyltetrazen*, $H_3ON_4C \cdot N_2 \cdot NH \cdot NH \cdot C(NH_2)(NH)$, das sich in fast zwei Jahren in feuchter Luft und bei hoher Sommertemp. nicht zers. hatte, zeigte mit NaOH, W. oder SS. dieselben Spaltungen.

Diazotetrazolsemicarbazid, $C_3H_5ON_6 + 1H_2O = HN_4C \cdot N_2 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2 + 1H_2O$, B. aus k. Lsg. von Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat mit Diazotetrazollsg. oder aus Acetonsemicarbazid und Diazotetrazol; farblose, doppeltbrechende Kryställchen, aus k. Lauge + HNO_3 , F. 122° , verpufft erst bei sehr hoher Temp.; ist unbegrenzt haltbar; reagiert trotz seiner geringen Löslichkeit in W. gegen Lackmus stark sauer und wird von Laugen zunächst unverändert gel., erst nach langem Verweilen tritt Spaltung nach I. ein unter B. von Tetrazylazoimid und Harnstoff, bezw. dessen Spaltungsprodd.; dieselbe Spaltung erfolgt bei längerem Erhitzen mit W. oder verd. SS., im Gegensatz zu vorstehend beschriebener Verb., wohl deshalb, weil ihr die letzterer noch eigenen basischen Eigenschaften vollständig fehlen.

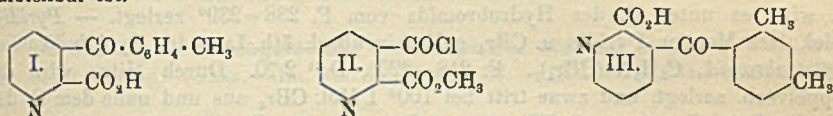
Diazotetrazolbenzalaminoguanidin, $C_9H_{10}N_{10} + 1H_2O = HN_4C \cdot N_2 \cdot N(NC_6H_5)C(NH_2)(NH)$, B. aus Benzalaminoguanidin in essigsaurer Lsg. mit Diazotetrazollsg.; orangerote Nadeln, aus A., haltbar bei Zimmertemp., zerfällt gegen 132° ; zerfällt bei der Säurespaltung zu $\frac{4}{5}$ nach II. unter B. von N, Cyan, Benzaldehyd, Hydrazin, der Rest liefert nebenher Aminotetrazol und Ammoniak. Mit konz. NaOH bildet es ohne Spaltung ein Na-Salz: orangerote Nadeln, dessen rotgelbe wss. Lsg. bei 90° unverändert bleibt; beim Kochen der angesäuerten Lsg. erfolgt die geschilderte Spaltung, ohne daß Tetrazylazoimid auftritt. — *Diazotetrazolphenylhydrazid*, $C_7H_8N_8 = HN_4C \cdot N_2 \cdot N(NH_2) \cdot C_6H_5$, ist sehr beständig bei mittleren Temp.; orange-gelb, aus Methylalkohol + Ä., zerfällt bei 139° ; gibt bei der Säurespaltung nach II. N, CN und Phenylhydrazin, mit NaOH erst beim Kochen N, Phenylhydrazin und vielleicht Aminotetrazol. — Diese Beispiele von typischen Diazo- α -hydraziden zeigen in Übereinstimmung mit WOHL u. SCHIFF (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 2745; C. 1900. II. 897), daß die unsymm. Kette R·N : N·N(NH₂)·R in N, Phenol und Hydrazin zerfällt.

Bisdiazotetrazolhydrazid, $C_3H_4N_{14} = HN_4C \cdot N_2 \cdot NH \cdot NH \cdot N_2 \cdot CN_2H$, B. aus einer aus 2 g Aminotetrazol stammenden Lsg. von Diazotetrazolchlorhydrat mit einer Lsg. von 1,4 g Hydrazinchlorhydrat und 3 g Natriumacetat unter starker Kühlung; doppeltbrechende Flitterchen, im Exsiccator bei 25° lange beständig; explodiert furchtbar durch Drücken mit einem Glasstab oder Erhitzen auf 90° mit hellem Knall. Gibt bei der Säurespaltung nach II. Cyan, N, NH₃ und Tetrazolazoimid, aber kein Hydrazin, mit k., konz. NaOH zunächst ein Na-Salz (gelbe, doppeltbrechende Platten), das nach dem Verdünnen mit W. N entwickelt und Tetrazylazoimid neben Aminotetrazol hinterläßt, ohne daß NH₃ auftritt, entsprechend dem Schema I, wobei rechtsseitig primär Tetrazyltriazen, $H_2N \cdot N_2 \cdot CN_2H$, gebildet wird, das nach Analogie mit dem Phenyltriazen von DIMROTH sehr leicht in N und Aminotetrazol zerfallen muß. Ist beständig gegen Benzaldehyd, reagiert gegen Lackmus sauer, unl. in k. 3%ig. HNO₃ oder H₂SO₄. FEHLINGSche Lsg. gibt unter Gasentw. eine braungelbe Lsg., aus der beim Erwärmen rotbraune Flocken niederfallen, die ein Cuprisalz des Diazotetrazols sein dürften, da sie in verd. H₂SO₄ zunächst unl. sind, beim Kochen aber N entwickeln.

Hydrazinfreie Amine, wie Guanidin und Guanylharnstoff (Dicyandiamidin), lieferten in essigsaurer Lsg. mit Diazotetrazol lediglich Salze der Diazoaminotetrazolsäure (I. c.); daraus folgt, daß bei den beschriebenen Diazohydraziden nicht die Imino-, bezw. Aminogruppen, sondern nur die Hydrazingruppe selbst mit dem Diazosalz reagiert. — *Dicyandiamidinsalz der Diazoaminotetrazolsäure*, $C_2H_2N_{11}, 2(C_2H_6ON_4)$: B. aus Dicyandiamidinsulfat u. Natriumacetat mit Diazotetrazol unter Kühlung; gelbliche Nadeln u. Mk.; nach dem Kochen mit verd. H₂SO₄ kann das Dicyandiamidin als Ni-Salz nachgewiesen werden. Gibt in k. NaOH + A. das tertiäre Na-Salz der Diazoaminotetrazolsäure, $C_2N_{11}Na_3 + 1H_2O$: doppeltbrechende, gelbe Nadeln; ll. in W. mit gelber Farbe und alkal. Rk., durch HNO₃

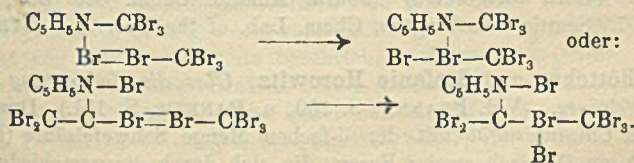
wird die farblose freie S. gefällt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2946—56. 21/10. [30/9.] Berlin. Anorgan.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) BUSCH.

Ottokar Halla, *Über Toluyl- und Xyloylpicolinsäure*. (Vgl. S. 1344.) Es wird gezeigt, daß die aus Chinolinsäureanhydrid in Toluol mit AlCl_3 entstehende β -Toluylpicolinsäure die ihr von JUST (Monatshefte f. Chemie 18. 452; C. 97. II. 763) zugeschriebene Struktur I. hat. — Man erhitzt 5 g Chinolinsäureanhydrid mit 30 g Toluol und 14 g AlCl_3 4 Stdn. auf dem Wasserbad. — Aus der wss. Lsg. des Reaktionsproduktes krystallisieren zunächst geringe Mengen feiner Täfelchen vom F. 150° , vermutlich die isomere Ketosäure; das Hauptprod., die β -Toluylpicolinsäure, bildet Nadeln (aus W.), F. 169° . Bei längerem Erhitzen auf ihren F. geht sie unter Abspaltung von CO_2 über in β -Tolylypyridylketon; farblose, lange Nadeln, F. 78° . Seine Struktur folgt aus der B. aus Nicotinsäurechlorid und Toluol bei 4-stünd. Erhitzen mit AlCl_3 auf dem Wasserbad. — Eine weitere Stütze für die Struktur der β -Toluylpicolinsäure besteht darin, daß sie auch aus Chinolinsäure- α -methylesterchlorid (II.) und Toluol mit AlCl_3 in nahezu quantitativer Ausbeute darstellbar ist.

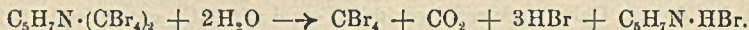


β -m-Xyloylpicolinsäure, $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}$, aus Chinolinsäureanhydrid u. m-Xylol mit AlCl_3 ; Krystalle (aus W.), F. 142° , ll. in A., Toluol, Xylol, Chlf., gibt ein wl. blaues Kupfersalz. Neben ihr scheint eine isomere S. in geringen Mengen zu entstehen. — Beim Erhitzen auf 150° bis zum Aufhören der Kohlensäureentw. entsteht ein Xylylpyridylketon, $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{ON} = \text{III}$, dessen Struktur durch Synthese aus Nicotinsäurechlorid und m-Xylol mit AlCl_3 ermittelt werden konnte; schwach gefärbtes Öl, Kp. ca. 240° ; gibt in alkoh. Lsg. ein Pikrat, gelbe Blättchen (aus A.), F. 134° . (Monatshefte f. Chemie 32. 747—51. 18/10. [6/7.*] Prag. Chem. Lab. d. Deutschen Univ.) HÖHN.

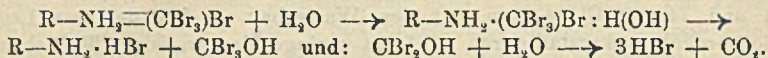
William M. Dehn und Albert H. Dewey, *Über die Einwirkung von Kohlenstofftetrabromid auf organische Basen*. Die Einw. von Tetrabromkohlenstoff auf organische Basen wird so vorgenommen, daß man zu einer absol. äth. Lsg. von Tetrabromid die absol. äth. Lsg. der Base gibt u. einige Stunden oder Tage stehen läßt bis zum Ausscheiden der krystallinischen Verb. Hydrobromide sind zuweilen die Endprod. der Rkk., stets werden sie durch Behandeln mit W. erhalten. Vf. stellt eine Theorie der „molekularen Wertigkeiten“ auf, beruhend auf der Hypothese der „Wertigkeiten der Verb.“. Die Ionentheorie u. die kinetische Theorie nimmt eine Dissoziation des CBr_4 in $\text{CBr}_3 + \text{Br}$ an und eine Addition an den N der Base unter Umwandlung des dreiwertigen N-Atoms in die fünfwertige Modifikation. Brom hat ebenfalls „latente“ Valenzen, und die B. der Doppelverb. aus einem Molekül Amin u. einem Molekül CBr_4 ist demnach zu formulieren wie nebenstehend. Dieser Additionsvorgang beruht auf den koaleszierenden Eigenschaften des N- und Br-Atoms. Vf. denkt sich die Addition des zweiten Moleküls CBr_4 an z. B. Pyridin wie folgt:



In dem einen Falle ist das dreiwertige Bromatom mit dem Stickstoffatom, in dem anderen Falle mit dem Methankohlenstoff verbunden. Die Zerlegung der Doppelverb. mit W. dürfte folgendermaßen verlaufen:



Intermediär dürfte sich wohl ein Tribromcarbinol bilden, nämlich:



Das zur Verwendung gelangte Natriumhypobromit ist nach DEHN (Journ. Americ. Chem. Soc. 31. 526; C. 1909. II. 383) bereitet. Das CBr_4 wird nach dem etwas abgeänderten Verf. des Vfs. (Journ. Americ. Chem. Soc. 31. 1227; C. 1910. I. 248) hergestellt.

Piperidin. Molekulare Mengen Piperidin und CBr_4 geben in absol. äth. Lsg. das *Piperidindikohlenstofftetra-bromid*, $C_5H_{11}N \cdot (CBr_3)_2$, prismatische Nadeln vom F. 148°. Beim Erhitzen zerfällt die Doppelverb. in Piperidin und $2CBr_4$. Durch W. wird es unter B. des Hydrobromids vom F. 238–239° zerlegt. — *Pyridin.* Molekulare Mengen Pyridin u. CBr_4 geben in absol. äth. Lsg. das *Pyridindikohlenstofftetra-bromid*, $C_5H_5N \cdot (CBr_3)_2$. F. 218–220°, D.²¹ 2,70. Durch Hitze wird die Doppelverb. zerlegt, und zwar tritt bei 100° 1 Mol. CBr_4 aus und nahe dem F. das andere. Beim Zerlegen mit W. tritt wiederum B. von Pyridinhydrobromid ein. — *Chinolin.* Es resultiert *Chinolinkohlenstofftetra-bromid*, $C_8H_7N \cdot CBr_4$. Schmale, prismatische Nadeln, die, aus Chlf. umkrystallisiert, bei 142° schmelzen. — *α-Picolin* gibt *α-Picolindikohlenstofftetra-bromid*, $C_6H_7N \cdot (CBr_3)_2$. Große Nadeln aus Chlf. vom F. 214°. Beim Zerlegen mit W. erhält man aus den beiden letzten Doppelverb. Chinolinhydrobromid und *α-Picolinhydrobromid*. — *α,α-Lutidin* gibt *Lutidintetra-bromid*, $C_5H_3 \cdot (CH_3)_2 \cdot N \cdot (CBr_3)_2$, in Form kurzer Nadeln vom F. 106°.

Phenylhydrazin gibt *Phenylhydrazinhydrobromid*. *Benzylamin* Benzylaminhydrobromid. Desgleichen gibt *Diäsoamylamin* das Hydrobromid. *Dipropylamin* und *Äthylamin* geben Gemische zweier Verb., über die weitere Unterss. angestellt werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 1588–98. Okt. [28/7.] Seattle. Washington. Chem. Lab. of the Univ.) STEINHORST.

William M. Dehn, *Über die Einwirkung von Dijodacetylen auf organische Basen.* Das *Dijodacetylen* wird nach folgender Vorschrift hergestellt: Das Acetylen wird in stetigem Strom durch eine KJ-Lsg. geleitet in die NaOCl tropft. Das entstehende Natriumhypoiodid bildet mit dem Acetylen das *Dijodacetylen*. Das *Dijodacetylen* ist eine bei 81° schmelzende, weiße Krystallmasse, die aus Ligroin umkrystallisiert werden kann. *Triäthylamin* bildet mit CJ_2 in konz. äth. Lsg. das *Triäthylamindijodacetylen*, $(C_2H_5)_3N \cdot (C_2J_2)_2$, F. 115°, weiße, federartige Krystalle, die leicht flüchtig sind und in W. sich wenig mit neutraler Rk. lösen. Aus *Dipropylamin* erhält man das bei 160° schm. *Dipropylamindijodacetylen*, $(C_3H_7)_2N \cdot H \cdot (C_2J_2)_2$. — *Piperidin* ergibt das *Piperidindijodacetylen*, $C_5H_7N \cdot (C_2J_2)_2$, vom F. 161°.

Phenylhydrazin reagiert mit CJ_2 in anormaler Weise unter B. des Hydrojodids des Phenylhydrazins neben einer bei 26 mm bei 144° siedenden Verb. von der Zus. $C_6H_5 \cdot C \equiv CJ$. (Wird fortgesetzt.) (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 1598–1601. Oktober. [28/7.] Seattle. Washington. Chem. Lab. of the Univ.) STEINHORST.

Bruno Böttcher und **Stefanie Horowitz**, *Über die Umlagerung von Chinin durch Schwefelsäure.* (Vgl. PFANNL, S. 150, u. PANETH, S. 151.) Durch 3-stünd. Erhitzen von *Chininbisulfat* mit der 6-fachen Menge Schwefelsäure (D. 1,61) auf 100° entsteht ein Gemisch zweier Basen, die sich durch die verschiedene Löslich-

keit ihrer Salze leicht trennen lassen. Die eine Base (*Base A*) gibt ein ll. Oxalat und ein wl. Tartrat, die andere (*Base B*) ein wl. Oxalat und ein ll. Tartrat. — *Base A* bildet lange, rechtwinklige, durchsichtige Tafeln (aus Bzl.-PAe.) oder Nadelchen (aus A.), F. 193,5° (korr.); ll. in A., Ä. u. Bzl., wl. in PAe. Gibt in alkoh. Lsg. mit Chlorwasser und NH_3 intensiv die Thalleiochininrk.; die Rk. mit Chlorwasser und Blutlaugensalz ist negativ. $[\alpha]_D = -237,89^\circ$. Die schwefelsaure Lsg. fluoresciert stark blau. Neutrales Sulfat, Nadelchen (aus W.), zll. in W.; $[\alpha]_D = -234,5^\circ$. — *Base B* bildet weiße Nadelchen (aus A.-W.), F. 189° (korr.); ll. in A., wl. in Ä. Gibt die Thalleiochininrk., die Rk. mit Chlorwasser und Blutlaugensalz ist negativ. $[\alpha]_D = -181,67^\circ$. Die schwefelsaure Lsg. fluoresciert blau. — Mit Schwefelsäure der D. 1,841 oder 1,51 erfolgt die Umlagerung des Chinins analog, aber mit wesentlich schlechterer Ausbeute. *Base B* ist sehr wahrscheinlich identisch mit dem *Isochinin* (LIPPMANN, FLEISZNER, Monatshefte f. Chemie 14. 553; C. 93. II. 921), das, entgegen der Ansicht von SKRAUP, vermutlich kein Gemenge von Pseudochinin mit anderen Basen ist. (Monatshefte f. Chemie 32. 793—96. 18/10. [6/7.*] Wien. II. Chem. Univ.-Lab.) HÖHN.

R. Ciusa und G. Scagliarini, *Untersuchungen über das Strychnin und Brucin*. II. Mitteilung. (Gazz. chim. ital. 41. II. 48—52. — C. 1911. I. 234.) ROTH-Cöthen.

R. Ciusa und G. Scagliarini, *Untersuchungen über das Strychnin und Brucin*. (Vgl. R. Accad. dei Lincei Roma [5] 19. II. 501; C. 1911. I. 234.) Vff. konnten die Angaben von LÖBISCH u. SCHOOP (Monatshefte f. Chemie 6. 855) nicht bestätigen, erhielten vielmehr immer nur das von ihnen bereits beschriebene *Monobromstrychnin*, F. 232—233°, das mit Brom in Eg.-Lsg. das ebenfalls bereits erwähnte *Perbromür*, $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}_2$, HBr, Br_2 , H_2O , ergibt. Das β -*Monobromstrychnin* von LÖBISCH und SCHOOP ist daher aus der Literatur zu streichen, wie überhaupt die älteren Literaturangaben über die Halogenderivate des Strychnins u. Brucins der Nachprüfung bedürfen. Aus *Brucin* erhielten Vff. analog wie aus Strychnin das *Perbromür*, $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}_2$, H_2O , u. ein *Monobrombrucin*, als Pt-Salz isoliert. Strychnin liefert in salzsaurer Lsg. mit Kaliumchlorat a) in der Kälte das *Tetrachlorstrychnin* von G. MINUNNI u. ORTOLEVA, $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}_4$ (Gazz. chim. ital. 30. I. 39; C. 1900. I. 726) neben einem anderen amorphen Tetraprod., b) in der Wärme außer geringen Mengen des Tetrachlorstrychnins ein *Octochlorstrychnin* mit Ketoncharakter. Vff. stimmen MINUNNI bei, daß das Strychninmolekül ein Phenolhydroxyl enthalten dürfte.

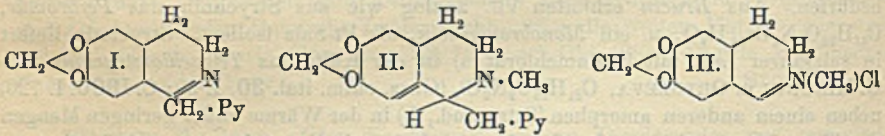
Nach Unterss. von R. Luzzatto sind die beiden Dibromide $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}_2$, F. 122 und 260°, das Monobromstrychnin und das entsprechende Dibromür ebenso toxisch wie das Strychnin selbst; das Octochlorstrychnin und das Tetrachlorstrychnin von MINUNNI, sowie die früher beschriebene Säure $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{N}_2$ sind ohne toxische Wirkg.

Experimenteller Teil. Aus einer Lsg. von wasserfreiem Brucin in der 25-fachen Menge Eg. wurde durch Br in Eg. unter Wasserkühlung das *Perbromür*, $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}_2$, HBr, Br_2 , H_2O , gelbliche Nadelchen (aus Eg.), F. über 270°, swl. in organischen Solvenzien, erhalten. In den Mutterlaugen fand sich ein in Form seines Pt-Salzes isoliertes *Monobrombrucin*, $(\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2\text{Br})_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$, H_2O , rotes Kristallpulver (aus verd. A.), beim Erhitzen sich zers. — Bei Zusatz von 12 g KClO_3 zu 10 g Strychnin in etwa 200 ccm konz. HCl unter Kühlung mit W. u. unter Rühren wurde das von MINUNNI bereits beschriebene *Tetrachlorstrychnin*, $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}_4$ (charakterisiert durch sein ebenfalls bereits bekanntes Oxim $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{O}(\text{:NOH})\text{N}_2\text{Cl}_4$, HCl, $2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$), neben einem nicht näher charakterisierten, anscheinend isomeren, amorphen *Tetrachlorprod.*, $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}_4$, HCl, $2\text{H}_2\text{O}$, sll. in A. u. Essigsäure, unl. in Ä., Bzl., Lg. Ohne Kühlung mit W. entstand bei der Einw. von KClO_3 auf

die salzsaure Lsg. von Strychnin unter starker Erhitzung der M. neben geringen Mengen des Tetrachlorstrychnins anscheinend ein *Octochlorstrychnin*, $C_{21}H_{14}O_8N_2Cl_8$, $3H_2O$, gelbes Krystallpulver, sl. in A., Ä., Chlf. u. Essigsäure, wl. in Bzl., unl. in W., l. in Alkalien; *p-Nitrophenylhydrazon* dieser Verb., $C_{21}H_{24}N_2OCl_8$, $3H_2O$, oranges Pulver. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 20. II. 201—6. 20/8. Bologna. Allgem. chem. Univ.-Lab.)
ROTH-Cöthen.

Hermān Decker, *Synthesen des Hydrastinins und Kotarnins. Beitrag zur Darstellung bekannter Arzneimittel.* Zwei Faktoren bedingen nach Meinung des Vfs. die Überlegenheit der alteingeführten Farb-, Riech- u. Arzneistoffe gegenüber den neu dargestellten: der Umstand, daß sie in begrenzter Zahl das Endprodukt einer jahrtausendlangen Erfahrung und Kulturselektion darstellen, und zweitens die Gewöhnung der Sinne und des Geschmacks an bestimmte Wirkungen. Vf. hält deshalb die Erforschung der Konstitution u. die Synthese der wirksamen Bestandteile der bekannten Heilmittel für eine würdigere und sicherere Aufgabe für den Chemiker als die Darst. neuer Arzneimittel. In diesem Sinne hat sich Vf. in Gemeinschaft mit KROPP, ZÖLLNER, HOYER u. BECKER mit der Synthese des Hydrastinins und Kotarnins beschäftigt. Das synthetische Hydrastinin wird von den Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer & Co. dargestellt.

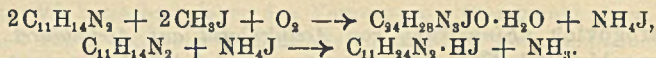
Wie Vf. früher mit W. KROPP gezeigt hat, läßt sich mittels des Kondensationsprod. von Piperonal mit Hippursäure die *Piperonylbrenztraubensäure* darstellen, die durch Einw. von NH_3 in ein *Homopiperonylpiperonylalanin*, $Py \cdot CH_2 \cdot CH(COOH) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot Py$ ($Py = H_2C \langle O_2 \rangle C_6H_3 \cdot$) übergeht. Das um ein CO_2 -Molekül ärmere *Homopiperonylhomopiperonylamin*, $Py \cdot (CH_2)_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot Py$, geht nach einer mit KROPP gefundenen Methode in ein substituiertes Dihydroisochinolinderivat (I.) über. Dieses gibt durch Methylierung und Reduktion ein Tetrahydroisochinolinderivat (II.), das unter Abspaltung von Piperonal *Hydrastinin* (III. = das salzsaure Salz) liefert. Homopiperonylhomopiperonylamin läßt sich auch durch



Kombination von Homopiperonylamin mit Homopiperonylsäure gewinnen. Ebenso sind das Benzoyl-, Phenacetyl-, Acetyl-, Formyl- u. Oxalylderivat dargestellt worden, die ebenfalls für die Synthese Verwendung finden können. Während das Formylhomopiperonylamin bei der Kondensation ein Norhydrastin geben sollte, verläuft die Rk. hier zum größten Teil in anderer Richtung, wie Vf. mit BECKER (vgl. S. 870) im Falle des Formylphenyläthylamins nachgewiesen hat, unter B. eines substituierten Aminomalonyldiamids. — Schließlich hat Vf., an eine ältere Synthese von FRITSCH anknüpfend, das *Hydrohydrastinin*, das in Hydrastin verwandelt werden kann, hergestellt. — Wie auf das *Safrol*, aus dem nach TIEMANN Piperonal gewonnen werden kann, sämtliche Synthesen des Hydrastinins zurückgehen, liefert das *Myristicin* über das Formylmyristicylamin das *Kotarnin*. (Chem.-Ztg. 35. 1076 bis 1077. 30/9.; Ztschr. f. angew. Ch. 24. 1890—92. 6/10. [23/9.]; Pharm. Post 44. 823—25. 6/10. Vortrag, gehalten auf der Naturforscherversammlung zu Karlsruhe am 26/9.)
BUSCH.

H. M. Gordin, *Das krystallinische Alkaloid von Calycanthus Glaucaus.* IV. Mitteilung. Salze einer neuen quaternären Base, die durch Methylieren von *Isocalycanthin* erhalten ist. (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 144. 1418; 31. 1305; C.

1905. I. 1029; 1906. I. 59; 1910. I. 661.) Die Anwesenheit einer NH-Gruppe im *Isocalycanthin*, $C_{11}H_{14}N_2$, sollte die B. von einem tertiären Methylisocalycanthin, $C_{11}H_{13}(CH_3)N_2$, u. einem neutralen Jodid, $C_{11}H_{13}(CH_3)N_2 \cdot CH_3J$, ermöglichen. Eine große Zahl verschiedener Verss. des Vfs. zeigen jedoch, daß 35% des Ausgangsmaterials unverändert bleiben, 35% in das Hydrojodid umgewandelt werden und 30% ein neues quaternäres Jodid der Formel $C_{24}H_{28}ON_3J \cdot H_2O$ bilden. Die B. des quaternären Jodids und des Hydrojodids deutet sich der Vf. folgendermaßen:



Neben der Methylierung tritt unter Austritt eines Atoms N als NH_4J eine Kombination zweier Moleküle *Isocalycanthin* unter Mitwirkg. des Sauerstoffs der Luft ein. Durch Einw. von NH_4J auf ein anderes Molekül *Isocalycanthin* tritt dann die B. des Hydrojodids ein. Das Auftreten von freiem NH_3 während der Rk. ist nachgewiesen.

Verss., *Isocalycanthin* mit Äthyljodid, Amyljodid, Benzyljodid, o-Xylylendibromid und Benzolsulfochlorid in Rk. zu bringen, waren ergebnislos. Das quaternäre Jodid und Chlorid geben mit Silberoxyd das entsprechende freie quaternäre Hydroxyd, welches stark alkal. Rk. u. starke CO_2 -Aufnahme aus der Luft zeigt. Beim Erwärmen des Hydroxyds im CO_2 -Strom auf 200–220° tritt Zerlegung in 2 amorphe Substanzen ein, deren eine in Salzsäure l. ist, während die andere unl. ist. Eine genauere Unters. der beiden Körper folgt.

Experimenteller Teil. 10 g *Isocalycanthin* werden unter Rückfluß mit einem Gemisch von 20 g Methyljodid und 30 ccm Methylalkohol 20 Min. gekocht. Die B. von Krystallen verhindert ein längeres Kochen. Nach 4–5 Tagen werden die gebildeten weiß und zum Teil gelb gefärbten Krystalle abgetrennt. Die vom Methylalkohol befreite Lsg. wird mit den Krystallen wieder vereinigt u. mit NH_3 behandelt. Die ammoniakal. Lsg. wird nach 24 Stdn. abgetrennt u. die Salzmasse mit verd. Salzsäure einige Stunden digeriert. Durch Behandeln der abgetrennten sauren Lsg. mit NH_3 erhält man die aus dem Hydrojodid gewonnene freie Base. 4 g des neuen quaternären Jodids, $C_{24}H_{28}ON_3J$, werden erhalten und mehrfach aus Methylalkohol umkrystallisiert. In heißem Methylalkohol ist es im Verhältnis von 1:30 l. Das Jodid bildet schneeweiße, weiche, glänzende, flache Nadeln, die in Ä., Chlf. u. Bzl. unl. sind, swl. in W. u. ein wenig leichter l. in A. Beim Liegen an der Luft u. beim Behandeln mit konz. SS. werden die Krystalle gelb, können jedoch durch NH_3 oder Alkali wieder farblos erhalten werden. Die Verb. enthält 1 Mol. Krystallwasser, welches im Vakuum abgegeben wird. Das Salz erweicht bei 213–214°, schmilzt jedoch bis 325° nicht. $[\alpha]_D^{25} = 189,95^{\circ}$ (0,1632 g wasserfreies Salz in 100 ccm Methylalkohol). — *Hydrojodid des quaternären Jodids*, $C_{24}H_{28}ON_3J \cdot HJ \cdot H_2O$. Hellgelbe, flache, seidenglänzende Nadeln, die bis 325° nicht schm., ll. in h. W., h. A., unl. in Ä., Chlf. und Bzl.

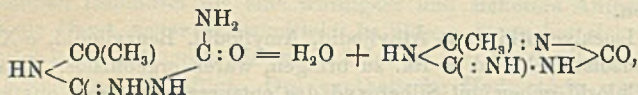
Quaternäres Chlorid, $C_{24}H_{28}ON_3Cl \cdot 3H_2O$. Durch Schütteln des Jodids mit $AgCl$ und verd. HCl erhält man das Chlorid. Das Chlorid bildet schneeweiße, glänzende Nadeln, die in Methylalkohol oder h. W. ll. sind. F. 220°. Mit $AuCl_3$ erhält man die gleiche intensive Färbung wie mit *Calycanthin* u. *Isocalycanthin* (l. c.). $[\alpha]_D^{24} = 246,76$ (0,2705 g wasserfreies Salz in 50 ccm W.). — *Hydrochlorid des quaternären Chlorids*, $C_{24}H_{28}ON_3Cl \cdot HCl$. Gelbe, mkr. Nadeln, sl. in Methylalkohol, ll. in W. und unl. in Ä. oder Chlf. Platin- und Gold Doppelsalze konnten aus dem Jodid nicht erhalten werden. Das Chlorid gibt zwar Salze, doch sind dieselben nicht ganz einheitlich.

Quaternäres Nitrat, $C_{24}H_{28}ON_3 \cdot NO_3$. Schneeweiße, rechteckige Prismen, die aus h. W. mukrystallisiert werden. Swl. in W., l. in Methylalkohol und h. W.,

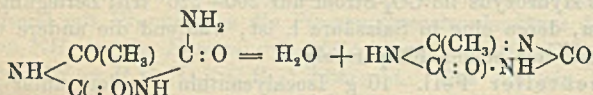
F. 192—194°. — *Quaternäres Pikrat*, $C_{24}H_{28}ON_3 \cdot C_8H_2N_3O_7$. Aus h. W. umkrystallisierbare, weiche, orangegelbe, längliche Platten, in allen üblichen Lösungsmitteln swl., F. 155°.

Quaternäres Pikrolonat, $C_{24}H_{28}ON_3 \cdot C_{10}H_{17}N_4O_5$. Hellorangefarbene, mkr. Nadeln, swl. in den üblichen Lösungsmitteln, aus sehr viel h. W. umkrystallisierbar, F. 164—166°. (Wird fortgesetzt.) (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 1626—32. Okt. [1/8.] Northwestern Univ. School of Pharmacy.) STEINHORST.

A. Ostrogovich, *Einwirkung von Acetylchlorid auf Acetylbiuret*. Vf. hatte früher (Gazz. chim. ital. 27. II. 428) angenommen, daß bei Einw. von Acetylchlorid auf Acetylbiuret *Dimethoxytriazin*, $C_6H_8ON_3$, entsteht. Neuere Erfahrungen (Gazz. chim. ital. 39. I. 540; C. 1909. II. 347) veranlaßten Vf., das Studium dieser Rk. wieder aufzunehmen. Dabei ergab sich, daß, ebenso wie Acetylguanylharnstoff, aus seinen Salzen in Freiheit gesetzt, sich in Methyliminoxytriazin verwandelt:



Acetylbiuret durch Acetylchlorid zu *Methylidioxytriazin*:

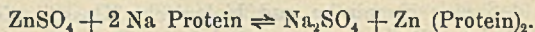


entwässert wird. Letzteres stellte Vf. zum Vergleich noch nach der Methode von NENCKI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 9. 234) dar. Die neue Methode zur Darst. des Methylidioxytriazins ist sehr einfach, zumal man nicht vom reinen Acetylbiuret auszugehen braucht, sondern es genügt, Biuret 2—3 Stdn. mit überschüssigem Acetylchlorid bei 100° und dann 4 Stdn. auf 140—145° zu erhitzen. Weitere Mitteilungen werden folgen. (Gazz. chim. ital. 41. II. 70—74. 19/9. [24/2.] Bukarest. Chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

Fritz Lippich, *Über die Fällung von Eiweiß mit Zinksulfat*. Die durch Schwermetallsalze in Eiweißlösungen hervorgebrachten Ndd. werden meist zu einseitig nur vom kolloidchemischen Standpunkte aus betrachtet. Wie Vf. ausführt, sind aber die Gründe, welche zur Einreihung dieser Verb., der Metallalbuminate, unter die typischen Adsorptionskomplexe geführt haben, keineswegs voll überzeugend. Man kann auch mit einfachen, rein *chemischen Vorstellungen die bei den Metallalbuminaten gemachten Beobachtungen erklären*. — In seinen Verss. prüfte Vf., ob die Adsorptionsgesetze auch für Metalleiweißfällungen anwendbar sind. Zu diesem Zwecke untersuchte er die Fällung von frischem, zentrifugiertem Pferdeserum mit Zinksulfat. Qualitative Orientierungsversuche, bei denen abgemessene Mengen des unverdünnten Serums mit steigenden Mengen einer gesättigten Lsg. von ZnSO_4 versetzt wurden, ergaben, daß ein Fällungsmaximum beginnt, wenn die Normalität der Mischung in bezug auf ZnSO_4 zwischen 0,08 und 1 liegt. Mit steigenden Mengen ZnSO_4 beginnt ein allerdings labiles Fällungsminimum zwischen 1,1 und 1,8 Normalität, um dann bei weiterer Steigerung der Normalität einem zweiten Maximum zuzustreben.

Die Quantitativen Verss. wurden mit verd. Serum ausgeführt. Es wurden bei ihnen nicht die Ndd. sondern die Filtrate analysiert. Diese Verss. ergaben, daß im Versuchsbereich (innerhalb der Konzentrationen, die etwa dem Fällungsmaximum entsprechen) immer die gleiche Menge Zn in den Nd. übergeht, unabhängig von

der Anfangskonzentration des Zinksulfates. — Bringt man dieses Resultat in Beziehung zu den Adsorptionsgesetzen, so ergibt sich zunächst, daß die von FREUNDLICH für den Adsorptionsprozeß aufgestellte Bedingung $\frac{dy}{dm} = \lambda \frac{x}{v}$ nicht zutrifft. Sodann zeigt sich weiter, daß der ganze Fällungsvorgang diskontinuierlich verläuft. Das zeigt sich besonders in dem Auftreten des zweiten Fällungsmaximums. Es fehlt also das unerläßliche Charakteristikum der Adsorptionserscheinungen, die Kontinuität. Vf. betrachtet daher den Vorgang vom Standpunkt einer chemischen Rk. zwischen einem amphoterem Elektrolyten u. einem nicht amphoterem Elektrolyten. Da NaCl-haltiges Serum verwendet wurde, läßt sich die Gleichgewichtsbeziehung darstellen nach dem Schema:



Bei einem Überschuß von Protein überwiegt die linke Seite der Gleichung. Bei Steigerung der Metallsalzkonzentration wird ein Punkt erreicht, wo reichliche B. eines swl. Prod., eines Nd., erfolgt. Nach dem Massenwirkungsgesetz wird die Rk. dann fast vollständig von rechts nach links verlaufen, und der Nd. dabei auch eine bestimmte Zus. besitzen müssen. Dieses Stadium läßt sich mit einem solchen vergleichen, wo es zur B. irgend eines swl. Nd. mit sehr kleinem Ionenprodukt kommt. Es wurde ja auch eine gewisse Unabhängigkeit der Zus. des Nd. von der Konzentration der regierenden Bestandteile gefunden. Bei diesem stabilen Gleichgewichtsstadium ist das Ionenprodukt annähernd konstant und kaum mehr zu überschreiten, eine weitere Steigerung der B. des Nd. also kaum zu erzielen. Durch weitere Steigerung der Salzkonzentration muß also jetzt wieder ein allmählich zunehmendes Überwiegen des Reaktionsverlaufes von rechts nach links eintreten. Nun muß die Annahme gemacht werden, daß von einer bestimmten Salzkonzentration an mit der Änderung des Ionisierungs- u. Hydrolysisierungszustandes des zugesetzten Salzes auch eine des Proteins derart einsetzt, daß nun eine Eiweißmetallverbindung von anderem Typus als die dem ersten Gleichgewichtszustande entsprechende aufzutreten beginnt, deren B. in dem Maße zunimmt, als die andere Verb. verschwindet, was schließlich zu einem neuen Gleichgewichtsstadium führt. Daß die Ndd. der beiden Maxima nicht identisch sind, scheint aus ihrer verschiedenen Löslichkeit besonders gegen Ammoniumsulfat hervorzugehen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 74. 360 bis 391. 2/10. [12/8.] Prag. Mediz.-chem. Inst. der deutschen Univ.) KEMPE.

Emil Abderhalden, *Weiterer Beitrag zur Kenntnis der Zusammensetzung verschiedener Seidenarten*. XIII. Mitteilung. (XII. Mitteilung vgl. STRAUCH, S. 563.) Bei der Hydrolyse von einem Anaphenest ließen sich folgende *Aminosäuren* nachweisen: Tyrosin, Glykokoll u. Alanin als wesentliche Bestandteile, ferner Asparagin- u. Glutaminsäure u. Spuren von Leucin u. Prolin. — Seide, die vom Bombyx mori gesponnen war u. aus Afrika stammte, gab bei der Hydrolyse die gleichen Aminosäuren, wie sie im gewöhnlichen Seidenfibroin enthalten sind. — In einer afrikanischen Tussahseide wurden die gleichen Bausteine u. Mengenverhältnisse gefunden, die den bei der Hydrolyse von Tussahseiden gefundenen entsprechen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 74. 427—28. 2/10. [14/8.] Berlin. Physiol. Inst. der tierärztl. Hochschule.) KEMPE.

Edgard Zunz, *Neue Untersuchungen über die Proteosen*. Es wurden die PICKSCHE Heteroalbumose, Protoalbumose, Synalbumose und Thioalbumose, die ADLERSCHE Heteroalbumose und Protoalbumose, und die HASLAMSCHE Heteroalbumose, α - u. β -Protoalbumose u. α - u. β -Deuteroalbumose dargestellt. Es wurden die elementare Zus. und die chemischen und physikalischen Eigenschaften dieser

Proteosen ermittelt, und es wurde versucht, die PICKSche Heteroalbumose, Protoalbumose, Synalbumose und Thioalbumose durch Behandlung mit 50%ig. A. in mehrere Fraktionen zu zerlegen. Dies erwies sich bei der Heteroalbumose u. Synalbumose als unmöglich, wogegen sich die Protoalbumose und Thioalbumose in je eine in 50%ig. A. l. und eine in 50%ig. A. unl. Fraktion zerlegen ließen. Der in 50%ig. A. unl. Anteil der Protoalbumose entsprach der HASLAMschen α -Protoalbumose; der in 50%ig. A. l. Anteil entsprach der HASLAMschen β -Protoalbumose. Die genannten PICKSchen Proteosen wurden ferner mit Mastix und mit Kaolin behandelt, wodurch Fraktionen von inkonstanter Zus. und inkonstanten Eigenschaften erhalten wurden. Ähnliche Resultate wurden erhalten bei dem Vers., die Proteosen durch Ultrafiltration in mehrere Komponenten zu zerlegen. Vf. kommt zu dem Schluß, daß eine chemische und biologische Klassifikation der Proteosen noch nicht möglich ist. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1911. 653 bis 734. 1/10. [5/8.*] Brüssel. Therap. Inst. d. Univ.) HENLE.

Physiologische Chemie.

P. Alexander, *Über Bestandteile von Parthenium argentatum Gray, der Stamm-pflanze des Guayulekautschuks*. Obgleich schon in verschiedenen zur Pflanzenfamilie der Kompositen gehörigen Pflanzen die Anwesenheit von Kautschuk nachgewiesen worden ist, ist der mexikanische Zwergbaum *Parthenium argentatum* Gray die einzige Composite, welche bisher für die Gewinnung von Kautschuk technische Bedeutung gewonnen hat. Diese Pflanze bietet nicht nur wegen ihres verhältnismäßig hohen Kautschukgehaltes (8—10% auf getrocknetes Material bezogen) wissenschaftliches Interesse, sondern auch deshalb, weil sie die einzige bisher bekannte Kautschukpflanze ist, die neben Kautschuk auch ätherisches Öl enthält.

Die vom Vf. (mit **K. Bing**) ausgeführten Unterss. betreffen: 1. den aus *Parthenium argentatum* gewonnenen technischen (Guayule-)Kautschuk, 2. die durch Aceton aus dem Pflanzenmaterial extrahierbaren Substanzen u. 3. das durch Dest. mit Wasserdampf gewonnene ätherische Öl.

In Übereinstimmung mit den Ergebnissen früherer Unterss. (Gummi-Ztg. 18. 867; C. 1904. II. 705) wurde gefunden, daß der technische Guayulekautschuk, auf wasserfreie Substanz bezogen, ca. 75% eines KW.-stoffes (C_5H_8)_n enthält, der in jeder Beziehung dem Kautschuk-KW-stoff anderer Rohkautschuksorten gleicht. Neben der Kautschuksubstanz sind 20—25% in Aceton löslicher Bestandteile (Harz) vorhanden. Aus dem getrockneten Pflanzenmaterial selbst wurden durch Extraktion mit Aceton, auf Ausgangsmaterial bezogen, 6,5% eines dunkelgrün gefärbten Extraktes von Honigkonsistenz gewonnen. Bei aufeinanderfolgender Extraktion mit den entsprechenden Lösungsmitteln gingen 54% des Gesamtextraktes in Petroläther und 31% in Äther über, während die verbleibenden 15% vollkommen in Alkohol löslich waren. Alle diese Extrakte enthalten verseifbare neben unverseifbaren Stoffen und zwar enthielt das Petrolätherextrakt 12,1%, das Ätherextrakt 7,0% u. das Alkoholextrakt 2% unverseifbare Stoffe. Die aus den Extrakten isolierten Säuren sind sehr leicht veränderlich. Eine bei 119° schm. Säure hält Vf. für eine zur Zimtsäurereihe gehörende Verb. *Zimtsäure* selbst (F. 133—134°) ist, wie Vf. in einer Fußnote mitteilt, von **RICH. WEIL** (Continental-Caoutchouc-Guttapercha-Comp. Hannover) aus den Verseifungsprodd. des Guayuleharzes isoliert worden. Aus Guayulekautschuk, der nach dem Alkaliverfahren dargestellt worden war u. der deshalb die verseifbaren Harzsubstanzen nicht in unveränderter Form enthalten konnte, wurde eine Säure, $C_6H_5O_3$ (Nädelchen, aus Ä., F. 79°) erhalten, die Vf. für *Phenyllessigsäure* ansieht. Aus dem direkt aus dem Holze gewonnenen Acetonextrakt

wurde durch Dest. mit Wasserdampf eine *Verbindung*, $C_{15}H_{24}O$ (lange farblose Nadeln von angenehmem, an Campfer erinnernden Geruch, F. 127—128°) isoliert, die wahrscheinlich einen Sesquiterpenalkohol darstellt.

Das aus dem zerkleinerten Pflanzenmaterial durch Dest. mit Wasserdampf gewonnene ätherische Öl stellt eine grünlichgelbe Fl. von eigenartigem, an Pfeffer erinnernden Geruch dar. D_{15}^{20} 0,8861. Es ist schwach linksdrehend und besteht ausschließlich aus KW-stoffen. Bei der fraktionierten Dest. unter vermindertem Druck (17 mm) ging die Hauptmenge zwischen 50 u. 60° und ein erheblicher Anteil (24,8%) zwischen 120 und 160° über. Die niedrig sd. Anteile wurden durch Überführen in das Nitroschlorid (F. 100—102°), Nitrolbenzylamin (F. 122°) und Nitropiperylamin (F. 128°) als *Pinen* (Kp_{760} 155—157°, D_{15}^{16} 0,8602, α_D^{16} im 100 mm-Rohr = $-3^\circ 22'$, $[n_D^{16}] = 1,478$) identifiziert. Auch die höher sd. Anteile ($Kp_{1,17}$ 130—140°) sind der Formel $(C_8H_{14})_n$ entsprechend zusammengesetzt. Sie stellen eine tiefgelb gefärbte viskose Fl. dar und sind der Träger des typischen Guayulegeruches. Vf. glaubt, daß diese Anteile ein *Sesquiterpen*, $C_{15}H_{24}$ (D_{15}^{16} 0,9349, α_D^{16} im 100 mm-Rohr = $-21^\circ 24'$, $n_D^{16} = 1,496$) darstellen, doch gelang es nicht, sie mit einem der bekannten Sesquiterpene zu identifizieren.

Unterss. von später dargestelltem Öle führten zu abweichenden Ergebnissen. Das Rohöl erwies sich als stark O-haltig, und es gelang nur die Pinenfraktion in reinem Zustande zu erhalten, während bei höherer Temp. keine einheitlich sd. Anteile isoliert werden konnten. Vf. führt diese Verschiedenheiten darauf zurück, daß bei dem später dargestellten Öle Pflanzenmaterial verwendet wurde, daß schon mehrere Jahre lang gelagert hatte, während das früher untersuchte Öl aus verhältnismäßig frischem Material gewonnen worden war. Einer Anregung von J. HELLE in Brünn folgend versuchte Vf. aus dem Öle Styrol zu isolieren, doch mit negativem Erfolge.

Für die Annahme, daß zwischen dem in *Parthenium argentatum* enthaltenen ätherischen Öle und der Kautschuksubstanz genetische Beziehungen bestehen, bieten die Ergebnisse der Unterss. keine Anhaltspunkte. Für die Technik ist es von Wichtigkeit, daß Anteile des ätherischen Öles nicht in den technischen Kautschuk gelangen, weil diese Störungen bei der Vulkanisation hervorzurufen vermögen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2320—28. Lab. der Chem. Fabrik MAX FRÄNKEL u. RUNGE in Spandau.)

ALEXANDER.

Th. Bokorny, *Ernährung von grünen Pflanzen mit Formaldehyd und formaldehydabspaltenden Substanzen*. Die Ernährung von Algen mit freiem *Formaldehyd* gelang im Gegensatz zu früheren mißlungenen Verss., als Vf. Spirogyren gasförmigen Formaldehyd in kleiner Menge stetig zuführte. Auf diese Weise konnte man binnen 3 Tagen bei abwechselnd guter und schlechter Beleuchtung eine beträchtliche Anhäufung von Stärke in den zuerst entsträrkt gewesenen Spirogyren erzielen: also können Spirogyren aus freiem Formaldehyd Stärke bilden. Selbst ruhiges Liegen in einer sehr verd. Formaldehydlsg. durch mehrere Tage hindurch führt zu einem reichlichen Stärkeansatz in Spirogyren. In weiteren Verss. konnte Vf. Keimlinge wie auch Blütenpflanzen mit freiem Formaldehyd ernähren. — Bezüglich der Ernährung mit formaldehydabspaltenden Substanzen wird gezeigt, daß die Chlorophyllapparate von Spirogyra aus *Methylol* Stärke zu bilden vermögen, aber nur unter Mitwrkg. des Lichtes. Im Dunkeln wirkt Methylol wohl ernährend, aber nicht Stärkeansatz verursachend. Da auch Methylalkohol, das andere Spaltprod. des Methylols, ein zur Stärkebildung geeigneter Stoff ist, dürfen die erwähnten Stärkeansätze nur teilweise auf den Formaldehyd zurückgeführt werden. Es wird ferner in den Chlorophyllapparaten der Algen Stärke abgelagert, wenn man denselben eine 0,1%ig. Lsg. von formaldehydschwefligsaurem Natrium

unter Zusatz von 0,05% Dikalium- oder Dinatriumphosphatlg. darbietet. Das Licht spielt auch bei dieser Synthese eine bedeutende Rolle. — Zum Schluß teilt Vf. einige Verss. mit Methylalkohol an Blütenpflanzen mit. (Biochem. Ztschr. 36. 83—97. 6/10. [31/7.])

RONA.

Oscar Hertwig, *Mesothoriumversuche an tierischen Keimzellen, ein experimenteller Beweis für die Idioplasmanatur der Kernsubstanzen*. Die Bestrahlung eines befruchteten Eies (*Rana fusca*) mit Mesothorpräparaten während des ersten Furchungsstadiums schädigt die Entw. um so mehr und bringt sie um so früher zum Stillstand, je stärker das verwandte Präparat und die Dauer seiner Einw. ist. Für den Ablauf des Befruchtungsprozesses macht es im allgemeinen keinen Unterschied, ob man das unbefruchtete Ei bestrahlt und dann mit einem gesunden, unbestrahlten Samenfaden befruchtet, oder ob umgekehrt ein normales Ei sich mit einem bestrahlten Samenfaden im Befruchtungsprozeß vereinigt hat. Man muß hieraus schließen, daß durch die Bestrahlung in erster Linie die Kernsubstanzen der beiderlei Geschlechtszellen affiziert werden und für den pathologischen Ablauf des Entwicklungsprozesses „radiumkranker“ Eier verantwortlich zu machen sind. Die Hypothese, daß durch die Bestrahlung in den Zellen *Lecithin* zers. werde, u. seine giftigen Abspaltungsprodd. die Zellfunktionen schädigen, ist demnach zu verwerfen. — Der eingangs ausgesprochene Satz von der Proportionalität von Strahlungsintensität, bezw. -dauer und Schädigung des Entwicklungsprozesses gilt für die Verss., in denen entweder nur das Ei oder nur der Samenfaden bestrahlt wurde, nur teilweise. Es zeigt sich nämlich, daß von einem gewissen Punkt an die Entwicklungsfähigkeit des Eies bei weiterer Steigerung der Radiumwrkg. auf eine der beiden Komponenten sich auffallend bessert. Man muß sich diese Erscheinung so erklären, daß eine parthenogenetische Entwicklung stattfindet, die durch eine frühzeitige teilweise oder vollständige Eliminierung des erkrankten bestrahlten Chromatins hervorgerufen wird. Der Vf. sieht in den Resultaten seiner Verss. einen Beweis für die Idioplasmanatur der Kernsubstanzen. Für den Vererbungsprozeß ergibt sich, daß die Eigenart einer Zelle, besonders einer Keimzelle, in weit höherem Maße durch das Idioplasma als durch das Ernährungsplasma bestimmt wird. (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1911. 844—73. 26/10. [6/7.])

BUGGE.

H. Lyttkens und J. Sandgren, *Über die Verteilung der reduzierenden Substanzen im Säugetierblut*. Die an dem Blut von Rind, Pferd, Schaf, Schwein, Katze und Meerschweinchen ausgeführten Unterss. zeigen, daß die Blutkörperchen sämtlicher Tiere reduzierende Substanzen enthalten; da aber die Reduktion nach der Gärung überall unverändert geblieben ist, enthalten die Erythrocyten keinen Traubenzucker. Der Gehalt an reduzierenden Substanzen ist etwas variabel und liegt zwischen 0,05—0,08% Traubenzucker; doch sind die Differenzen der verschiedenen Tiere nicht größer, als sie bei denselben Tierarten gefunden werden. Aller Traubenzucker kommt als Serum, bezw. Plasma vor; die abweichenden Befunde von MICHAELIS und RONA führen Vf. auf eine ungeeignete Methodik der Zuckerbest. (Polarisation) zurück. — Im allgemeinen weisen kleine Tiere einen hohen Blutzuckergehalt gegenüber großen Tieren mit geringem Zuckergehalt auf. (Biochem. Ztschr. 36. 261—67. 6/10. [9/8.] Lund. Med.-chem. Inst. der Univ.)

RONA.

Bruno Busson, *Bindungsversuche mit osmiertem Eiweiß*. Bei Behandlung roter Rinderblutkörperchen mit Osmiumsäure bleibt das antikörperbindende Vermögen gegenüber hämolytischen Amboceptoren erhalten, die antigenetische Wrkg. geht durch die Osmierung verloren. Diese Bindung gegenüber hämolytischen Ambo-

ceptoren durch osmierte Blutkörperchen ist unspezifisch, weil gegen Rinderblut gerichtete hämolytische Amboceptoren auch von osmierten Hammel- u. Meerschweincherythrocyten, insbesondere von letzteren, absorbiert wurden. Das unspezifische Bindungsvermögen der roten Blutzelle nach vorausgegangener Osmierung gegenüber hämolytischen Immunkörpern fehlt bei osmierten Typhusbacillen gegenüber den zugehörigen Agglutininen. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 11. 515—27. 14/10. [1/8.] Graz. Hyg. Inst.)

PROSKAUER.

H. Raubitschek und M. Wilenko, *Zur Kenntnis der haptophoren Gruppen der agglutinablen Substanz*. Kaolin (Casein), sowohl mit Labferment, als auch mit Pferdeserum vorbehandelt, kann so verändert werden, daß es dieses Enzym entweder gar nicht, oder nur in Spuren aufnimmt, im Gegensatz zu nicht so vorbehandeltem Kaolin, das den Enzymtiter deutlich herunterzudrücken vermag. — Die durch Phosphorwolframsäure agglutinierten und reichlich gewaschenen Blutkörperchen sind genau so imstande, Immunstoff zu binden, wie unvorbehandelte Zellen.

Im folgenden Teil der Unterss. haben sich Vf. mit den einzelnen *Phytagglutininen* beschäftigt u. zu erfahren gesucht, wie sich Blutkörperchen, die bereits mit einem Phytagglutinin beladen sind, zu einem andersartigen Hämagglutinin verhalten. Nach den Verss. scheint es, als ob ein großer Teil der haptophoren Gruppen für mehrere Phytagglutinine verschiedener Herkunft gemeinsam wäre, da durch die Besetzung dieser Gruppen mit irgendeinem Phytagglutinin die Absorptionsfähigkeit des so vorbehandelten Blutes für eine andere Art von Pflanzenagglutinin stark herabgesetzt wird. Die haptophoren Gruppen, die für die Phytagglutinine in Betracht kommen, scheinen größtenteils von denjenigen unabhängig zu sein, die sich mit den Serumagglutininen verbinden, was einen wesentlichen Unterschied zwischen beiden Agglutininen bedingen würde. Die Sensibilisierung von Blut (die Bindung der Immunhämolytine) beeinträchtigt die Agglutinabilität des Blutes durch ein Phytagglutinin in keiner Weise; demnach müssen die haptophoren Gruppen für Immunhämolytine u. Phytagglutinin verschieden sein. — Bakterien, die mit einem Serumagglutinin beladen sind, können weder dasselbe Agglutinin, noch ein Agglutinin einer anderen Tierart verankern; in dieser Beziehung unterscheiden sich die Agglutinine eines n. Serums nicht von den Immunagglutininen. Bakterien, die mit Normalagglutininen einer Tierart beladen sind, vermögen nicht Immunagglutinine derselben oder einer anderen Tierart aufzunehmen u. umgekehrt. Die haptophoren Gruppen der agglutinablen Bakterien-substanz sind demnach für alle Normal- und Immunagglutinine identisch.

Es folgt aus allen Verss., daß die haptophoren Gruppen der Erythrocyten für die verschiedenen Hämagglutinine pflanzlicher Herkunft zum großen Teil identisch sind, u. daß Serumhämolytine andere haptophore Gruppen besetzen, als die Serumhämagglutinine. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 11. 375 bis 388. 14/10. [30/7.] Czernowitz. Pathol.-bakt. Inst. an der Landeskrankenanstalt.)

PROSKAUER.

E. Friedberger und P. Salecker, *Über Anaphylaxie. Ist das Kaolin imstande, Amboceptor zu binden?* Unter Umständen genügt schon eine $\frac{1}{2}$ -stdg. Berührung von 2 ccm Normalmeerschweinchenserum mit 0,2 g Kaolin, um das Komplement des Serums vollkommen zu adsorbieren, dagegen war es nicht möglich, durch Kaolin nachweisbare Mengen Amboceptor aus dem unverdünnten Serum zu adsorbieren. Wie in vitro liegen die Verhältnisse bei Injektion. Damit sei die Behauptung von KEYSER u. WASSERMANN, wonach Giftwrkg. in ihren Verss. darauf zurückzuführen wäre, daß durch Kaolin Amboceptor adsorbiert wird, aus dem seinerseits das Anaphylatoxin durch Komplement abgespalten werde, widerlegt. Die Ansicht von FRIEDBERGER, daß die Anaphylatoxinabspaltung aus dem Antigen erfolge, halten

Vf. für berechtigt. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 11. 574 bis 588. 14/10. [4/8.] Berlin. Pharmakol. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

O. Kammann, *Über Anaphylatoxin*. Vf. zeigt, daß das auf spezifische Weise gewonnene Anaphylaxiegift Ähnlichkeit haben dürfte mit gewissen Eiweißabkömmlingen basischer Natur, die durch n. fermentativen Abbau oder auch chem. Eingriff nicht erhalten werden können. Eine weitere Klärung der Natur des Anaphylaxiegiftes dürfte daher erst dann herbeigeführt werden, wenn es gelingt, Enzyme resp. chem. Prozesse zu finden, die Eiweiß fehlerhaft abzubauen vermögen, da eine ganze Reihe von Tatsachen darauf hinweist, daß derartig zu gewinnende Stoffe dem spezifisch dargestellten Gifte gleichzusetzen sind. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 11. 659—72. 14/10. [11/8.] Hamburg. Staatl. Hyg. Inst. PROSKAUER.

Victor C. Vaughan, Victor C. Vaughan jr. und John H. Wright, *Das bei der Sensibilisierung des Eiweißes erzeugte Enzym*. Serum und Organextrakte von Meerschweinchen, die in einem Zustande der Überempfindlichkeit gegen Eiweiß sich befinden, enthalten ein Agens, welches das die Überempfindlichkeit verursachende spezifische Eiweiß in vitro abspaltet. Dabei wird ein Gift frei gemacht, welches, in das Herz eines unempfindlichen Tieres injiziert, dieselbe Wrkg. hervorruft, wie analoge Behandlung mit Eiweißgift, welches von der Spaltung des Eiweißes mit einer 2%igen Lsg. von Alkali in absol. A. erhalten wird. Dieses aktive Agens wird in den Serum- und Organextrakten der unempfindlichen Tiere nicht gefunden. Seine Wrkg. ist rasch, denn es ist nach $\frac{1}{2}$ -stdg. Stehen in der Wärme völlig gebildet. Nach $\frac{1}{2}$ -stdg. Einw. von 56° wird das Agens inaktiviert und kann danach durch Hinzusetzen von Serum oder Organextrakten unempfindlicher Tiere wieder aktiviert werden. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 673—82. 14/10. [16/8.] Hyg. Lab. d. Univ. von Michigan.) PROSKAUER.

Th. J. Bürgers und W. Meisner, *Über den Bau der Opsonine, Bakteriotropine und Agglutinine*. Das Opsonin des n. Serums zeigt eine Zus. analog Amboceptor u. Komplement. Sämtliche geprüften bakteriotropen Seren konnten in ihrer Wrkg. durch Zusatz kleiner unwirksamer Mengen n. Serums bedeutend verstärkt werden. Die gleiche Erscheinung, nur schwächer, konnte mit wenigen Ausnahmen bei agglutinierenden Seris beobachtet werden. Die bakteriotrope Wrkg. vieler Immunsere im Reagensglas wurde vielleicht deswegen nicht erkannt, weil man kein Komplement zusetzte. Vielleicht resultieren daraus auch die oft beobachteten Unstimmigkeiten zwischen Reagensglas- und Tierverss. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Teil. 11. 528—56. 14/10. [2/8.] Königsberg. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

von Dungern und Hirschfeld, *Über Beeinflussung der Amboceptoren durch Jod*. Hämolytische Sera können so jodiert werden, daß die Agglutinine erhalten bleiben. Unabhängig davon wurde die hämolytische Wrkg. abgeschwächt oder aufgehoben. Die Wrkg. der Jodierung war geringer, wenn das jodierte Amboceptorserum nur zur Sensibilisierung benutzt wurde. Die komplementablenkenden Antikörper verhielten sich nach der Jodierung des Serums ebenso wie die Amboceptoren; die Präcipitine können dabei völlig erhalten bleiben. In anderen Fällen wurde ihre Wrkg. auch abgeschwächt. Durch Jodierung des Antigens wurde die Komplementablenkung in einzelnen Fällen aufgehoben, aber nur nach stärkerer Jodierung des Serums und bei größeren Antigenmengen. Die bei der WASSERMANN'SCHEN Rk. wirkenden Subst. des Serums wurden durch Jodierung auch unwirksam. Die toxische Wrkg. eines hämolytischen Immunsereums und die Wrkg. der anaphylaktischen Antikörper eines Serums wurde durch Jodierung stark

herabgesetzt, obgleich der Präzipitiergehalt im letzteren Falle unverändert blieb. Das Gleiche gilt für die Jodierung eines Hammelserum präcipitierenden Kaninchen-serums, insofern als sich die primäre Giftigkeit des Hammelserums stark vermindert zeigte. Die Jodierung hob die anaphylaktische Wrkg. des fremden Serums manchmal auf. Durch die Jodierung des Substrates wurde die Trypsinverdauung gehemmt. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Teil. 11. 557—73. 14/10. [3/8.] Heidelberg. Krebsinst. d. Univ.) PROSKAUER.

Joseph Halpern, *Experimentelle Studien über Antikörperbildung gegen Gewebe des eigenen Organismus*. Nach der intraperitonealen Einverleibung operativ entnommener und fein zerriebener Organe sind bei Hunden Autoantikörper aufgetreten, die mit den entsprechenden Organen im Komplementablenkungsvers. eine Hemmung der Hämolyse bewirkten. Diese Antikörper waren z. Tl. organspezifisch, aber, mit wenigen Ausnahmen, auch nicht artspezifisch. Nach dem Immunisieren mit körpereigenen Organen sind Hämagglutinine für Hundeb Blut aufgetreten, die nie mit eigenem Blute u. lediglich mit dem Blute einzelner Hunde reagierten. Verschiedene Organe gaben manchmal Veranlassung zur B. von Isohämagglutininen für dieselben Blutsorten. Nach der Einspritzung von körpereigenen Organen sind gruppenspezifische Agglutinine für Menschenblut aufgetreten bezw. verstärkt worden. Die Einspritzung von Pankreas führte eine Erhöhung der antitryptischen Wrkg. der Sera herbei. Auf diese Weise dargestellte Antitrypsine wurden durch Erwärmen auf 70° zerstört. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Teil. 11. 609—39. 14/10. [5/8.] Heidelberg. Biolog. Abtlg. d. Inst. f. experim. Krebsforsch.) PROSKAUER.

Ed. Stadler und H. Kleemann, *Über die Hämolyse durch Ammoniak*. In Bestätigung des Befundes von GROS (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 62. 1; C. 1910. I. 366) konnten Vff. auf direktem Wege mittels Titration feststellen, daß die Aufnahme des NH_3 durch die mit physiologischer Kochsalzlg. gewaschenen roten Säugetierblutkörperchen eine Adsorptionserscheinung darstellt. Werden die Blutkörperchen statt mit physiologischer Kochsalzlg. mit einer isotonischen Rohrzuckerlg. gewaschen und aufgeschwemmt, so verläuft die Ammoniakhämolyse bedeutend langsamer. Die Ursache dieser Erscheinung ist nicht in einer veränderten Aufnahme des NH_3 durch die Blutkörperchen zu suchen. Die Adsorption erfolgt vielmehr quantitativ gleich in der Rohrzucker- wie in der Kochsalzlg. Die Beobachtung des weiteren Verlaufes der Hämolyse zeigt, daß das NH_3 in der Rohrzuckerlg. als inkonstante, in der Kochsalzlg. als konstante Schädlichkeit wirkt. Die Formel, die die Beziehung zwischen der Konzentration des NH_3 u. der Zeit, nach der vollständige Hämolyse eintritt, darstellt, entspricht bei der Rohrzuckerlg. nicht den Gesetzmäßigkeiten der Adsorption. Der hemmende Einfluß des Serums, bezw. einer Peptonlg. auf die Hämolyse ist wenigstens zum Teil zurückzuführen auf eine verminderte Adsorption des NH_3 durch die roten Blutkörperchen. — Bei Verwendung größerer Blutmengen steigt die Adsorption des NH_3 nicht proportional der Zunahme der Blutmenge, sondern sie nimmt mit steigender Blutmenge ab. Entsprechend langsamer verläuft demgemäß, wie GROS gezeigt hat, die Hämolyse. 21 Stdn. in isotonischer Rohrzuckerlg. aufbewahrtes Blut hämolyisiert durch NH_3 schneller als dasselbe Blut im frischen Zustande. Die Ursache dieser Zeitdifferenz liegt in einer vermehrten Adsorption des NH_3 durch das ältere Blut. (Biochem. Ztschr. 36. 301—20. 6/10. [21/8.] Leipzig. Mediz. Klinik.) RONA.

Ed. Stadler und H. Kleemann, *Über die Hämolyse durch Essigsäure*. Die Aufnahme der Essigsäure durch die roten Blutkörperchen stellt eine Adsorptionserscheinung dar (nur in Rohrzuckerlg. nachgewiesen). Die hämolytische Wrkg

der Essigsäure entspricht in ihrem Verlaufe der Wrkg. einer inkonstanten Schädlichkeit, für die sich bestimmte Beziehungen zwischen Konzentration des Giftes, Zeit und hämolysierter Blutmenge nicht auffinden lassen. Durch die Vorbehandlung der roten Blutkörperchen mit einer isotonischen Rohrzuckerlsg. an Stelle der physiologischen Kochsalzlsg. tritt nur eine Verlangsamung der Essigsäurehämolysen ein, im übrigen gelten dabei die gleichen Gesetzmäßigkeiten. Der hemmende Einfluß des Serums ist bei der Essigsäurehämolysen sehr stark. Er beruht wesentlich darauf, daß durch das Blutserum eine gewisse Menge Essigsäure gebunden und damit für die Hämolysen unwirksam wird. Welche anderen Verhältnisse nebenher eine Rolle spielen, läßt sich nicht sagen. — Bei Verwendung größerer Blutmengen steigt die Adsorption der Essigsäure nicht proportional der Zunahme der Blutmenge, sondern sie nimmt mit steigender Blutmenge ab. Entsprechend langsamer verläuft demgemäß die Hämolysen. (Biochem. Ztschr. 36. 321—34. 6/10. [21/8.] Leipzig. Mediz. Klinik.)

RONA.

Emil Abderhalden, *Beitrag zur Kenntnis des Cholesterins, gewonnen aus dem Schädelinhalt einer ägyptischen Mumie*. Um festzustellen, ob das aus der Schädelhöhle einer Mumie isolierte Sterin mit dem aus Gehirn gewonnenen Cholesterin identisch ist, hat Vf. das Sterin näher untersucht und Derivate davon hergestellt. Nach den Ergebnissen der Unters. ist das isolierte Sterin als Cholesterin anzusprechen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 74. 392—93. 2/10. [14/8.] Berlin. Physiol. Inst. der tierärztl. Hochschule.)

KEMPE.

Emil Abderhalden und Karl Kiesewetter, *Weitere Versuche über die Verwendung des Elastins zum Nachweis von proteolytischen Fermenten*. (Vgl. ABDERHALDEN und MEYER, S. 1540). Mit Hilfe des Elastins prüften Vf. Faeces vom Rind, Pferd, Hund und Mensch auf das Vorhandensein peptolytischer Fermente. Während sich in den meisten Fällen solche Fermente nachweisen ließen, war in manchen Fällen der Befund ein vollständig negativer. — In Organen und in Organ-, resp. Zellpreßsäften ließen sich mit der Methode meist peptolytische Fermente nachweisen. — Genuines Eiweiß und denaturiertes zeigen gegenüber Magensaft ein ganz verschiedenes Verhalten, wenn man das optische Verhalten als Grundlage zur Verfolgung des Abbaus wählt. — Je länger die Einw. von Magensaft auf Elastin oder Hühnereiweiß dauerte, um so mehr nahm das Drehungsvermögen der Fl. zu. — Magensaft vom Hund und käufliche Pepsinsalzsäure sind nicht gleichwertig. Das zeigt sich besonders deutlich in ihrer Wrkg. auf koaguliertes Eiereiweiß, welches wohl von dem Magensaft, nicht aber von der Pepsinsalzsäure vollständig gel. wird. Resultate, die mit Magensaft gewonnen worden sind, dürfen daher nicht mit solchen verglichen werden, die mit Pepsinsalzsäure erhalten wurden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 74. 411—26. 2/10. [14/8.] Berlin. Physiol. Inst. der tierärztl. Hochschule.)

KEMPE.

Emil Abderhalden, *Über den Gehalt von Eingeweidewürmern an peptolytischen Fermenten*. Die Verss. mit lebenden Spulwürmern und Bandwürmern verschiedener Art ergaben, daß diese Parasiten keine Fermente nach außen abgeben, sich also nicht an der Verdauung im Darm beteiligen. Die Verdauung setzt bei ihnen erst ein, nachdem die Nahrung in ihren Körper aufgenommen ist. Die Gewebe dieser Tiere enthalten außerordentlich wirksame peptolytische Fermente. Die Darmschleimhaut der Ascariden gibt peptolytische Fermente ab. — Zum Nachweis der peptolytischen Fermente benutzte Vf. Seidenpepton und die ev. Abscheidung von Tyrosin daraus. (Ztschr. f. physiol. Ch. 74. 409—10. 2/10. [14/8.] Berlin. Physiol. Inst. der tierärztl. Hochschule.)

KEMPE.

J. J. R. Macleod und R. G. Pearce, *Studien über experimentelle Glucosurie*. VII. Die Menge der in Leber und Blut enthaltenen Glykogenase unter dem Einfluß von Splanchnicusreizung. (Forts. von Amer. Journ. Physiol. 27. 341; C. 1911. I. 1221.) Reizung des Splanchnicus beim Hunde verursachte zwar eine merkliche Steigerung des reduzierenden Vermögens des aus der Vena cava kommenden Blutes, steigerte aber das glykogenolytische Vermögen von Leberextrakten in keiner Weise. Das aus der Leber kommende Blut besaß vor und während der Reizung des Nerven das gleiche glykogenolytische Vermögen. Veränderungen der glykogenolytischen Tätigkeit der Leber scheinen demnach nicht auf Schwankungen in der Menge der Glykogenase zu beruhen, sondern auf Verschiedenheiten in den Bedingungen, unter welchen eine konstante Menge dieses Enzyms wirksam ist. (Amer. Journ. Physiol. 28. 403—21. 2/10. Cleveland, Ohio. Western Reserve Univ.)

HENLE.

F. Battelli und L. Stern, *Zur Kenntnis des Antipneumins*. Das Antipneumin ist eine in mehreren Geweben vorkommende Substanz, die die Fähigkeit besitzt, die Intensität der Hauptatmung zu vermindern. Die meisten Gewebe enthalten Antipneumin, die Milz am reichlichsten, Muskeln und Herz nur geringe Mengen, vielleicht überhaupt gar nichts; im Blute ist es nicht vorhanden. In wss. Lsg. wird das Antipneumin, das leicht in Pulverform darstellbar ist, bei 65°, dann durch Säuren und Alkalien von mittlerer Konzentration vernichtet; ebenso durch A. und Aceton. — Es widersteht der Pepsinverdauung, dialysiert nicht, verdaut Fibrin nicht, wird mit Ndd. mitgerissen. Seine Wrkg. wird durch Blut und namentlich durch Phosphate abgeschwächt oder verhindert; sie scheint, wenn der Kontakt mit den Geweben von nicht zu langer Dauer war, reversibel zu sein. Das Antipneumin u. das Pncin üben eine entgegengesetzte Wrkg. auf die Intensität der Hauptatmung aus, doch besteht zwischen diesen beiden Substanzen kein direkter Antagonismus. — Die hemmende Wrkg. des Antipneumins auf die Hauptatmung betrifft sowohl die O-Aufnahme als auch die CO₂-Entwicklung. Die Werte des respiratorischen Quotienten erleiden hierbei keine merkliche Veränderung. Das Antipneumin hat keinerlei Einfluß auf die akzessorische Atmung, die Alkoholoxydase, die Urikoxydase und die Oxydation der Bernsteinsäure. Es vermindert hingegen die Verbrennung der Citronensäure. Wahrscheinlich spielt das Antipneumin bei der Verbrennung in dem diese Substanz enthaltenden Gewebe, sowie bei dem Verschwinden der Hauptatmung dieser Gewebe nach dem Tode eine Rolle. (Biochem. Ztschr. 36. 114—43. 6/10. [31/7.] Genf. Physiolog. Inst. der Univ.)

RONA.

Max Reich, *Das Harneisen der Haustiere*. Die Unterss. des Vf. ergeben für normale Tiere einen Eisengehalt von ca. 1 mg Fe im kg Harn = 1:1000000. Bei eisenreicher Ernährung ist keine Steigerung des Eisengehaltes im Harn von Hund, Schwein und Hammel wahrzunehmen. Das Eisen im Harn normaler Tiere u. wohl auch des normalen Menschen ist eine anorganische Ferriverb. (Biochem. Ztschr. 36. 209—39. 6/10. [4/8.] Rostock. Agrikulturchem. Lab. d. Univ.)

RONA.

E. S. London, *Ein Reversionsphänomen bei Darmsaftwirkung auf Caseinverdauungsprodukte*. Verfüttert man an einen Darmfistelhund Casein und entnimmt durch die Fistel Chymus und läßt unter Zusatz eines Desinfiziens bei 37° stehen, so nimmt nach 12 bis 36 Stdn. der Chymus gallertartige Konsistenz an, verflüssigt sich aber wieder nach mehreren Tagen. Diese Gallertbildung ist eine Fernentwirkung. Ihre Geschwindigkeit steht in gewissem Zusammenhang mit der Menge des beigemischten Darmsaftes. Durch Na₂CO₃ wird die Gallertbildung gefördert. Sie verläuft parallel dem Spaltungsprozesse der Peptidbindungen. Die Gallerte kann durch äußere Einflüsse wiederholt zur Verflüssigung und zum Festwerden

veranlaßt werden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 74. 301—4. 2/10. [27/7.] St. Petersburg. Pathol. Lab. des K. Inst. für exp. Medizin). KEMPE.

E. S. London und A. G. Rabinowitsch, *Zum Chemismus der Verdauung und Resorption im tierischen Körper*. 40. Mitteilung. *Der Grad des Abbaues von verschiedenen Eiweißarten im Lumen des Magendarmkanals*. (Vorhergehende Mitteilung vgl. LONDON, SCHWARZ. Ztschr. f. physiol. Ch. 68. 378; C. 1910. II. 1625). Die Verss. mit Fistelhunden ergaben mit Hilfe der SÖRENSENSEHEN Formoltitrationsmethode folgendes: 1. Die Magenverdauung hat nur einen ganz geringen Spaltungsgrad der Peptidgruppen zur Folge, und zwar durchschnittlich ca. 5%. — 2. Im Jejunum steigt der Spaltungsgrad bis ca. 20% und im Ileum bis ca. 33%. Es läßt sich also im Darnehymus keine totale Aufspaltung der Eiweißmoleküle nachweisen, sondern nur höchstens eine Drittelspaltung. — 3. Der Grad des Abbaues verschiedener Eiweißarten ist ein verschiedener. Am geringsten scheinen die Albuminoide (Glutin, Elastin) und die Pflanzenproteine (Gliadin) sowohl im Magen als auch im Darm gespalten zu werden. Die Blut- und Fleischproteine werden verhältnismäßig weitgehender gespalten. Casein nimmt eine Mittelstellung ein. — 4. Zwischen dem Grad des Abbaues von artfremdem und arteigenem Eiweiß läßt sich kein bemerkenswerter Unterschied konstatieren. (Ztschr. f. physiol. Ch. 74. 305—8. 2/10. [27/7.] St. Petersburg. Pathol. Lab. des K. Inst. für exper. Medizin). KEMPE.

E. S. London und S. K. Solowjew, *Die Einwirkung des Darmsaftes auf die Verdauungsprodukte verschiedenartigen Eiweißes aus dem Darm*. Die bei vorstehender Unters. benutzten Chymusfiltrate wurden mit Darmsaft weiter abgebaut und der Gehalt an Amino-N hierbei nach SÖRENSEN verfolgt. Es ergab sich, 1. daß kein einziges Eiweiß bis zur Spaltung aller Peptidbindungen abgebaut wurde, 2. daß dem Grade der Spaltung nach die verschiedenen Eiweißarten sich im allgemeinen in derselben Weise ordnen lassen, wie es bei der Einw. des Chymus der Fall ist (ansteigend): Elastin, Casein, Gliadin, Pferdefleisch, Gelatine, Hundeplasmaeiweiß. (Ztschr. f. physiol. Ch. 74. 309—11. 2/10. [27/7.] St. Petersburg. Pathol. Lab. des K. Inst. für exper. Medizin). KEMPE.

R. S. Krym, *Zum Chemismus der Verdauung und Resorption im tierischen Körper*. 41. Mitteilung. *Die Verdauung gemischter Nahrung beim Hunde und beim Menschen*. Verss. mit einem Hunde, der eine Darmfistel am Anfangsteil des Jejunums besaß, ergaben, daß bei mäßiger, gemischter Tagesnahrung die abgesonderten Gesamtsäfte etwa 4 ccm auf 1 g Gesamttrockensubstanz des Chymus betragen. Die Resorption des Chymus, die im Laufe der ersten Verdauungsstunden am lebhaftesten ist, nimmt mit der Zeit allmählich ab, um am Ende der Verdauungsperiode ein wenig zu steigen. Die N-Substanzen des Chymus bestehen nur zur Hälfte aus durch Hitze koagulierbaren Stoffen; dagegen bestehen die Kohlenhydratsubstanzen noch zu $\frac{1}{10}$ aus Stärke; eine mittlere Stellung nehmen die Fette (77% Neutralfette) ein. — Vf. konnte einen analogen Vers. mit einem Menschen mit schwammiger Ileumfistel anstellen. Hier erscheint die Menge des aufgenommenen Breies im Vergleich zur Trockensubstanz der zugeführten Nahrung sehr bedeutend. Auf ca. 100 g Trockensubstanz der Nahrung erschienen im Ileumchymus mehr als 500 g Verdauungssäfte, nachdem über $\frac{3}{4}$ der Nahrung schon eingesaugt war. Das Verhältnis der Menge der gesamten Verdauungssäfte zur Trockensubstanz der Nahrung ist hier bedeutend größer als beim Hunde. Die qualitative Zus. des Darmchymus beim Menschen ist aber wiederum eine solche, daß er fast die Hälfte koragulierbare N-Substanzen und fast ebensoviel unveränderte

Stärke enthält. (Ztschr. f. physiol. Ch. 74. 312—17. 2/10. [27/7.] St. Petersburg. Pathol. Lab. des K. Inst. für exper. Medizin). KEMPE.

E. S. London und W. F. Dagaew, *Zur Kenntnis der Verdauungs- und Resorptionsgesetze*. 10. Mitteilung. *Das Verschwinden einer Glucoselösung aus dem Magen*. (9. Mitteilung vgl. LONDON, KORCHOW, Ztschr. f. physiol. Ch. 68. 363; C. 1910. II. 1624). Die Magenentleerung bei einer 5%ig. wss. Zuckerlösung geht nach der einfachen Formel $x = k \sqrt{\frac{M}{t+p}}$ vor sich, wo $p = \frac{Mk^2}{100^2}$, $k = 10,35$, M die angewandte Zuckermenge und x die im Magen verbleibende Zuckermenge ist. Ist der größte Teil der Magenflüssigkeit befördert (nach 30—60 Minuten), so wird die Restflüssigkeit rasch in den Darm transportiert. (Ztschr. f. physiol. Ch. 74. 318—21. 2/10. [27/7.] St. Petersburg. Pathol. Lab. des K. Inst. für exp. Medizin). KEMPE.

E. S. London und O. E. Gabrilowitsch, *Zur Kenntnis der Verdauungs- und Resorptionsgesetze*. 11. Mitteilung. *Resorption von Eiweiß- und Kohlenhydrat-substanzen*. Verss. mit einem Fistelhund ergaben, daß bei der Resorption von Eiweiß- und Kohlenhydratabbauprodukten ceteris paribus die Menge des zur Resorption gelangenden Stoffes direkt proportional, und die Menge des W. umgekehrt proportional der Quadratwurzel der zugeführten Mengen ist. Bei ungewöhnlich großen Konzentrationen (N-haltigen Substanzen von 12% an) wächst die Flüssigkeitsmenge bei der Resorption im Darm an, anstatt abzunehmen. Die Stoffresorption ist dabei der Quadratwurzel nicht proportional. Die Menge des Darmsaftes (nach dem N beurteilt), welche sich bei der Dextrinverdauung von der Darmmucosa abscheidet, ändert sich direkt mit der Quadratwurzel aus der gel. Substanz. (Ztschr. f. physiol. Ch. 74. 322—24. 2/10. [27/7.] St. Petersburg. Pathol. Lab. des K. Inst. für exp. Medizin). KEMPE.

E. S. London und R. S. Krym, *Studien über die spezifische Anpassung der Verdauungssäfte*. 4. Mitteilung. *Der relative Fermentgehalt des Darmchymus bei verschiedenartiger Nahrungszufuhr*. (3. Mitteilung vgl. LONDON und DOBROWOLSKAJA, Ztschr. f. physiol. Ch. 68. 374; C. 1910. II. 1625). Zu ihren Unterss. benutzten Vff. Hunde mit je einer Fistel im Anfangsteil des Jejunum. Um den Einfluß der sauren Magensekretion, die möglicherweise nivellierend auf die transpylorischen Sekretionen einwirkt, auszuschließen, wurde zu den Verss. noch ein Hund herangezogen, dem der Magen vollständig reseziert war. In vollem Einklang mit ihren früheren Unterss. fanden Vff., daß auch in der Chymuslösung eine Prävalenz spezifischer, durch eine bestimmte Nahrung bedingter Fermentwirkungen nicht nachzuweisen ist. Bemerkenswert ist dabei, daß die Verfütterung von reiner Eiweißkost eine Prävalenz des Steapsins zur Folge hatte. (Ztschr. f. physiol. Ch. 74. 325—27. 2/10. [27/7.]) KEMPE.

E. S. London, W. F. Dagaew, B. D. Stassow und O. J. Holmberg, *Defekte Verdauung und Resorption*. 1. Mitteilung. I. Allgemeine Betrachtungen und methodische Angaben (von E. S. LONDON). Zum Studium der Verdauungs- und Resorptionsfragen hat Vf. bisher die Temporärisolierungs- und Polyfistelmethode benutzt. Für eine Reihe von Fragen sind aber noch andere Hilfsmethoden nötig. Die vorliegenden Verss. wurden an Hunden mit temporärer oder permanenter Ausschaltung verschiedener Abschnitte des Verdauungstractus ausgeführt. Durch derartige Verss. läßt sich einmal feststellen, wie die übliche Koordination und Kompensation der verschiedenen Glieder des Verdauungs-

apparates stattfindet. In dem Maße nun, wie die normale Verdauungsphysiologie aus den koordinierten Funktionen sämtlicher Verdauungsglieder zusammengesetzt ist, läuft die Technik des Studiums der pathologischen Physiologie bald auf temporäre, bald auf permanente Ausschaltung verschiedener Funktionen hinaus. Schließlich muß auf die Erschließung der Verdauungspathologie eine rationelle Therapie folgen, zu welchem Zwecke wieder Experimente dieser Art erforderlich sind.

II. Die Folgen einer partiellen und totalen Entfernung des Magens (von W. F. DAGAEW). Die Verss. ergaben, daß die Rückwirkung des Darms auf die motorische Tätigkeit des Magens nicht, oder vielleicht nicht nur auf den Pfortner, sondern auf den Fundus projiziert wird, und daß unter normalen Verhältnissen die kräftige Transporttätigkeit der pars pylorica unter normalen Verhältnissen im Antagonismus steht oder vielleicht abwechselt mit rythmischer Untätigkeit des Fundusteiles. — Die Entfernung der pars pylorica läßt die anatomische Grenze zwischen den Gebieten der cis- und transpylorischen Sekretion verschwinden. Unter Umständen, bei Zufuhr von reinen Kohlenhydraten oder Schmalz, wird der retropylorische Rückfluß so stark, daß die ganze Verdauungsperiode hindurch im Magen eine ziemlich starke alkal. Rk. herrscht. Auch die Magensaftsekretion erfährt eine bedeutende Veränderung. Der Chemicismus der Magenverdauung wird durch Ausschaltung der pars pylorica so verändert, daß bei reiner Zufuhr von Kohlenhydraten und Fetten eine Verdauung eintritt, wie sie typisch für den mittleren Darmabschnitt ist. Bei mehr gemischter Kost nähert sich der Charakter der Verdauung mehr dem Typus normaler Duodenal- und Oberjejunalprozesse.

III. Die Bedeutung der Resektion verschiedener Darmabschnitte für die Verdauung (von B. D. STASSOW). Bei einer Ileumresektion wird sowohl die Verdauungstätigkeit als auch die Resorptionsfähigkeit der höher liegenden Verdauungskanalabschnitte erhöht. Eine Jejunumresektion ist einer Ileumresektion nicht gleichartig. Während der Auflösungsprozeß der Eiweißstoffe normal verläuft, bleibt die Kohlenhydratverdauung zurück. Zur Kompensationswirkung wird bei einer Jejunumresektion der Dickdarm herangezogen.

IV. Die Verdauung und Resorption bei Pankreasausschaltungen (von O. J. HOLMBERG). Aus den Verss. ergeben sich folgende Schlußfolgerungen: Die Obliterierung der Pankreaticoduodenalgefäße verursacht eine kaum merkliche Störung der normalen Vorgänge im Verdauungstraktus. Der Ausschluß beider ducti pankreatici beeinflusst nur vorübergehend im geringen Maße die Verdauung. Wird der Zutritt des Pankreassaftes in den Verdauungstractus völlig ausgeschlossen (durch Pankreasextirpation), so werden die Nahrungsstoffe, entsprechend den mehr oder weniger normalen Verhältnissen des Magen- und Darmsaftes, resorbiert. Es scheinen dabei keine Kompensationsvorgänge aufzutreten. Der Magen löst nicht mehr Eiweiß als in der Norm; mit der Zeit nimmt die Verdauungsarbeit des Magens sogar ab. Durch Zufuhr von 1. Kohlenhydraten wurde die Eiweißresorption im Dünndarm gestört. Zufuhr von Fett hatte nicht diese Wrkg. (Ztschr. f. physiol. Ch. 74. 328—59. 2/10. [27/7.] St. Petersburg. Pathol. Lab. des K. Inst. für exp. Medizin).

KEMPE.

John B. Murlin, *Stoffwechsel der Entwicklung. III. Qualitative Wirkungen der Trächtigkeit auf den Eiweißstoffwechsel des Hundes.* (Forts. von Amer. Journ. Physiol. 27. 177; C. 1911. I. 243.) Es wurde der Stoffwechsel trächtiger Hunde vor, während und kurz nach der Trächtigkeit untersucht und verglichen mit dem Stoffwechsel nichtträchtiger Hunde. Folgendes sind die wichtigsten aus der Unters. gezogenen Schlüsse: 1. Die Abweichungen im Gehalt des während der Trächtigkeit produzierten Harns an N und S von der normalen Zus. des Harns lassen sich

erklären als die Wrkg. der Retention von Eiweiß. — 2. Niedriger Gehalt an Harnstoff und NH_3 beruht darauf, daß der N, welcher unter gewöhnlichen Umständen aus Aminoverbb. als NH_3 abgespalten und in Form von NH_4 -Salzen oder von Harnstoff ausgeschieden wird, vom Darm zu synthetischen Zwecken verwertet wird, um die für die Prodd. der Konzeption verbrauchten Eiweißkörper des Blutes wieder zu ersetzen. — 3. Das gleiche gilt bis zu einem gewissen Grade für den anorganischen Sulfat-S und für den unoxydierten oder neutralen Schwefel. (Amer. Journ. Physiol. 28. 422—54. 2/10. New York. CORNELL Univ.) HENLE.

Martin Kochmann, *Über die Beeinflussung des Eisenstoffwechsels durch die organischen Nahrungskomponenten und die Darreichung von Eisenpräparaten.* Die Ergebnisse der Arbeit sind in folgenden Punkten zusammengefaßt. Es hat den Anschein, als ob die Zulage von Kohlenhydraten und Fett zu der ursprünglichen Nahrung und die Darreichung von Eiweiß die Eisenbilanz beim erwachsenen, im Stoffwechselkäftig befindlichen Hund ungünstig beeinflusst. Der Eisenstoffwechsel ist demnach abhängig von der Menge des in der Nahrung vorhandenen Eisens, von dem Gewebeaufbau oder Zerfall, sowie den erwähnten Verhältnissen. Der Maximalbedarf an Eisen ist also von der Art und Menge der Nahrung im hohen Grade abhängig. Die Darreichung von Ferratin, Metaferrin und phosphorsaurem Eisenoxyd kann die vorher negative oder schwach positive Bilanz im Sinne einer Retention günstig beeinflussen. Ein wesentlicher Unterschied in der Wrkg. dieser Präparate auf den Eisenstoffwechsel konnte nicht konstatiert werden. Dagegen scheinen Metaferrin und Ferratin den Eisenstoffwechsel günstig zu beeinflussen, im Gegensatz zu dem anorganischen Eisenpräparat. (Biochem. Ztschr. 36. 268 bis 274. 6/10. [12/8.] Greifswald. Pharmakol. Inst. d. Univ.) RONA.

Leo Loeb und Moyer S. Fleisher, *Über die Bedeutung des Sauerstoffs für das Wachstum der Gewebe von Säugetieren.* Die Verss. zeigen, daß bei in Nährmedien (Koagula) gehaltenen Gewebeteilen von Säugetieren eine gewisse O-Spannung nötig ist, falls die Gewebesteile am Leben erhalten werden sollen. Falls O vollständig oder fast vollständig fehlt, hören nicht nur die Wachstumserscheinungen und die phagocytäre Fähigkeit der Zellen auf, sondern die Zellen sterben ab. Bindegewebe scheint etwas resistenter gegen O-Mangel zu sein als Epithel. Vermehrung der O-Spannung in der das Koagulum bedeckenden Atmosphäre vergrößerte meist die Zone des peripheren lebenden Gewebes; auch scheint sie Wachstumsvorgänge zu vermehren. (Über weitere Einzelheiten vgl. Original.) (Biochem. Ztschr. 36. 98—113. 6/10. [2/8.] St. Louis. Pathol. Lab. des BARNARD Free Skin and Cancer Hospital.) RONA.

Lawrence J. Henderson, *Eine kritische Studie über den Prozeß der Säureabscheidung.* Es werden die physiologischen Prozesse erörtert, durch welche die normale Reaktion der Körperfl. infolge der Beeinflussung der Absonderung von sauren und basischen Produkten aufrecht erhalten wird. Ebenso wie die Temp. und der osmotische Druck wird auch die normale Neutralität oder Alkalinität $[(\text{OH})_{330} = 7 \cdot 10^{-7} \text{n}]$ im Körper durch einen Mechanismus reguliert und dauernd durch Wechselwirkung mit der Umgebung erhalten. Die sauren Endprodukte des Metabolismus nehmen fortwährend aus dem Blut und dem Protoplasma Alkali auf, ohne aber die wirkliche alkalische Reaktion merklich zu verändern. Es ist aber das Bestreben vorhanden, das normale Gleichgewicht zwischen Säuren und Basen zu stören. Aber diesem Bestreben wirkt die *Nierentätigkeit* entgegen, welche bei der Harnbildung dem Vorgange der Säurebildung entgegenwirkt und dem Blute wieder die Alkalimenge zuführt, welche durch die Säure verbraucht wurde. Die

ausgeschiedene Säuremenge wurde durch die Menge Alkali gemessen, welche dem Harn hinzugefügt werden muß, um die Blutreaktion plus dem Werte des Harnammoniaks zu erlangen. Die Messungsmethode wird ausführlich beschrieben. Die Wirksamkeit der Säureabscheidung steht in Beziehung zu dem Säuregrade des Harns. Sie hängt davon ab, ob eine große oder kleine Säuremenge außer jener vorhanden ist, welche im Blute mit den Basen des Harns verbunden waren. Die Wirksamkeit kann annähernd durch Best. der Konz. des H-Ions gemessen werden, ist dieser aber nicht proportional. Gleichen Inkrementen des Anstieges des Säuregrades entsprechen ungleiche Inkremente der Vermehrung der Säureabscheidung wegen der verschiedenen Aviditäten der verschiedenen Säuren des Harns, besonders des sauren Natriumphosphats u. der β -Oxybuttersäure. Phosphorsäure ist ebenso gut geeignet die Säureabscheidung zu erleichtern als auch die Neutralität des Körpers zu regulieren. Die Stärke des sauren Natriumphosphats ist gerade diejenige einer Säure, welche die größten Veränderungen im Verhältnis von Base zu Säure innerhalb der gewöhnlichen Grenzen des Säuregrades des Harns erlaubt.

Es wird weiter über Versuche berichtet, in welchen Titration des normalen Harns und eines mit β -Oxybuttersäure versetzten Harns ausgeführt worden waren. Diese Versuche zeigen, daß die normalen Änderungen der *Harnreaktion* vollständig abhängen von den Änderungen des Verhältnisses von Alkali zu den sauren Phosphaten, die durch die Niere ausgeschieden werden. Es hängt also die Erhaltung der normalen Alkalinität des Körpers in erster Linie nur von zwei unabhängigen Faktoren ab, Absonderung von Ammoniak u. Absonderung von Phosphaten. Die Produktion von NH_3 und die Anwesenheit von Phosphorsäure als Endprodukt des Stoffwechsels ermöglichen die Absonderung von Säure. Die Regulierung der Ammoniakproduktion u. des Verhältnisses von Phosphorsäure zu den Alkaliphosphaten des Harns ermöglichen auch die Regulierung der Säureabscheidung. (Journ. of Biol. Chem. 9. 403—24. Juni. [9/5.] Lab. f. biolog. Chemie, HARVARD Medical School.)

MEYER.

I. Postojew, *Über den Einfluß des Saponins auf die physiologische Wirkung des Digitoxins*. Bei der STRAUBSchen Versuchsanordnung läßt Digitoxin (MERCK), das in RINGERScher Lösung aufgeschwemmt wird, eine Herzwirkung erkennen. Der Herztod stellt sich innerhalb $\frac{1}{2}$ Std. in der Regel bei Dosen von 0,025 mg an nach aufwärts ein. Setzt man einer Digitoxindosis von 0,02 mg u. darunter eine an sich nicht toxische Saponinmenge zu, so wird die Toxizität dieses Gemisches so gesteigert, daß z. B. bei 0,02 mg Digitoxin u. 0,02 mg Saponin der Herztod (Ventrikelstillstand) innerhalb $\frac{1}{2}$ Std. gewöhnlich auftritt. (Biochem. Ztschr. 36. 335—41. 6/10. [3/8.] Berlin. Experim.-biolog. Abt. des Kgl. Pathol. Inst. der Univ.)

RONA.

Leonor Michaelis und Heinrich Davidsohn, *Die Abhängigkeit der Trypsinwirkung von der Wasserstoffionenkonzentration*. Das Trypsin ist ein amphoterer Elektrolyt; es ist je nach der $[\text{H}^+]$ der Lösung in Form von Anionen, Kationen u. ungeladenen Molekülen vorhanden. Nur die Anionen sind proteolytisch wirksam, und zwar geht die Wirksamkeit der Trypsinanionenmenge genau proportional. Die Säuredissoziationskonstante des Trypsins ist $5 \cdot 10^{-7}$. Abwärts von 10^{-8} vermindert sich die Wirksamkeit des Trypsins wieder, vielleicht infolge der Entstehung doppelt geladener, proteolytisch unwirksamer Trypsinanionen. 10^{-8} stellt somit das Wirkungsoptimum dar. (Biochem. Ztschr. 36. 280—90. 6/10. [21/8.] Berlin. Biolog. Lab. des städt. Krankenhauses am Urban.)

RONA.

Jacques Loeb, *Über den Mechanismus der antagonistischen Salzwirkungen*. (Vgl. S. 708. 709.) Aus allen bisher mitgeteilten Verss. des Vf. geht hervor, daß

eine optimale Schutzwirkg. der Salze nur dann eintritt, wenn alle drei Salze NaCl, KCl und CaCl₂ in dem Verhältnis zusammenwirken, in dem dieselben im Seewasser (u. im Blute) vorhanden ist. Die Schutzwirkg. oder die antagonistische Wirkg. beruht auf einer kombinierten „Gerbwerk.“ der Salze auf eine kolloide Substanz, die vermutlich in der Mikropyle vom Fundulusei liegt. (Biochem. Ztschr. 36. 275—79. 6/10. [16/8.] New York. ROCKEFFELLER-Inst.) RONA.

Ferdinand Blumenthal und Kurt Oppenheim, *Über den Einfluß des Jodkaliums auf die Ablagerung von Quecksilber in der Leber.* Aus den Verss. geht hervor, daß durch eine gleichzeitige Darreichung einer geeigneten Menge KJ die Ablagerung von Hg in der Leber verhindert wird. (Biochem. Ztschr. 36. 291—300. 6/10. [21/8.] Berlin. Chem. Lab. des Patholog. Inst.) RONA.

Julius Katz, *Über die Ausscheidung des Chinins beim Hunde und über eine neue Methode der quantitativen Chininbestimmung.* Die vom Vf. vorgeschlagene quantitative Bestimmungsmethode des Chinins beruht auf der Tatsache, daß sich in Chininsalzen die Säure in alkoh. Lsg. mit alkoh. Lauge und POIRRIERS Blau als Indicator so titrieren läßt, als wenn es eine freie Säure wäre. Beim Eindampfen einer alkoh. Chininlsg. mit überschüssiger HCl unter Zusatz von etwas NaCl hinterbleibt das zweisäurige Chininbichydrochlorid C₂₀H₃₄N₂O₂(HCl)₂, ohne Beimengung des einsäurigen Salzes und auch ohne freie HCl. — Die Best. im Harn verläuft folgendermaßen. 400 cem des filtrierten Harnes werden mit 200 g Ammoniumsulfat u. 10 cem 30%ig. Essigsäure versetzt, auf dem Wasserbade bis zum Lösen des Salzes erwärmt. Nach dem Erkalten macht man die Fl. mit 20—25 cem 10%ig. NH₃ alkalisch und schüttelt sie sofort mit 150 cem einer Mischung aus 1 Teil Chlf. u. 3 Teilen A. aus. Man wiederholt die Ausschüttlung 2mal mit je 50 cem der Chlf.-Äthermischung ev. unter Zusatz von etwas gebrannter Magnesia u. destilliert den Chloroformäther zur Trockene ab. Man löst den Rückstand in 10 cem einer etwa 10%ig. H₂SO₄, filtriert, wäscht das Filter mit wenig W. nach, macht mit NaOH stark alkalisch u. schüttelt mit 50 cem dann 2mal mit 25 cem Chloroformäther aus. Die Extrakte filtriert man ebenfalls unter Zusatz von etwas Magnesia, destilliert den Chlf.-Ä. bis auf etwa 1 cem ab, spült den Rückstand 3mal mit 3 cem A. in ein Schälchen, versetzt mit 10 Tropfen offizineller HCl und 20 Tropfen einer 25%ig. Kochsalzlsg. und verdampft auf dem Wasserbade zur Trockene. Man löst dann die Masse in etwas A., ergänzt die Fl. mit A. auf etwa 25 cem, setzt 5 Tropfen einer 0,2%ig. Lsg. von POIRRIERS Blau zu und titriert mit einer alkoholischen 1/10n.-KOH (aus 10 cem n. KOH durch Auffüllen auf 100 mit aba. A.) bis zu schwach Rosa. Die verbrauchten cem 1/10n.-KOH multipliziert mit 0,0162 ergeben die vorhandene Menge Chinin. — Ferner zeigen die Verss. daß die Titration des Jods im *Herpathit* sich dadurch ermöglichen läßt, daß man den *Herpathit* mit Thiosulfat in alkoh. Lsg. unter Zusatz von Chlorbarium durch Erwärmen zersetzt und nach dem Erkalten das überschüssige Thiosulfat mit Jodlag. zurückfiltriert.

Die Ergebnisse der Arbeit in pharmakologischer Richtung sind vom Vf. in den folgenden Sätzen zusammengefaßt. Der Hund scheidet einen Teil des ihm auf irgend eine Weise einverleibten Chinins in unveränderter Form mit dem Harn wieder aus. Der Anteil des mit dem Harn ausgeschiedenen Chinins ist beim Hunde geringer als beim Menschen. Der Hund scheidet bei der Applikation per os einen geringen Teil (jedenfalls nicht resorbiertes) Chinin mit dem Kot aus. Die Chininausscheidung mit dem Harn setzt bei Einverleibung eines l. Chininsalzes sofort ein, bleibt bei länger fortgesetztem Chiningebrauch ziemlich gleichmäßig u. hört nach Aussetzen des Chiningebrauches sehr bald auf. Am 4. Tage nach dem

Aussetzen des Chiningebrauches ist das Chinin aus dem Harn und also wohl aus dem Körper des Hundes verschwunden. — Die Chininausscheidung ist bei innerlicher Darreichung am stärksten, schwächer bei subcutaner Injektion und am schwächsten bei intramuskulärer Injektion. Die Ausscheidung klingt bei den beiden letzten Applikationsarten auch am schnellsten ab. Bei Darreichung von *Aristochin* setzt die Chininausscheidung langsam ein, um bei fortgesetztem Gebrauch beständig zu steigen. Nach Aussetzen der Aristochingaben dauert die Chininausscheidung noch mehrere Tage zuerst unverändert, dann etwas abgeschwächt fort. Selbst am 4. Tage nach Aussetzen der Aristochingaben wird noch eine ziemlich große Menge Chinin im Harn ausgeschieden. Näheres vgl. Original. (Biochem. Ztschr. 36. 144—89. 6/10. [1/8.] Berlin. Pharmakol. Inst. der Univ.) RONA.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Ed. Mofang, *Beitrag zur Behandlung der Hefe mit Phosphorsäure*. Der günstige Einfluß der Phosphorsäure auf Hefe ist ein ganz einzigartiger, der von dem Einfluß irgend anderer Stoffe verschieden ist. Die Wrkg. einer Phosphorsäurebehandlung der Hefe kann als eine mechanische (Verunreinigungen lösende), desinfizierende und physiologische (anreizende) aufgefaßt werden. Nach ihrem spezifisch verschiedenen Verhalten gegen Phosphorsäure und Phosphatbehandlung scheiden sich die Hefen in Säurehefen, die gegen Phosphorsäurebehandlung wesentlich empfindlicher sind, und Basenhefen, die eine Säurewaschung weit günstiger vertragen. Ob freie S. oder Phosphat bei der Hefebehandlung anzuwenden ist, hängt im allgemeinen von dem Säurezustand der Hefe ab. Auf die näheren Ergebnisse, besonders darüber, wie die Phosphatbehandlung zweckmäßig erfolgt, muß auf das Original verwiesen werden. (Wehschr. f. Brauerei 28. 410—14. 9/9. 423—24. 16/9. Kirn a. N.) KEMPE.

F. Schönfeld und W. Hirt, *Das Verhalten der Hefe in der Praxis zu ihren chemischen und physiologischen Eigenschaften*. Vf. geben eine zusammenfassende Übersicht über die Resultate, welche mit den Heferassen D und K der Versuchsu. Lehrbrauerei in Berlin (vgl. SCHÖNFELD u. ROMMEL, Wehschr. f. Brauerei 25. Nr. 40—43) von R. MANSFELD, M. HERBSTER, SCHÖNFELD und M. HARDECK, SCHÖNFELD und HIRT, G. WÜST sowie M. OHLMANN in bisher unveröffentlichten Arbeiten erhalten wurden, soweit sich die Resultate auf chemische (Eiweißgehalt, Aschegehalt und Gesamtphosphorsäuregehalt), auf physikalische (D., Absetzungsvermögen, Flockenfestigkeit u. Klärungsvermögen) u. physiologische (Triebkraft) Eigenschaften beziehen. Zwischen beiden Hefen ergaben sich Unterschiede in chemischen und physiologischen Eigenschaften, die nicht zufälliger Natur sind, sondern durch besondere Rassenmerkmale bedingt werden. (Wehschr. f. Brauerei 28. 421—22. 16/9. 436—38. 23/9.) KEMPE.

P. Rinckleben, *Gewinnung von Zymase aus frischer Brauereihefe durch Plasmolyse*. Nach den Arbeiten von LEBEDEV (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 49; C. 1911. I. 674) war anzunehmen, daß man unter geeigneten Bedingungen auch aus frischer Hefe mittels Diffusion durch die Zellwand, durch Plasmolyse, das Gärenzym gewinnen könne. Durch Behandlung von frischer Hefe mit Glycerin gelang es nun auch wirklich dem Vf., Säfte zu gewinnen, die entweder direkt gärfähig waren oder wirksam wurden, wenn ihnen das Co-Enzym, das während der Plasmolyse leicht zerstört wird, in Form von Hefenkochsatz zugesetzt wurde. Gärkräftige Lsgg. erhielt Vf. auch, als er statt des Glycerins Dinatriumphosphat an-

wendete, doch nur dann, wenn er den durch Eindampfen von Hefekochsaft gewonnenen Rückstand zur Plasmolyse binzusetzte. (Chem.-Ztg. 35. 1149—50. 14/10. Braunschweig. Lab. für chem. Technologie II. der techn. Hochschule.)

KEMPE.

A. Seitz, *Über Bakterienanaphylaxie*. I. Mittlg. Man kann aus den verschiedenen Bakterien ohne vorherige Behandlung mit Immenserum, durch n. Serum vom Meerschweinchen eine Lsg. erhalten, die nach intravenöser Einführung bei diesen Tieren eine der sog. anaphylaktischen Vergiftung sehr ähnliche, wenn nicht identische Vergiftung hervorruft. Bei manchen Bakterien (Typhus, Ruhr) gelingt es fast regelmäßig, die aus Krämpfen, Temperatursturz u. Lungenblähung bestehenden Erscheinungen gleichzeitig zu erzeugen. Erhitzte (gekochte) Bakterien ergeben bei derselben Behandlung keine anderen Erscheinungen, als lebende. Auch mit n. Serum, das auf 56—65° erhitzt ist, erhält man oft die gleichen Erscheinungen. Durch Selbstverdauung, Trypsin oder Lecithin erhält man mit Ruhr- und Typhusbacillen Lsgg., die ebenso wie die Hitzeextrakte zwar oft Temperatursenkung, aber nie die drei Krankheitssymptome der anaphylaktischen Vergiftung hervorrufen. Das *Anaphylatoxin* stellt kein einheitliches Gift vor; seine Auffindung macht die Annahme von Bakterienendotoxinen nicht überflüssig. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Teil. 11. 588—608. 14/10. [5/8.] Königsberg. Hyg. Inst. d. Univ.)

PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Edmund O. von Lippmann, *Die Entsalzung des Meerwassers bei Aristoteles; ein Nachtrag*. (Vgl. S. 484.) Nach G. WISSOWA ist für das Tongefäß = tönerner Gefäß = *ἀγγεῖον κεράμιον* zu setzen. Nach H. DIELS (Hermes 40. 310) unterliegt die Herkunft der Anschauungsweise von DEMOKRIT (440—350? v. Chr.), nicht von ARISTOTELES, keinem weiteren Zweifel. Die Verss. sind aber nach Ansicht des Vf. und entgegen der Ansicht von DIELS mit einem tönernen Gefäß in der vom Vf. berichteten Weise u. mit dem angegebenen positiven Erfolg angestellt worden. Das *ἀγγεῖον κεράμιον* des DEMOKRIT hat ein Abschreiber in die auf alle Fälle unzulässige Lesart *ἀγγεῖον πήμων* verwandelt und dieses hat die Wanderschaft durch die spätere Literatur angetreten. Auf Wachs treffen aber die von anderen Autoren angegebenen Analogieschlüsse nicht zu. (Chem.-Ztg. 35. 1189—90. 24/10.) BLOCH.

O. Hübner, *Nahrungsmittelchemie*. Bericht über den Stand vom 1. Januar 1910 bis 1. April 1911. (Fortschr. der Chemie, Physik u. phys. Chemie 4. 95—102. 1/6.)

BLOCH.

R. Hanne, *Die Kochpasteurisierung von Kindermilch im Hamburger Milchpasteur*. TRAUTMANN (Gesundheits-Ingenieur 29. 731) hat den durch zahlreiche experimentelle Unterss. gestützten Vorschlag gemacht, an Stelle der bisher üblichen Pasteurisierung von Säuglingsmilch im Ruhezustand unter Verwendung von Heizquellen mit hoher Eigenwärme eine „Kochpasteurisierung“ der Milchflaschen durch Sieden im luftverdünnten Raume bei niedrigeren Temperaturen treten zu lassen. Vf. beschreibt den App., der von der Firma RUD. A. HARTMANN gebaut wird, eingehend. Die damit angestellten Verss. ergaben, daß die Pasteurisierung von Säuglingsmilch in Flaschen durch Sieden bei niedriger Temp. bis hinab zu etwa 60° im luftverdünnten Raume sichere Abtötung der pathogenen Keime gewährleistet. Eine geringere Erhitzung als auf 59—60° dürfte sich aus Gründen der sicheren Abtötung von Bakterien überhaupt nicht empfehlen. Je niedriger der Kp. (bzw. Luftdruck), um so länger muß erhitzt werden. Der oben erwähnte App.

gestattet, dauernd gleichmäßige Bedingungen einzuhalten, ist einfach und bequem zu handhaben. Die B. eines Häutchens, das den Bakterien als Schutz dienen könnte, wird durch die Siedewallung der Milch vermieden. Die Abtötung der vegetativen Formen erfolgt bei dieser Art der Pasteurisierung mit voller Sicherheit, gleichzeitig werden auch die weniger widerstandsfähigen Sporen vernichtet. Flaschenhals und Kopf werden gleichfalls sicher entkeimt. Eine Veränderung der Milch in chem. Beziehung findet (wenn überhaupt) nur in ganz geringem Maße statt; die in der Milch enthaltenen Enzyme und Fermente waren nach der Pasteurisierung noch ungeschwächt vorhanden. Das Verf. der Kochpasteurisierung der Milch vereint die Vorteile der alten Pasteurisierung mit denen der Sterilisierung, ohne gewisse Nachteile beider zu besitzen. (Gesundheits-Ingenieur 34. 489—98. 8/7. Hamburg. Staatl. Hyg. Inst.)

PROSKAUER.

M. Neißer, *Bemerkungen zu den Arbeiten von TRAUTMANN u. HANNE über „Kochpasteurisierung von Kindermilch“*. Gegenüber den Ausführungen im vorstehenden Referat, in denen sich ein Angriff gegen die unter Leitung des Vf. hervorgegangene Arbeit von STREPPPEL (Dissert. Bern 1910) befindet, legt Vf. dar, daß die Kochpasteurisierung keine durchschlagenden Vorteile gegenüber der Pasteurisierung bietet, und daß die Versuchsanordnung von SCHUT mit Sicherheit eine Kochpasteurisierung ermöglicht, wogegen die Anordnung von HANNE sie im Prinzip ausschließt. TRAUTMANN u. HANNE haben die Kochpasteurisierung nur in einzelnen Flaschen und nur zufällig ausgeführt, im allgemeinen aber pasteurisiert. Die Kochpasteurisierung ist ein stärkerer Eingriff als Erwärmung auf gleiche Temp. Die Zeit der Bakterienvernichtung durch Kochpasteurisierung ist bei den in Betracht kommenden Temperaturen nur um wenige Minuten geringer, als bei der Pasteurisierung, daher praktisch gleichgültig. Die Denaturierung der Milch durch Kochpasteurisierung ist bei diesen Temperaturen nachweislich stärker, als durch Erwärmung auf gleiche Temp. Die Kochpasteurisierung bedingt wie jedes Kochen ein Steigen der Milch in der Flasche, setzt also geringere Flaschenfüllung voraus; bei längerer Kochpasteurisierung muß erhebliches Verdampfen der Milch ebenso wie beim Kochen über freier Flamme eintreten. Die Hautbildung wird durch Kochpasteurisierung vermieden, aber auch bei der gewöhnlichen Pasteurisierung bei geeigneter Temp. ist sie nicht so störend, um einen wesentlichen Gegen Grund gegen die Pasteurisierung zu bilden. Bei dem TRAUTMANN-HANNESCHEN Verfahren kann ein regelmäßiges Sieden in allen Flaschen unmöglich eintreten, u. bei ihren Versuchen ist auch in der Mehrzahl der Flaschen ein Sieden nicht eingetreten. Nur das hier erwähnte Arbeiten in zwei Etappen würde eine wahre Kochpasteurisierung in allen Flaschen ermöglichen. Es empfiehlt sich eine Anwendungsform der Vakuumdampfapparate, bei welcher das Kochen sicher in allen Flaschen vermieden wird. Die Flaschenverschlußfrage wird durch die Praxis entschieden werden; gegebenenfalls wird der erwähnte Doppelschluß zu versuchen sein. Der Ausdruck „Kochpasteurisierung“ ist für die TRAUTMANN-HANNESCHE Versuchsanordnung fallen zu lassen und durch die Bezeichnung „Dampfpasteurisierung“ zu ersetzen. (Gesundheits-Ingenieur 34. 690—93. 16/9. Frankfurt a. M. Städt. Hyg. Inst.)

PROSKAUER.

H. Trantmann, *Erwiderung auf vorstehende „Bemerkungen“ des Professor M. NEISSER*. Der STREPPPEL-NEISSERSCHE Vorschlag, unter festem Verschuß der Flaschen lediglich zu pasteurisieren, aber dazu den Vakuumdampfapp. zu benutzen, macht sich auch die Vorzüge des von Vf. zuerst für die Praxis der Milchsterilisierung (in Form des Hamburger App.) empfohlenen Vakuumdampfapp. zunutze. Es ist dieser Vorschlag wohl eine Abänderung des „Hamburger Verf.“, eine Ver-

besserung aber ist er nicht. Die in der Milchsäule auftretende Blasenbildung und Wallung ist kein regelrechtes Kochen; dagegen sind sie der Ausdruck einer Erwärmung bis unmittelbar an den Kp. heran. Dies ist aber zur Pasteurisierung erforderlich. Dadurch entsteht ein sanftes Wallen und Bewegung in der Milch; in festgeschlossenen Flaschen fehlt diese Bewegung, die die Häutchenbildung verhindert. Die NEISSERSchen Betrachtungen über Denaturierung des Milcheiweißes haben keine Beziehung zu dem Hamburger Verfahren, wie dies HANNE bewiesen hat. Die zutreffende Aufklärung über den physikalischen Vorgang, über den sich Vf. und HANNE getäuscht haben, habe erst NEISSER gebracht; die praktische Verwendbarkeit des Hamburger Verf. aber bei guten Apparaten, die Zuverlässigkeit und das Schonende seiner Wirkg. bleiben von der neuen Erklärung unberührt. (Gesundheits-Ingenieur 34. 693—95. 16/9. Hamburg. Staatl. hyg. Inst.)

PROSKAUER.

J. J. Van Eck, *Über das Verhalten der Kuhmilchperoxydase beim Erhitzen.* (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 22. 393—400. 1/10. — C. 1911. II. 1366.)

HENLE.

F. Schönfeld und W. Hirt, *Die Änderung des Säuregehaltes in ihrer Rückwirkung auf die Haltbarkeit des Bieres.* Ebenso wie MOUFANG (Wechschr. f. Brauerei 26. 368; C. 1909. II. 926) fanden Vff., daß Biere, die einen gewissen Zusatz von Milchsäure erhalten hatten, sich nicht so rasch trübten, wie die ursprünglichen Biere. Geht man aber mit dem Zusatz der S. über ein bestimmtes Maximum hinaus, so trübten sich die damit versetzten Biere eher als die Originalbiere. Wie die mkr. Unters. zeigt, besteht die Trübung in der Hauptsache aus ausgeschiedenem Hopfenharz. Wird Bier mit Alkali versetzt, so trübt es sich viel eher als das reine Bier. Die Trübung wird durch die rapide Entw. von Mikroorganismen hervorgerufen. Durch Alkalizusatz wird besonders die Entw. von Sarcinen begünstigt. Nach diesen Verss. dürfte es sich also empfehlen, um ein Bier recht haltbar zu machen, ihm auf dem Wege der natürlichen Entstehung und Ausreife einen genügenden Säuregehalt zu verschaffen. (Wechschr. f. Brauerei 28. 467—72. 7/10. 489—91. 14/10.)

KEMPE.

Mineralogische und geologische Chemie.

B. Gossner, *Mineralogie und geologische Chemie.* Bericht über den Stand vom April 1910 bis März 1911. (Fortschr. der Chemie, Physik u. phys. Chemie 4. 53 bis 66. 1/6.)

BLOCH.

W. W. Coblenz, *Die Rolle des Wassers in Mineralien.* Vf. setzt die früher begonnenen Unterss. (vgl. Jahrb. f. Radioaktivität u. Elektronik 3. 397; C. 1907. I. 603) fort. Das Spektrum wurde mit einem hochempfindlichen Bolometer geprüft und die Resultate für Durchlässigkeit und Schichtstärke in Kurven dargestellt. Ausführlich wird über W. in fl. u. dampfförmigen Zustand berichtet, ferner von krystallwasserhaltigen Mineralien über Anhydrit, Selenit u. Opal. Als Konstitutionswasser führend werden Muscovit u. Tremolit aufgeführt. Auch die Gelatine lieferte Kurven, die denen von konstitutionswasserführenden Substanzen gleichen. (Journ. Frankl. Inst. 172. 309—35. Oktober.)

ETZOLD.

Ugo Panichi, *Über den Topas von Elba.* Vf. beschreibt eingehend die Krystallformen des Topas von Elba nach Krystallen aus der Sammlung des mineralogischen Instituts in Florenz, doch muß bezüglich dieser rein krystallographischen Daten auf das Original verwiesen werden. $a : b : c = 0,53016 : 1 : 0,95215$. Wahr-

scheinlich ist der Topas von Elba weniger reich an Fluor als der Topas vom Ural. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 20. II. 279—83. 17/9.) ROTH-Cöthen.

Max Bamberger und Karl Krüse, *Beiträge zur Kenntnis der Radioaktivität der Mineralquellen Tirols. III. Mitteilung.* (Vgl. Monatshefte f. Chemie 31. 221; C. 1910. II. 493.) Die Vff. haben mittels des ENGLERSchen Fontaktoskops sowie des MACHE-MEYERSchen Fontaktometers die Radioaktivität zahlreicher Tiroler Mineralquellen bestimmt. Durch stärkere Radioaktivität sind bemerkenswert die Quellen von Plon bei Steinach am Brenner und Nößlach ($i \times 10^3 = 11,9$, bezw. 9,8 M.-E.). (Monatshefte f. Chemie 32. 797—813. August. [18/5.] Wien. Techn. Hochschule. Lab. f. anorg. Chemie, und Bozen. Staatsrealschule. Phys. Kabinett.) BUGGE.

J. C. Mc Lennan und E. N. Macallum, *Die Intensität der durchdringenden Erdstrahlung in verschiedenen Höhen und eine von ihr erzeugte sekundäre Strahlung.* Die Vff. fanden, daß in Toronto die Ionisation der in einem dünnwandigen Zn-Gefäß enthaltenen Luft (ca. 30 l) an der Oberfläche des Bodens größer ist als die Ionisation der gleichen Luft über dem Eis in der Toronto Bay; der Unterschied beträgt ca. 5,8 Ionen pro cem und Sekunde. Derselbe Unterschied zwischen Land- und Seeluft ist für die Ionisation der Luft in Livorno und in Kapstadt gefunden worden. Da die durchdringende Strahlung über dem Ozean aus Radium und Thorium im Seewasser vernachlässigt werden kann, stellt diese Differenz (5,8 Ionen) den Durchschnittseffekt der von der Erde emittierten durchdringenden Strahlung sowie aller sie möglicherweise begleitenden Strahlen vom β -Typ dar. Beobachtungen in Toronto sprechen dafür, daß eine die durchdringende Erdstrahlung begleitende β -Strahlung existiert, die in dem erwähnten Zn-Gefäß ca. 1,5 Ionen pro cem u. Sekunde produziert. Nimmt man an, daß die direkte Wrkg. der durchdringenden Strahlung in der Erzeugung von 1,6 Ionen pro cem und Sekunde besteht, so müssen von den von den Wänden des Zn-Gefäßes emittierten Sekundärstrahlen oder von anderen bisher noch nicht bekannten Strahlen 2,7 Ionen pro cem und Sekunde produziert werden. (Philos. Magazine [6] 22. 639—46. Okt. [10/5.] Toronto. Univ. Phys. Lab.) BUGGE.

Analytische Chemie.

J. H. Walton jr., *Methode um Reagensflaschen zu füllen.* Für Laboratoriumszwecke empfiehlt Vf. die Flaschen mit konz. Reagenzien (SS. und Alkalien) mittels Druckes aus den Vorratsflaschen zu füllen. Die Einzelheiten des hierfür konstruierten Ventils sind aus den dem Original beigegebenen Figuren ersichtlich. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 1585—86. Oktober.) STEINHORST.

A. Stähler, *Elektroanalyse.* Bericht über den Stand im Jahre 1910. (Fortschr. der Chemie, Physik u. phys. Chemie 4. 67—76. 1/6. Berlin.) BLOCH.

Leon T. Bowser, *Die qualitative Bestimmung des Kaliums als Kobaltinitrit.* Die früher (Journ. Americ. Chem. Soc. 32. 78; C. 1910. I. 1990) zur Best. von Kalium als $K_2NaCo(NO_2)_5$ beschriebene Methode wird in folgender Weise geändert: Zu 5 cem der mit wenig Essigsäure versetzten Lsg. eines Kaliumsalzes werden 5 cem von Natriumkobaltinitrit und die gleiche Menge 95%ig. A. gegeben. In einer Verdünnung von 1:50 000 ist K noch leicht nachweisbar. A. dient nur zum schnelleren Ausfällen des gebildeten Salzes. Ammoniak ist zu vermeiden, weil es

ähnliches Salz bildet. (Journ. Americ. Chem. Soc. **33**. 1566—69. Oktober. [25/7.] Dayton. Ohio.) STEINHORST.

Mary V. Dover, *Zeitkurven für Cadmium, welches aus organischen Elektrolyten niedergeschlagen ist*. Die Arbeit vervollständigt die Veröffentlichung von HOLMES und DOVER (Journ. Americ. Chem. Soc. **32**. 1251; C. 1910. II. 1632). Für jeden Vers. werden 0,2 g Cadmium gebraucht. Die Ergebnisse sind folgende:

| | | | | | |
|----------------|-----------|-------------|------------|-------------|------------------|
| Cadmiumacetat | in Acetat | Elektrolyt: | in 25 Min. | 0,1250 g Cd | niedergeschlagen |
| Cadmiumformiat | „ Formiat | „ | „ 20 | „ 0,1938 g | „ |
| Cadmiumlactat | „ Lactat | „ | „ 20 | „ 0,1314 g | „ |
| Cadmiumacetat | „ Formiat | „ | „ 20 | „ 0,1050 g | „ |
| Cadmiumformiat | „ Acetat | „ | „ 30 | „ 0,1852 g | „ |
| Cadmiumlactat | „ Acetat | „ | „ 10 | „ 0,1011 g | „ |
| Cadmiumlactat | „ Formiat | „ | „ 15 | „ 0,1521 g | „ |
| Cadmiumformiat | „ Lactat | „ | „ 20 | „ 0,1275 g | „ |
| Cadmiumacetat | „ Lactat | „ | „ 15 | „ 0,0866 g | „ |

In gut angesäuerter Lsg. sind die Ndd. stets feiner und stärker anhaftend, bei Ggw. von zu viel S. ist die ausgeschiedene Menge Cd jedoch zu gering. Einzelheiten in bezug auf die Arbeitsvorschriften etc. sind aus dem Original ersichtlich. (Journ. Americ. Chem. Soc. **33**. 1577—83. Oktober. [16/6.] South Hadley. Mass. Mt. Holyoke College.) STEINHORST.

Otto Folin und **Fred. F. Flanders**, *Die Bestimmung von Benzoesäure*. Zur Best. von Benzoesäure in Pilzsaucen werden 25 g derselben mit 2 cem konz. HNO₃ verrührt unter Zugabe von 0,2—0,3 g NaNO₂. Mittels 200 cem gesättigter Ammoniumsulfatlg. wird das saure Gemisch in einen Scheidetrichter gespült und nacheinander mit 50,35,25,25 und 25 cem Chlf. extrahiert, wobei eine rotierende Bewegung des Scheidetrichters genügt. Die Chloroformextrakte werden mit 200 cem gesättigter Kochsalzlg., die mit 0,6 cem 10%iger HCl versetzt ist, ausgeschüttelt. Die Chloroformextrakte werden mit normaler Natriumalkoholatlg. unter Zusatz von Phenolphthalien titriert. (Journ. Americ. Chem. Soc. **33**. 1622—26. Oktober. [4/8.] HARVARD Medical. School. Bioch. Lab.) STEINHORST.

K. Bürker, *Über weitere Verbesserungen der Methode zur Zählung roter Blutkörperchen nebst einigen Zählresultaten*. Vf. gibt genaue Vorschriften zur Zählung der roten Blutkörperchen, die im Original eingesehen werden müssen. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **142**. 337—71. 12/10. Tübingen.) RONA.

Werner Wüst, *Ein Beitrag zur Eiweißbestimmung in Würze und Bier*. Die Verss. des Vfs. ergaben, daß Biere sowohl als auch Würzen zweckmäßig unter Zusatz von ca. 4—5 cem konz. Schwefelsäure zu 50 g Bier bei Temp. von 100 bis 120° eingedampft werden, sofern es sich darum handelt, genaue Resultate zu erzielen, wie sie bei der Best. von assimilierbarem Eiweiß bzw. Eiweißresten in Würzen u. Bieren erforderlich sind. (Ztschr. f. ges. Brauwesen **34**. 497—99. 7/10.) KEMPE.

Leopold Pollak, *Die qualitative Analyse der Gerbstoffe*. Der von THUAU u. DE KORSK (S. 912) beim Behandeln von Gerbextrakten mit AgNO₃ erhaltene weiße Nd. besteht aus AgCl, seine B. beruht darauf, daß alle jene Gerbstoffe, die ihn entstehen lassen, von Natur aus Chloride in wechselnder Menge enthalten. Die von THUAU und DE KORSK (l. c.) angegebene Rk. besitzt demnach nur ganz

bedingten Wert und darf keinesfalls maßgebend sein. (Collegium 1911. 313—14. 2/9. [27/7.] Aussig. Lab. f. Gerbextrakt- u. Lederind.) RÜHLE.

Richard Kissling, *Genaue Bestimmung des Nicotins in den Tabaken und den grünen Pflanzen von Nicotiana tabacum*. Vf. erklärt nach der Antwort MELLETS (Schweiz. Wehschr. f. Chem. u. Pharm. 49. 387) auf seine Kritik, daß er nicht berücksichtigt habe, daß das MELLETSche Verf. (Schweiz. Wehschr. f. Chem. u. Pharm. 49. 117; C. 1911. I. 1561) nur für grüne, wasserhaltige Tabakpflanzen angewendet werden solle. Die Bedenken, bzgl. Filtrieren von äth. Lsgg., bleiben indes im Hinblick auf die hierbei möglichen unkontrollierbaren Verluste bestehen. MELLETS Abänderung (l. c.) des älteren Verfs. des Vfs. erscheint überflüssig, in anbetracht des einfachen, stets anwendbaren, auf der Fällung des Nicotins mit Kaliumquecksilberjodid und Best. des Trübungsgrades der Lsg. beruhenden neueren Verf. des Vfs. (vgl. POST, Chemisch-technische Analyse und Vf., Chem.-Ztg. 35. 438; C. 1911. I. 1562.) (Schweiz. Wehschr. f. Chem. u. Pharm. 49. 537. 23/9. Bremen) RÜHLE.

Technische Chemie.

Edward Bartow, *Chemische und biologische Übersicht über die Wässer von Illinois. Bericht für 1909 und 1910* (vgl. auch C. 1911. I. 1014). Nach Mitteilungen allgemeiner Art über die Wasserverhältnisse von Illinois wird speziell die Beschaffenheit des W. aus dem Michigansee u. seine Behandlung besprochen. Um das W. trinkbar zu machen, eignet sich praktisch die Filtration am besten. Die Behandlung mit Kalk macht zwar das W. weich, führt aber keine für die Filtration geeignete Flockenbildung herbei. Brauchbar ist die Reinigung des W. mit Tonerdesulfat und nachheriger Filtration; auch die Verwendung von Eisensulfat hat sich bewährt, jedoch liegt hier die Gefahr vor, daß sich ein unvermeidbarer Überschuß dieses Salzes nachträglich durch Ausscheidungen im Filtrat unliebsam bemerkbar macht. Die Reinigung des W. mit Chlorkalk hat sich in Verb. mit nachheriger Filtration bewährt. Vf. schildert dann die Verss., das W. mit Soda, Pottasche, Kerosen und dem Chemikaliengemisch, das unter dem Namen „Boiler compounds“ in den Handel kommt, weich zu machen, und die Verss. über das Verhalten eines so behandelten W. gegenüber den eisernen Leitungsrohren u. dem Kessel. Es folgt eine statistische Betrachtung über den Typhus im Staate Illinois im Zusammenhang mit den Wasserversorgungen, der sich Mitteilungen über die analytische Kontrolle des weichgemachten W. anschließen, wobei zugleich die dafür angewandten Verf. beschrieben werden. Als Test für verunreinigtes W. wird die Zers. von Nitrit empfohlen (vgl. auch SELLARDS, l. c.); dieses Verf. hat sich von neuem bewährt.

Für die colorimetrische Best. des NH_3 nach NESSLER wird eine sog. „Camera“ benutzt, welche die mit den Vergleichslsgg. etc. gefüllten Colorimeter aufnimmt. (University of Illinois Bull. Vol. 8. Nr. 23. 6/2. Sep. v. Vf.) PROSKAUER.

G. Nachtigall und L. Schwarz, *Über Alaunvorklärung von Oberflächenwasser für die langsame Sandfiltration*. Innerhalb bestimmter Grenzen konnten durch größeren Alaunzusatz Filtrationsdauer und Ergiebigkeit erhöht werden, jedoch soll man dem W. aus praktischen Rücksichten nicht mehr Alaun zusetzen, als zur Erreichung einer gründlichen Ausflockung in der in Frage kommenden Zeit erforderlich ist. Wenigstens konnte man im vorliegenden Falle durch Zusatz von mehr als 40 mg Aluminiumsulfat pro l kein besser filtrierbares W. erhalten, als bei einem Zusatz von 40 mg. Allerdings bilden sich durch größere Alaunzusätze auch

mehr Flocken, die zugleich mehr Bakterien, mehr suspendierte und gefärbte Stoffe mit zu Boden reißen. Aber die dadurch unter Umständen zu erreichende Steigerung in der Verbesserung des Rohwassers steht in keinem Verhältnis zu den Kosten für den Mehrverbrauch an Alaun, zunal dadurch eine Verlängerung der Betriebsdauer der Filter kaum zu erreichen sein wird. Zur experimentellen Ermittlung dieses Zusatzes genügt es, größere Mengen (mindestens je 4 l) Rohwasser mit verschiedenen Mengen einer zweckmäßig 1%ig. Alaunlg. bei der Temp. und die Zeit hindurch, die für den Großbetrieb in Frage kommen, stehen zu lassen u. dann bei einfallendem Lichte festzustellen, bei welchem Zusatz grobsinnliche Klarheit eingetreten ist. Im Großbetrieb läßt sich die Kontrolle darüber, ob der Alaunzusatz hinreichend ist, einfach und zweckmäßig durch Best. der Durchsichtigkeit des geklärten W. ausüben.

Es scheint sich praktisch nicht vermeiden zu lassen, daß kleine Mengen nicht ausgeflockten Aluminiumhydrats mit auf die Sandfilter gelangen, weil diese wasserlösliche Form erst nach einer gewissen Zeit in die Hydrogelform umgewandelt wird. Diese kleinen Mengen können unter Umständen die Ergiebigkeit der Filter etwas verringern, in hygienischer Beziehung tragen sie dagegen zur Erhöhung der Filterwrgk. bei. (Gesundheits-Ingenieur 34. 545—56. 29/7. Hamburg. Staatl. Hyg. Inst.)

PROSKAUER.

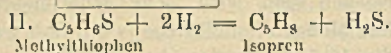
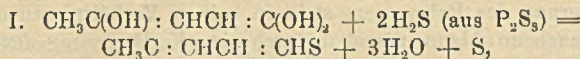
O. Pankrath, *Beziehungen zwischen Maischendicke und Endvergärung*. Vf. konnte zeigen, daß die Konzentration ebenso wie bei anderen Rkk. auch bei der reinen Malzmaische eine sehr wesentliche Rolle spielt. Seine Verss. ergaben im allgemeinen, daß mit zunehmender Maischendicke der Endvergärungsgrad abnimmt. Durch Auswahl einer entsprechenden Maischendicke, mit Einmaischen unter 65°, kann man daher fast jeden beliebigen Endvergärungsgrad herstellen, gleichwohl aber in gleichmäßiger Steigerung die Temp. zwischen 60—70° durchlaufen. Hierdurch hätte man dort, wo mit gewöhnlichen Maischen zu hoch vergärende Würzen entstehen, die Möglichkeit, die Endvergärung auf das gewünschte Maß herabzudrücken. (Wchschr. f. Brauerei 28. 461—67. 7/10. 491—94. 14/10. Frankfurt a. M. Brauerei HENNINGER.)

KEMPE.

P. Silberrad, *Künstlicher Kautschuk*. Obgleich auch andere KW-stoffe (Divinyl, Dimethyldivinyl) sich in ähnlicher Weise zu polymerisieren vermögen, wie Isopren, ist Isopren die hauptsächlich in Betracht kommende Quelle des künstlichen Kautschuks. Isopren kann aus Terpentinöl dadurch gewonnen werden, daß man die Dämpfe durch eine rotglühende Kupferröhre leitet. Dabei spaltet sich jedes Mol. Pinen in 2 Mol. Isopren. Da sich bei dieser Rk. das Volumen verdoppelt, ist die zur Spaltung erforderliche Temp. um so niedriger, je niedriger der Druck ist. Dieser Umstand ist nicht nur von theoretischer, sondern auch von großer technischer Bedeutung, weil die Menge der Nebenprodd. (KW-stoffe der Olefinreihe. Harze, Gase) um so geringer ist, je niedriger die Temp. ist. Bei gewöhnlichem Druck erleidet das gebildete Isopren leicht eine Veränderung in dem Sinne, daß sich 2 Mol. zu einem Mol. *Dipenten* kondensieren. Da bei dieser Rk. eine Volumverminderung eintritt, ist der Umfang dieser Veränderung bei gegebener Temp. um so geringer, je niedriger der Druck ist. Die Erhitzung von Terpentinöl liefert deshalb bei vermindertem Druck die besten Ausbeuten an Isopren.

Von anderen Methoden zur Darst. von Isopren bietet besonders ein von HEINEMANN (Kautschuksyndikat London) angegebene Verf. theoretisches Interesse. Aus Stärke, Zucker, Sägespännen und ähnlichem Material wird nach dem von RISCHBIETH (1887) angegebenen Verf. *Lävulinsäure* dargestellt. Diese gibt beim Behandeln mit Phosphortrisulfid *Methylthiophen*, das beim Überleiten der mit Wasser-

stoff gemischten Dämpfe über erhitztes Kupfer zu Isopren reduziert wird. Die beiden letzteren Rkk. entsprechen den Gleichungen:



Das Verf. hat keine technische Bedeutung, weil die Ausbeuten zu gering sind und deshalb der Preis des Isoprens zu hoch ist. (Den Preis des Methylthiophens berechnet Vf. zu 150 £ pro kg.) Es ist auch sehr wahrscheinlich, daß der gebildete KW-stoff nicht Isopren (β -Methyldivinyl), sondern α -Methyldivinyl ist. Die Kosten des Isoprens aus Terpentinöl berechnet Vf. unter der Annahme, daß Dipenten denselben Wert besitzt, wie Terpentinöl und daß die anderen Nebenprodd. die Arbeitskosten decken zu $8\frac{1}{2}$ d pro Pfund.

Eine große Menge des Isoprens wird beim Erhitzen in Dipenten übergeführt. Nur 10–20% gehen in den Kautschukkohlenwasserstoff über, der weichem Castilokautschuk ähnlich ist. 2 x-Mol. Isopren $\text{CH}_2 : \text{C}(\text{CH}_3)\text{CH} : \text{CH}_2$ geben dabei x-Mol. $[-\text{CH} : \text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2-]$. Ob das erste und das letzte C-Atom sich zu einem Ring zusammenschließen, ist ungewiß, auch der Wert für x nicht bekannt.

Bei den im Lab. des Vfs. ausgeführten Verss. zur Darst. von künstlichem Kautschuk wurde gefunden, daß auch N-haltige Substanzen, wie z. B. das bei der Einw. von Akrolein auf Methylamin entstehende *Akroleinmethylamin*, $\text{CH}_2 : \text{CHCH} : \text{N}(\text{CH}_3)$, sich zu Stoffen polymerisieren lassen, die zum Kautschuk in gleicher Beziehung zu stehen scheinen, wie Pyridin zum Bzl. Dem Polymerisationsprod. des Akroleinmethylamins kommt wahrscheinlich die Formel $[-\text{CH} : \text{CHCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH} : \text{CHCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)-]_x$ zu. (Gummi-Ztg. 25. 1958–60. 22/9. Buckhorst Hill. Essex. The SILBERRAD. Research Laboratories.)

ALEXANDER.

Patente.

Kl. 12o. Nr. 240760 vom 13/5. 1910. [15/11. 1911].

Richter & Richter, Frankfurt a. M., *Verfahren zum Reinigen von flüssigen Kohlenwasserstoffen* durch Behandlung mit sauerstoffhaltigen Gasen in Ggw. eines Katalysators, dadurch gekennzeichnet, daß man als Katalysator fein verteilte aktive Kohle benutzt. Als aktive Kohle wird mit Vorteil eine künstliche Kohle benutzt, die durch Trockendest. eines feinpulverigen Gemisches von natürlich vorkommenden Inflammabilien und von zu gleicher Zeit Kalk und Ton enthaltenden Mineralstoffen, wie z. B. Feinasche, gewonnen ist. — In der Patentschrift ist die Reinigung von *Petroleum-KW-stoffen, Benzol und Terpenen* angeführt.

Kl. 12p. Nr. 240792 vom 5/4. 1910. [15/11. 1911].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Treptow b. Berlin, *Verfahren zur Darstellung von stickstoffhaltigen Anthrachinonderivaten*. Es hat sich gezeigt, daß Aminoanthrachinone beim Erwärmen mit Schwefelchlorür in Eg. in Anthrachinonderivate übergeführt werden, welche als Ausgangsstoffe zur Herst. weiterer Anthrachinonderivate dienen können. Die Prodd. besitzen die Eigenschaft, sich in Schwefelnatriumlsg. mit blauer Farbe zu lösen; sie unterscheiden sich in dieser Beziehung wie auch durch die Tatsache, daß sie sich in der Hydrosulfidküpe lösen,

aber Baumwolle nicht anfärben, von den Prodd. der Patentschrift 224500 (C. 1910. II. 611), welche durch Einw. von Chlorschwefel auf Aminoanthrachinon in Nitrobenzollsg. erhalten werden. Das Prod. aus 2-Aminoanthrachinon stellt ein gelbes, krystallinisches Pulver dar, in verd. Natronlauge oder in Schwefelnatriumlsg. mit violett-blauer Farbe l. Durch einen Überschuß von Natronlauge oder durch Kochsalz wird aus dieser Lsg. das Natriumsalz des Körpers in Form blauer Flocken ausgefällt. — Das Prod. aus 1-Aminoanthrachinon wird als braunroter, krystallinischer Nd. erhalten, l. in verd. Natronlauge und in Schwefelnatriumlsg. mit grünlichblauer Farbe und liefert mit Hydrosulfit in alkal. Lsg. eine gelblichrote Küpe.

Kl. 12 q. Nr. 240835 vom 8/6. 1910. [15/11. 1911].

(Zus.-Pat. zu Nr. 233328 vom 9/11. 1909; früheres Zus.-Pat. 239763; C. 1911. II. 1499.)

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Carbonsäuren aromatischer Ammoniumverbindungen oder deren Derivaten*. Zwecks Darst. von Carbonsäuren aromatischer Ammoniumverb. oder deren Derivaten werden hier die Carbonsäuren solcher Halogenalkaryle, welche das Halogen in der Seitenkette enthalten, oder deren Derivate auf tertiäre Aminoverbb. zur Einw. gebracht. — *Benzylchlorid-p-carbonsäure* (erhältlich aus p-Toluylsäurechlorid durch Chlorieren in der Hitze bei Abwesenheit von Überträgern und Verseifen des entstandenen Benzylchloridcarbonsäurechlorids mit 96%ig. Schwefelsäure bei 0°, weißes Pulver, F. 195°) gibt mit Dimethylanilin bei 60–70° die Verbindung $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 (\text{C}_6\text{H}_5) \\ \text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$, Nadeln (aus A.-Ä.), F. 151° unter Zers.; in W. und A. ll., in Ä. unl. — *Benzylchlorid-p-carbonsäurenitril*, erhältlich durch Chlorieren von p-Tolunitril (farblose Krystalle, F. 78°), liefert mit Pyridin die Verb. $C_6H_5\text{NCl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6H_4 \cdot \text{CN}$, farblose Nadeln (aus A.); in A. und W. ll., in Ä. unl.

Kl. 29 b. Nr. 240751 vom 4/7. 1908. [17/11. 1911].

Leonhard Lederer, Sulzbach, Oberpfalz, *Verfahren zur Herstellung von für die Gewinnung von Kunstfäden und ähnlichen Gebilden geeigneten Lösungen*. Es werden Nitro- und Acetylcellulose gemeinsam in Acetylentetrachlorid-Acetongemischen gelöst oder Lsgg. von Acetylcellulose in Acetylentetrachlorid und von Nitrocellulose in Aceton miteinander gemischt. Man erhält so auch aus solchen Acetylcellulosen, die in Aceton unl. sind und trotzdem Acetylentetrachlorid für sich allein Nitrocellulose nicht zu lösen vermag, eine durchaus homogene Fl., aus der Kunstfäden und besonders Films hergestellt werden können, die nach der Denitrirung unmittelbar Farbstoff aufnehmen, in ihrem Äußern von dem ursprünglichen Material nicht zu unterscheiden sind und wegen ihrer geringen Entflammbarkeit sich als Ersatz für Celluloidfilms in der Photographie u. dgl. eignen. Wendet man Lsgg. mit steigendem Gehalt von Acetylcellulose an, so erhält man Prodd. von so beträchtlich verminderter Entflammbarkeit, daß die Denitrirung unterbleiben kann.

Kl. 29 b. Nr. 240846 vom 26/9. 1908. [15/11. 1911].

Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.-G., Elberfeld, *Verfahren zur Herstellung von Cellulosefäden, Films u. dgl. aus Cellulose durch Einspritzen von Viscose in ein Mineralsäurebad*. Als Fällbad wird eine Lsg. von S. mit Salzen (Ammoniumsulfat, Magnesiumsulfat) und organischen Stoffen (Glucose, mehrwertige Alkohole, Fettsäuren) verwendet.

Kl. 40 a. Nr. 240768 vom 23/3. 1911. [15/11. 1911].

Erich Langguth, Neerpelt, Belg., *Verfahren zur Verarbeitung von Blei-Silber-*

Zinkerzen, silberhaltigen Bleierzen und Silbererzen mittels chlorzinkhaltiger Schmelzen und Zinks. Die Schmelzen und die Erze werden durch eine Reihe untereinander angeordneter Kessel geführt zwecks Gewinnung von silberreichem Blei in dem oberen und silberarmem, bezw. silberfreiem Blei in den unteren Kesseln und zwecks vollständiger Trennung von Metall und Schmelze.

Bibliographie.

- Handlexikon, Biochemisches.** Bearbeitet von H. ALTENBURG, J. BANG, W. CRAMER, R. KOBERT u. a., herausgegeben von E. Abderhalden. (7 Bände.) Bd. IV. 2. Hälfte: Polypeptide, Aminosäuren. Stickstoffhaltige Abkömmlinge des Eiweißes und verwandte Verbindungen, schwefelhaltige Verbindungen. Nucleoproteide, Nucleinsäuren, Purinsubstanzen. Pyrimidinbasen. Berlin 1911. gr. 8. S. I—VI u. 353—1190. Mark 54.
- Heide, C. v. d., und Jakob, F.,** Praktische Übungen in der Weinchemie und Kellerwirtschaft. Stuttgart 1911. 8. 125 SS. Leinenband. Mark 2,60.
- Jahrbuch der Chemie.** Bericht über die wichtigsten Fortschritte der reinen und angewandten Chemie. Herausgegeben von R. Meyer. Jahrgang 20: 1910. Braunschweig 1911. gr. 8. XII und 568 SS. Mark 18.
- Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften.** Begründet von J. LIEBIG u. H. KOPP, herausgegeben von J. Troeger und E. Baur. Für 1909 (8—10 Hefte). Heft 4 u. 5. Braunschweig 1911. gr. 8. Organischer Teil S. 721—1200. Mark 24.
- Klut H.,** Untersuchung des Wassers an Ort und Stelle. 2., vermehrte Auflage. Berlin 1911. 8. 150 SS. mit 30 Figuren. Leinenband. Mark 4.
- Knecht E., and Hibbert, E.,** New Reduction Methods in Volumetric Analysis. New York 1911. 8. cloth. Mark 5.
- Kornek, O.,** Kritische Untersuchungen über die analytischen Bestimmungsmethoden des Rohkautschuks. Kiel 1910. 8. 65 SS. Mark 1,80.
- Krauß, M.,** Beiträge zur fermentativen Fettspaltung. Hannover 1910. 8. 50 SS. mit 1 Tafel. Mark 2.
- Ludlam, E. B.,** Outlines of Inorganic Chemistry, with special reference to its historical Development. London 1911. 8. 382 pg. cloth. 4,70
- Mastin, J.,** Chemistry, Properties and Tests of Precious Stones. London 1911. 12. 122 pg. cloth. Mark 2,70.
- Roscoe, H. E., and Schorlemmer, C.,** Treatise on Chemistry. 4. edition. Volume I: Non-metallic Elements. London 1911. roy. 8. with figures. cloth. Mark 21,60.
- Ross, H.,** Die Pflanzengallen (Cecidien) Mittel- und Nordeuropas, ihre Erreger und Biologie und Bestimmungstabellen. Jena 1911. gr. 8. IX. und 350 SS. mit 10 Tafeln u. 24 Figuren. Mark 9.
- Salomon, H.,** Die städtische Abwässerbeseitigung in Deutschland. Wörterbuchartig angeordnete Nachrichten und Beschreibungen städtischer Kanalisations- u. Kläranlagen in Deutschen Wohnplätzen. (Abwässer-Lexikon.) Ergänzungsband I. Jena 1911. Lex. 8. V u. 589 SS. mit 4 Karten u. 116 Figuren. Mark 22.
Die städtische Abwässerbeseitigung in Deutschland, 2 Bände, 1906—1907. 587 u. 872 SS. mit 2 Karten, 94 Tafeln und 119 Figuren. Mark 53,50.
- Schulz, G. E. F.,** Anleitung zu photographischen Naturaufnahmen. Leipzig 1911. 8. 208 SS. mit 1 farbigen Tafel und 41 Figuren. Leinenband. Mark 3.