

Chemisches Zentralblatt.

1912 Band I.

Nr. 13.

27. März.

Apparate.

Fritz Friedrichs, *Neuer Extraktionsapparat für Flüssigkeiten*. Der App. ist, abgesehen von geringfügigen Modifikationen, mit dem früher (Ztschr. f. anal. Ch. 50. 756; C. 1911. II. 1893) beschriebenen identisch. (Ztschr. f. angew. Ch. 25. 158. 26/1. 1912. [30/12. 1911]; Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 285—86. März. Ithaka, N. Y., V. St. A.)
BUSCH.

W. C. Heraeus, *Über elektrische Laboratoriumsöfen*. Der Stromverbrauch des UBBELOHDESCHEN Ofens (S. 309) ist tatsächlich nicht geringer als der des bekannten HERAEUSSCHEN Ofens, falls man den Stromverbrauch nicht in Ampère sondern in Watt angibt und Öfen miteinander vergleicht, die eine gleiche Maximaltemp. geben. Die Vorzüge des Platinofens bestehen in einer leichteren Regulierbarkeit und in dem rascheren Folgen der Temp. bei Änderung der Belastung. (Ztschr. f. Elektrochem. 18. 143. 15/2. [13/1.]; Chem.-Ztg. 36. 167. 10/2. Hanau.)
SACKUR.

L. Ubbelohde, *Über elektrische Widerstandsöfen*. (Erwiderung. Vgl. vorst. Ref.) Maßgebend für die Kosten des Ofenbetriebes ist in der Praxis bei konstanter Netzspannung der Stromverbrauch in Ampère, und dieser ist entgegen der Ansicht von HERAEUS bei dem Ofen des Verf. infolge des kleineren Vorschaltwiderstandes kleiner als bei dem Platinofen. (Ztschr. f. Elektrochem. 18. 143—44. 15/2. [27/1.]; Chem.-Ztg. 36. 167. 10/2.)
SACKUR.

Oskar Heimstädt, *Das Fluoreszenzmikroskop* ist ein mit einem LEHMANN'SCHEN Filter für ultraviolettes Licht (Physikal. Ztschr. 11. 1039; C. 1911. I. 55) u. Dunkel-feldbeleuchtung ausgerüstetes Mikroskop. Die damit betrachteten Objekte leuchten hell in ihren spezifischen Farben auf schwarzgrauem Grunde. Organische Substanzen von ähnlicher morphologischer, aber verschiedener chemischer Natur, die sonst nur schwer zu differenzieren sind, können leicht mit Hilfe des Fluoreszenzmikroskopes auseinandergehalten werden. So ist es z. B. leicht, die Ggw. sehr kleiner Mengen von Mutterkorn im Mehl auf diese Weise festzustellen, da Stärke intensiv violett fluoresciert, während Mutterkorn ein gelblichweißes Licht aussendet. Im Gegensatz zu den bisherigen Methoden mkr. Betrachtung handelt es sich hier um die Abbildung selbstleuchtender Objekte. Zu beziehen von C. REICHERT in Wien. (Ztschr. f. wiss. Mikroskop. 28. 330—37. 30/1. 1912. [7/11. 1911.])
KEMPE.

Marcel Boll, *Anwendung des Elektrometers zur Untersuchung von chemischen Reaktionen in Elektrolyten*. Wenn man sich bei Messungen des elektrischen Widerstandes von Elektrolytsgg. eines Elektrometers als Nullinstrument bedient, so kann man mit großer Genauigkeit die chemischen Rkk. verfolgen, wie z. B. Hydrolysen, Katalysen, Elektrolysen, Photolysen usw. Es wird eine entsprechende Versuchsanordnung beschrieben, die demnächst benutzt werden soll. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 349—51. [5/2.*])
MEYER.

Berthold Oppler, *Billiger Ersatz des Kippischen Apparates*. Den App. zeigt Fig. 24. Der aus einem Standzylinder durch Absprennen des Bodens hergestellte Einsatz *A* dient zur Aufnahme der das Gas entwickelnden Substanz (FeS etc.), die auf einer beweglichen, durchbohrten Platte ruht und durch den Gummistopfen *B* am Herausfallen verhindert wird. Spiralig angeordnete Öffnungen in *A* ermöglichen eine bequeme Füllung des luftdicht zusammengesetzten App. von *C* aus und vollkommene Ausnutzung der ungehindert zirkulierenden S. Überfüllung von *C* wird durch wechselnde Einstellung des Steigerohres in der Richtung des Pfeiles verhindert. (Chem.-Ztg. 36. 96. 25/1. Stoffwechsellab. d. Universitätsklinik f. Nervenkrankheiten in Göttingen.) BLOCH.

Kiliani, *Ersatz für Scheidetrichter*. Der BOLLANDSche Scheidetrichter (Ztschr. f. anal. Ch. 50. 696; C. 1911. II. 1401) wird in viel einfacherer Weise ersetzt durch eine Heberflasche (vgl. Fig. 25). Das Ende *a* der leicht verschiebbaren, aber genügend schließenden Heberöhre wird gemäß der Figur eingestellt, und die obere Schicht durch leichtes Anblasen zum Auslaufen gebracht. (Ztschr. f. anal. Ch. 51. 102. 19/12. 1911. Freiburg i. B.) JUNG.

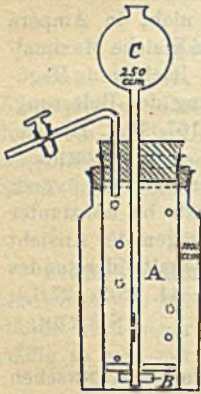


Fig. 24.

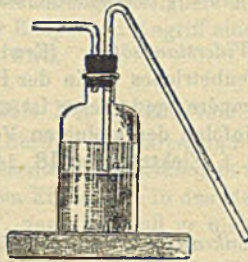


Fig. 25.

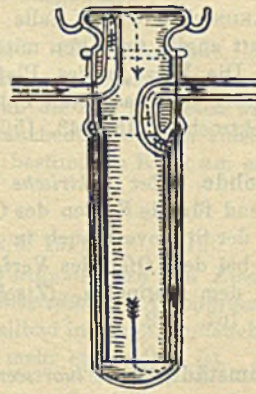


Fig. 26.



Fig. 27.

P. Hartmann, *Neue Chlorcalciumröhrchen*. Die in Fig. 26 abgebildeten Absorptionsröhrchen sollen vorzugsweise zu den in Eisenhüttenlaboratorien üblichen Kohlenstoffbest. Verwendung finden. Sie haben nur einen Hahnschliff u. zeichnen sich durch besonders einfache Handhabung aus. Die Röhrchen (D. R. G. M.) sind von der Firma Dr. ROB. MUENCKE, G. m. b. H., Berlin NW. 6, zu beziehen. (Chem.-Ztg. 36. 23. 6/1.) JUNG.

E. Rupp, *Über einen einfachen Kohlensäurebestimmungsapparat*. Das dem BUNSENSchen Originalapparat ähnlich konstruierte Modell (Fig. 27) zeichnet sich durch gedrängte Form, gute Standfestigkeit, bequeme Substanzeinwage u. einfache Zersetzungsregulierbarkeit aus. Der App. besteht aus einem Jenaer Erlenmeyerkölbchen zu 100 ccm mit gut schließendem, kurzem Gummistopfen, in dem eine Säurepipette und das Chlorcalciumrohr stecken. Erstere hat ca. 15 ccm Inhalt und kurz ausgezogene, 1 cm vom Gefäßboden abstehende feine Tropfspitze; nur der Schlichthaubenstiel ragt über das Kölbchen hinaus. Das Chlorcalciumrohr ist mit einem Hohlstopfen verschlossen, dessen Kopf die Deckwatte birgt und in eine nicht weiter

verschlußbedürftige Kapillare ausläuft; am Grund des Rohres sitzt ein Hohlhorn mit zwei seitlichen Öffnungen, der das Durchfallen von CaCl_2 verhindert, ein Wappolster entbehrlich macht u. Kondenswasser zurückhält. — Die Arbeitsweise ist nach Einlaufenlassen der Säure durch Lüften der Pipettenkappe ähnlich wie beim BUNSENSchen App. — Der App. ist von WARMBRUNN, QUILITZ & Co., Berlin NW. zu beziehen. (Chem.-Ztg. 36. 59 - 60. 16/1.) HÖHN.

A. Schmid, *Apparat zur raschen Kohlensäurebestimmung in Rauch- und Gichtgasen*. Der App., welcher unter der Bezeichnung „Schnellprüfer für Rauchgase“ von der Glasbläserei J. G. CRAMER in Zürich I. geliefert wird und durch DRGM. geschützt ist, besteht aus einem mit Kalilauge zu füllenden Kolben, dessen Hals zu einer Gasbürette (mit zwei Hähnen) ausgestaltet ist; an der Gradteilung wird der Prozentgehalt des Gases an CO_2 direkt abgelesen. Die ganze Best., einschließlich Probenahme, nimmt kaum $2\frac{1}{2}$ Min. in Anspruch. (Stahl u. Eisen 32. 245—46. 8/2. Zürich.) GROSCHUFF.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Robert Kremann, *Chemische Dynamik und Kinetik*. Bericht über Fortschritte vom Juli bis Dezember 1911. (Allgemeines, Affinität, homogenes Gleichgew. in Fl. und gasförmigen Systemen, heterogenes Gleichgewicht [Allgemeines, Phasenlehre, unäre, binäre, ternäre und polynäre Systeme]; zwei Fl., Dissoziationsspannung [Gaslöslichkeit], Adsorptionerscheinungen und Kinetik.) (Fortschr. der Chemie, Physik u. phys. Chemie 5. 115—30. 1/3.) BLOCH.

M. Seddig, *Messung der Temperaturabhängigkeit der Brown-Zsigmondyschen Bewegung*. Die Publikation ist im wesentlichen eine mit Ergänzungen versehene Wiedergabe einer früheren Mitteilung des Vfs. (Marburger Sitzgsber. 1907. 182; Physikal. Ztschr. 9. 465; C. 1908. II. 659). Außer der definitiv benutzten „ultramikroskopischen Methode“ wird auch eine „kinematographische Methode“ mit exakter Zeitregistrierung zur Messung der Brownschen Bewegung eingehend beschrieben. (Ztschr. f. anorg. Ch. 73. 360—84. 12/1. 1912. [25/9. 1911.] Marburg. Physik. Inst. d. Univ.) GROSCHUFF.

K. Gebhard, *Bemerkungen zur Frage nach der Natur der Solvate und der Beziehungen zwischen Adsorption und Dissoziation*. (Vgl. WO. OSTWALD, Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 9. 189; C. 1911. II. 1763.) Nach Ansicht des Vfs. läßt sich die ganze Mannigfaltigkeit chemischer Rkk. u. Verb. auf folgende drei Fälle zurückführen: 1. Zwei Atome oder Radikale haben sich mit ihrer ganzen zur Verfügung stehenden Valenzkraft gegenseitig abgesättigt. 2. Wirken dieser Bindung energetische Einflüsse entgegen, so wird die Bindung gelockert (die noch zwischen den Atomen wirksame Valenz bezeichnet Vf. als „Partialvalenz“, die ungebundene Valenz als „ionisierte Valenz“). 3. Die Bindung wird ganz aufgehoben, und es tritt Dissoziation ein. Fall 1 u. 3 entsprechen Grenzzuständen. Zu Fall 2 gehören die sogen. Additions-, Komplex-, Molekular-, Adsorptionsverb., sowie die Solvate. Durch die Annahme, daß Übergänge von Fall 2 nach Fall 1 oder 3 oder umgekehrt stattfinden, erscheinen besonders auch die Vorgänge zwischen Farbstoff, Faser und Lösungsmittel unter der Wrkg. des Lichtes verständlich. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 9. 263—65. Dez. [24/11.] 1911. Höchst.) GROSCHUFF.

A. Smits, *Die Dreiphasenlinien. I.* (Vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 54. 513; C. 1906. I. 887; sowie LEOPOLD, Ztschr. f. physik. Ch. 65. 428; 66. 359; 71. 59; C.

1909. I. 707. 1843; 1910. I. 886.) Vf. diskutiert die Differentialgleichungen von VAN DER WAALS (vgl. Kontinuität [1897] II.) für die Dreiphasenlinien binärer Systeme u. ihre Anwendung auf die Dreiphasenlinie einer dissoziierenden binären Verb. und ihrer Komponenten. Außer dem Fall, daß der Tripelpunktsdruck der Verb. zwischen denen der Komponenten liegt, wird auch der Fall besprochen, daß der Tripelpunktsdruck der Verb. größer, resp. kleiner als der der beiden Komponenten ist. Interessenten müssen auf das Original verwiesen werden. (Ztschr. f. physik. Ch. 78. 708—24. 13/2. 1912. [8/11. 1911.] Amsterdam. Anorg.-chem. Lab. d. Univ.) GROSCHUFF.

E. Besson, *Über die Kondensation von Wasserdampf durch Entspannung in einer Kohlendioxidatmosphäre.* Mit Hilfe der bereits beschriebenen photographischen Registrierung (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 250—53; C. 1911. II. 1196) wurde im LANGEVINSCHEN App. der Beginn der Kondensation von Wasserdampf in einer CO₂-Atmosphäre bestimmt, indem plötzlich eine Entspannung bewirkt wurde. Unterhalb eines Entspannungsgrades von 1,25 trat keine Kondensation ein, bei 1,30 konnten dann nur einzelne Tröpfchen bemerkt werden, von 1,30—1,32 trat eine Vermehrung der Tröpfchen ein, und bei dem Entspannungsgrade 1,33 erschien ein dichter Regen, der bei 1,40 an Intensität allmählich zunahm. Von 1,41—1,44 nahm die Intensität rapide zu, u. von 1,453 an treten dichte Nebel auf. Die Einw. von Röntgenstrahlen ließ die Kondensation bei etwas geringeren Entspannungsgraden auftreten, ebenso ein geringer Gehalt der CO₂ an Luft. Verss. mit besonders sorgfältig gereinigtem CO₂ ergaben dann auch als untere Kondensationsgrenze den Entspannungsgrad 1,32, als obere aber den Wert 1,52. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 342—45. [5/2.*]) MEYER.

E. Baud, *Über ein allgemeines Gesetz der Auflösung.* (Vgl. S. 702.) Die Erstarrungstemp. eines binären Gemisches normaler oder anomaler Stoffe wird durch

die Gleichung: $T_2 = T_1 \frac{1 - \frac{q}{Q}}{1 + K \lg x}$ gegeben, wo T_1 den absol. F. des Lösungsmittels, Q seine molekulare Schmelzwärme, q die Lösungswärme und x die Molekularkonzentration ist. Diese Gleichung war aber nur für konstantes Q und q abgeleitet. Trifft das nicht zu, so muß man noch Korrektionsglieder einführen, welche die spezifischen Wärmen des Lösungsmittels im festen und fl. Zustande, sowie die spezifischen Wärmen der Lsg. und ihrer Bestandteile enthalten.

Vf. hat die oben wiedergegebene Gleichung an *Mischungen* von *Essigsäure*, einem anomalen Stoffe, mit *Benzol* u. mit *Äthylbromid* geprüft u. die berechneten T_2 -Werte in guter Übereinstimmung mit den beobachteten gefunden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 351—52. [5/2.*]) MEYER.

H. M. Budgett, *Die Adhäsion an ebenen Oberflächen.* TYNDALL hat einst gezeigt, daß zwei Platten, die mit ihren ebenen, gut polierten Flächen aufeinandergepreßt werden, außerordentlich fest zusammenhaften. Er hatte diese Erscheinung der molekularen Anziehung der sich berührenden Punkte zugeschrieben. Vf. hat nun beobachtet, daß Stahlstäbe mit polierten Endflächen häufig sehr fest aneinanderhaften, häufig aber auch gar nicht. Eine genauere Beobachtung zeigte, daß die *Adhäsion nur in Anwesenheit eines sehr dünnen Flüssigkeitshäutchens* auf den ebenen Flächen eintritt. Um die Haftkräfte von verschiedenen Fll., die Wrkg. des atmosphärischen Druckes und die Wrkg. der Anziehung zwischen den Molekülen des Stabes in zwei Flächen zu ermitteln, wurde Stahlzylinder von 1 Zoll Durchmesser u. $\frac{1}{2}$ Zoll Höhe auf den Basisflächen hochpoliert. Diese ebenen, polierten Flächen

wurden dann mit der Fl. befeuchtet, sofort wieder abgewischt, so daß eine sehr dünne, mit dem bloßen Auge nicht wahrnehmbare Schicht zurückblieb, und nun wurden die Flächen der beiden Stahlzylinder mit einer schraubenden Bewegung aufeinandergedrückt. Die Kraft, die zur Trennung der beiden Zylinder notwendig war, wurde mittels einer Federwaage gemessen. Leicht verdampfbare Fl. (A., C_6H_6 , PAe.) ließen keine Adhäsion aufkommen, zähe Fl. (Glycerin, Sirup) eine nur geringe. Recht beträchtlich ist die Adhäsionskraft bei W., Terpentin, Paraffinöl, Mandelöl und anderen Ölen.

Um den Einfluß des atmosphärischen Druckes festzustellen, wurden die Stahlzylinder auch im Vakuum auseinandergerissen, wozu etwas weniger Kraft als in der Luft erforderlich war. Es werden ungefähr 75% der Adhäsion durch die Flüssigkeitsschicht u. 25% durch den Luftdruck verursacht. Bei Abwesenheit von Flüssigkeitshäutchen findet kein Zusammenhaften statt, so daß die Anziehungskräfte zwischen den Molekülen zu vernachlässigen sind. Eine mkr. Unters. der Oberflächen macht es wahrscheinlich, daß die Trennung der Oberflächen auf ein Zerreißen des Flüssigkeitshäutchens zurückzuführen ist, und zwar findet der Bruch nicht zwischen Fl. u. Stahl, sondern in der Fl. selbst statt. Von der Zerreibungsarbeit entsprechen nur 4% der Oberflächenspannung, die übrigen 96% dienen zur Überwindung der molekularen Adhäsion der Fl. Die *Bruchfestigkeit des W.* kann unter bestimmten Bedingungen 60 Atm. betragen. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 86. 25—35. 22/12. [20/9. 23/11.*] 1911.) MEYER.

F. T. Trouton, *Der Mechanismus der halbdurchlässigen Membran, und eine neue Methode zur Bestimmung des osmotischen Druckes.* Bringt man W. u. Ä. unter Atmosphärendruck miteinander in Berührung, so findet ein Lösungsgleichgewicht statt, wenn der Ä. 1,05% W. aufgenommen hat. Aus einer Zuckerlsg. nimmt Ä. unter denselben Bedingungen weniger W. auf. Würde man die Zuckerlsg. in geeigneter Weise von dem reinen W. durch die Ätherschicht trennen, so würde ein Gleichgewicht erst dann eintreten, wenn die Zuckerlsg. unter einem hydrostatischen Drucke stände, der ihren osmotischen Druck kompensierte, bei dem also der Ä. auch aus der Zuckerlsg. 1,05% W. aufnehmen würde. Diese Überlegung wird zur *Best. des osmotischen Druckes* einer Lsg. benutzt, die 600 g Rohrzucker im Liter Lsg. enthielt. Ein U-förmiges Kupferrohr wird zur Hälfte mit dieser Lsg. gefüllt, auf der einen Seite mit Ä. überschichtet und hier durch einen Hahn verschlossen. Auf der anderen Seite, die mit einem Manometer versehen ist, wird Luft eingepumpt, worauf hier ein zweiter Hahn abschließt, nach vorsichtigem Schütteln das Gleichgewicht zwischen Lsg. und Ä. erreicht und der Druck am Manometer abgelesen wird. Der Ä. wird nun vorsichtig abgelassen und auf seinen Wassergehalt hin analysiert. Der Druck, der im Ä. einen Wassergehalt von 1,05% hervorruft, entspricht dem gesuchten osmotischen Druck. Er wurde bei der verwendeten Lsg. zu 79 Atm. gefunden, während im Osmometer unter Anwendung halbdurchlässiger Kupferferrocyanidmembranen 81 Atm. gemessen worden sind. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 86. 149—54. 31/1. 1912. [14/11. 1911. 11/1.* 1912.] MEYER.

N. S. Kurnakow und I. B. Wrzesnewski, *Der einfachste Fall eines Härte-diagramms.* (Ztschr. f. anorg. Ch. 74. 89—94. 27/2. 1912. [15/10. 1911.] — C. 1912. I. 465.) BUSCH.

I. B. Wrzesnewski, *Über die Schmelzbarkeit und den Fließdruck isomorpher Salzgemische.* (Ztschr. f. anorg. Ch. 74. 95—121. 27/2. 1912. [15/10. 1911.] — C. 1912. I. 464.) BUSCH.

Raphael Ed. Liesegang, *Das Verhalten der Kanten und Ecken bei einigen Diffusionsversuchen*. Vf. führte Diffusionsvers., statt mit dünnen Gallertschichten, mit eiförmigen oder in anderer Weise zurechtgeschnittenen Gallertstücken von AgNO_3 -Gelatine in $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lsg. aus. Bei hinreichender Konzentration des Ag werden ebenfalls Schichtungen (Achatstruktur) erhalten. Bei zu geringem Ag-Gehalt werden ebene Flächen vor gewölbten bei der Färbung bevorzugt; Kanten u. Ecken bleiben ungefärbt. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 9. 296—98. Dez. [1/11.] 1911. Frankfurt a/M. Neurol. Inst.) GROSCHUFF.

The Svedberg und Knud Estrup, *Über die Bestimmung der Häufigkeitsverteilung der Teilchengrößen in einem dispersen System*. Die Häufigkeitsverteilung der Teilchengrößen läßt sich auf Grund der STOKESSchen Formel für den Reibungswiderstand einer in einer Fl. sich bewegendem Kugel beurteilen, indem man entweder 1. die Fallgeschwindigkeit der Teilchen oder 2. die Lagenänderung der Teilchen infolge der BROWNSchen Bewegung bestimmt. Vf. berichten über einige nach dem ersten Verf. ausgeführte Messungen an Quecksilbersuspensionen, Gummigutsuspensionen, Milchsaft von *Chelidonium laciniatum* Mill., Kuhmilch, Sahne von Kuhmilch, Cocosmilch. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 9. 259—61. Dez. [4/11.] 1911. Upsala. Chem. Univ.-Lab. Kopenhagen. Chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

Hilary Lachs und Leonor Michaelis, *Über die Adsorption der Neutralsalze*. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 9. 275—82. — C. 1911. I. 368; II. 1626.) GROSCHUFF.

A. W. Rakowski, *Zur Kenntnis der Adsorption. IV. Die Thermodynamik der nicht umkehrbaren Prozesse und die chemische Hysteresis*. (Vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. 362; C. 1911. II. 178.) Die von DUHEM gegebene Theorie der „chemischen Hysteresis“ wendet Vf. auf die *Hysteresis der Stärke* an. Der Inhalt der Abhandlung ist im wesentlichen mathematischen Charakters. Wird in der DUHEMschen Theorie die Variable X weggelassen und die Hysteresis der Stärke als durch das spezifische Volumen und den Wassergehalt bedingt angesehen, so resultieren Gleichungen, welche denjenigen von DUHEM analog sind, und die Unterschiede nur durch die physikalische Bedeutung der Konstanten gekennzeichnet sind. Die DUHEMsche Formel für den Einfluß der Druckveränderungen auf die Geschwindigkeit der Entwässerung und Wässerung kolloidaler Stoffe gibt alle hier beobachteten Erscheinungen sehr gut wieder, was vom Vf. an einem Beispiel der *Kartoffelstärke* durch Wässerung bei zwei verschiedenen Wasserdampfdrücken geprüft wird. Die Gleichung der Isotherme für den natürlichen Zustand eines wasserhaltigen Kolloids ist eine Sinusoidgleichung. Gele besitzen eine zusammengesetzte Isotherme ihres natürlichen Zustandes, bestehend aus der Summe zweier Sinusoiden, welche den zwei Lsgg., aus denen die Gele zusammengesetzt sind, entsprechen; für die Konstanten dieser Gleichung kann eine physikalische Erklärung gegeben werden. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. 1762—84. 29/12. [Oktober] 1911. Moskau.) FISCHER.

C. van Rossem, *Die elektromotorische Kraft von Konzentrationsketten*. An der gebräuchlichen Ableitung der fundamentalen NERNSTschen Formel der EMK. der Konzentrationsketten beanstandet Vf., daß man erst die Einzelpotentiale definiert, um dann von ihnen aus zu der EMK. der Ketten zu kommen. Der Begriff des elektrolytischen Lösungsdruckes muß gerade dadurch äußerst hypothetisch erscheinen. Vf. sucht das zu umgehen u. leitet für das Einzelpotential die Formel ab,

$$E = \frac{RT}{n \cdot F} \ln \frac{P}{P_0} \text{ Volt.}$$

Dabei betrachtet er unter der Annahme, daß der Diffu-

sionsprozeß isotherm u. umkehrbar verläuft, zwei gleiche Metallelektroden in Lsgg. verschiedener Konzentrationen eines Salzes desselben Metalls. p_0 ist der osmotische Druck bei einer Konzentration c_0 der Metallionen, P ist der osmotische Druck bei einer Konzentration c_1 der Metallionen, bei der sich weder Ionen als Atome auf das Metall niederschlagen, noch Atome des Metalls sich als Ionen auflösen. Die Elektrode dieser Seite wird also keinen Potentialunterschied gegen die Fl. zeigen, die EMK. der Kette wird allein durch den Potentialsprung der anderen Elektrode gegeben sein. Da P gerade die Neigung des Metalls überwindet, Ionen in die Lsgg. zu senden, so kann man es ihr gleichsetzen und nennt es auch den elektrolytischen Lösungsdruck. Weitere Einzelheiten im Original. (Chemisch Weekblad 9. 90—99. 3/2. [Jan.] Rijswijk. [Z.-H.]) LEIMBACH.

F. Streintz und A. Welik, *Erwiderung auf die Bemerkungen von J. Koenigsberger, O. Reichenstein und K. Schilling zu unserer Arbeit: „Über den Widerstand zwischen Metall und Krystall an ebenen Grenzflächen“*. (Vgl. S. 312.) Vff. verwarren sich gegen die Angriffe der genannten drei Autoren. Sie wollen gar keine Präzisionswerte für Krystallwiderstände angeben, sondern nur den Fehlerquellen bei Best. derartiger Widerstände nachgehen. (Physikal. Ztschr. 13. 162—64. 15/2. 1912. [16/12. 1911.] Graz.) BYK.

E. F. Burton und W. B. Wiegand, *Die Einwirkung der Elektrizität auf Ströme von Wassertropfen*. Der Vf. untersuchte die Erscheinungen, die man beobachtet, wenn ein geladener Körper in die Nähe eines Wasserstrahls gebracht wird, der aus einer Röhre von kleinem Durchschnitt vertikal ausfließt. Die Ergebnisse der Arbeit müssen, da sie ausschließlich physikalisches Interesse bieten, im Original nachgelesen werden. (Philos. Magazine [6] 23. 148—65. Jan. 1912. [Aug. 1911.] Toronto. Univ. Department of Physics.) BUGGE.

J. C. Pomeroy, *Die Ladungen auf Thermionen, die in Luft und Wasserstoff bei Atmosphärendruck erzeugt werden*. Bestst. der Ladung von Thermionen aus erhitztem Platin bei Atmosphärendruck ergaben, daß sowohl die positiven als auch die negativen Ionen nur dann einfache Ladungen tragen, wenn man nicht zu hohe Temp. anwendet. Oberhalb einer gewissen Temp. finden sich auch Ionen beiderlei Zeichens, die Doppelladungen tragen. Das Verhältnis der letzteren zu der Zahl der Ionen überhaupt wächst mit steigender Temp. Ähnliche Verss., die aber kein befriedigendes Resultat ergaben, wurden mit Nichromdrähten (vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 1402; C. 1911. II. 817) ausgeführt. (Philos. Magazine [6] 23. 173 bis 182. Jan. Princeton Univ.) BUGGE.

Lavoro Amaduzzi, *Leuchtende Righische Massen in Entladungen mit wechselnden Spannungsdifferenzen*. Der im Titel genannte Fall ist wohl von der oszillierenden Entladung zu unterscheiden, weil diese zu Auslöschungen Anlaß gibt, die einen Dauerzustand verhindern. Man hat außer dem dunklen Vorbereitungsstadium der Entladung eine leuchtende Vorperiode veränderlichen Zustandes zu berücksichtigen, die dem eigentlichen permanenten Zustand vorangeht. Die Erscheinungen treten am besten bei 10—15 mm Druck auf. Es ziehen sich leuchtende Linien zwischen den Elektroden hin, die an beiden in Büschelentladungen einmünden. Das günstige Druckintervall hängt von verschiedenen Umständen, wie Elektrodenform, Elektrodenentfernung und Natur des Gases ab. Die Zahl der leuchtenden Linien nimmt mit Vermehrung des Druckes ab, während ihre Länge zunimmt. Die Vermehrung der Selbstinduktion im Primärkreis wirkt in gleicher Weise. Auch wenn die Elektrodenentfernung so klein ist, daß nur die beiden Büschel zu er-

kennen sind, hat die Veränderung der Selbstinduktion einen merklichen Einfluß auf das Aussehen der Entladung. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 21. I. 40 bis 41. 7/1.) Byk.

Alexander de Hemptinne, *Studie über die chemische Wirkung der stillen elektrischen Entladung*. Vf. stellt Verss. über die Dauer der durch stille Entladung dem Wasserstoff gegebenen Wirkungsfähigkeit an, wobei er den Übergang der Oleinsäure in Stearinsäure, gemessen an dem Jodtiter, als Indicator benutzt. Er schließt aus den Resultaten, daß, wenn die *Entladung den Wasserstoff aktiviert*, diese Aktivierung bereits nach etwa einer halben Sekunde geschwunden ist. Bei der Untersuchung, ob die Polarität der Elektroden eine verschiedene Wirksamkeit bedingt, kommt Vf. zu dem Ergebnis, daß sich vorläufig nicht die Folgerung ziehen lasse, daß die chemische Wirksamkeit negativ geladener Teilchen eine größere ist, obgleich die negative Elektrode deutlich schwächere Effekte verursacht. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1911. 842—49. [1/12. 1911]. Genf.) LÖB.

Alexander de Hemptinne, *Wirkung der stillen elektrischen Entladung auf Flüssigkeiten und Gase*. Vf. hat die B. von Stearinsäure aus Oleinsäure u. Wasserstoff durch die stille Entladung beobachtet u. beschreibt die von ihm konstruierten Elektrisatoren, die, um eine Achse drehbar, eine Benetzung der Elektrodenoberflächen und dadurch eine möglichst intensive Wrkg. der elektrischen Entladung gestatten (vgl. auch vorstehendes Referat). Bei zu langer Dauer treten Polymerisationsprodd. von hohem Mol-Gew. auf. (Bull. Soc. Chim. Belgique 26. 55—63. Febr. [28/1.*].) LÖB.

Lüpbo-Cramer und R. Ed. Liesegang, *Zur Kolloidchemie der photographischen Bildentwicklung*. (Vgl. LIESEGANG, Phot. Almanach 1901. 5; LÜPBO-CRAMER, Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 3. 33. 135. 170; C. 1908. II. 843. 1909. I. 125; Atelier d. Photogr. 1908. Heft 8—10.) Die Verwendung relativ schwach wirkender Entwickler, wie Ferrocitrat, führt zu einer Entw. des photographischen Bildes, welche an die sogenannte „physikalische Entw.“ erinnert. Während durch n. Entwickler, wie Eisenoxalat, bei der gewöhnlichen Negativentw. schwarzes Silber entsteht, gibt Ferrocitrat ein sehr dünnes, praktisch unbrauchbares Bild von meist rötlicher oder bräunlicher Farbe. Da sich dieses mit Ferrooxalat rasch zu einem tiefschwarzen Bilde weiter entwickeln läßt, schließen die Vff., daß Ferrocitrat das AgBr nur an seiner Oberfläche („Kornoberflächenentwicklung“), Ferrooxalat dagegen auch in tieferen Schichten („Korntiefenentwicklung“) entwickelt, und daß das AgBr-Korn an der Oberfläche leichter als im Kern reduziert wird. Vff. nehmen an, daß einerseits die infolge der Belichtung gebildeten Silberkeime in der Oberfläche reichlicher als im Kern vorhanden sind, wodurch die Oberfläche des Kornes leichter als das Innere reduzierbar wird, und daß andererseits das Silber sich bei der Entw. mit Oxalat in der schwarzen „A-Form“, bei der Entw. mit Citrat in der grauweißen „B-Form“ ausscheidet.

Die Entw. des Bromsilbers wird nach Verss. der Vff. durch beigemengtes Chlorsilber nicht begünstigt. Dies spricht gegen die sogenannte „Nährkörner-Theorie“ von W. SCHEFFER (Ztschr. f. Elektrochem. 14. 489; C. 1908. II. 1083). Die auffallend starke Veränderung der Kornform bei der chemischen Entw. bleibt daher noch unaufgeklärt. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 9. 290—96. Dezember. [30/10.] 1911. Frankfurt a. M. Wiss. Lab. d. Dr. C. SCHLEUSSNER-A.-G. und neurol. Inst.) GROSCHUFF.

A. P. H. Trivelli, *Der Expositionsunterschied bei physikalischer und chemischer Entwicklung* findet seine Erklärung, wenn man weniger den Reifungszustand als

vielmehr die Korngröße des Bromsilbers in den Vordergrund stellt. Mit einer Zunahme der Korngröße des ursprünglichen Bromsilbers geht eine Zunahme des Größenunterschieds zwischen dem chemischen und physikalischen Entwicklungskorn parallel. Während bei unreifen Bromsilbergelatineplatten mit kleinem Korn zur Erzielung gleicher Schwärzungen der Expositionsunterschied für physikalische und chemische Entwicklung gleich Null ist, ist bei mehr gereiftem Bromsilberkorn die Schwärzung der physikalisch entwickelten Platte geringer als die der chemisch entwickelten Platte. (Chemisch Weekblad 9. 32—36. 13/1. 1912. [November 1911.] Scheveningen.) LEIMBACH.

V. F. Hess, *Radioaktivität und Elektronik*. Bericht über Fortschritte im zweiten Halbjahre 1911 (Elektronentheoretisches, Allgemeines über Radioaktivität, Kathodenstrahlen, Kanalstrahlen usw.; Natur, Eigenschaften u. Wrkgg. radioaktiver Substanzen.) (Fortschr. der Chemie, Physik u. physik. Chemie 5. 101—14. 1/3. Wien.) BLOCH.

L. Wertenstein, *Über die Ionisation durch radioaktive Ausstoßungen*. Über die Hauptergebnisse der vorliegenden Arbeit ist schon berichtet worden; vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1657; C. 1911. II. 516. — Die *Ionisationskurven* für *radioaktive Ausstoßungen* unterscheiden sich von den für α -Strahlen erhaltenen: im ersten Fall nimmt die Ionisation vom Anfang der Kurven an ab, im zweiten Fall wächst sie zunächst. Zur Erklärung dieses Unterschiedes kann man entweder annehmen, daß die Geschwindigkeit der radioaktiven Projektionen kleiner ist als die Geschwindigkeit, die dem Ionisationsmaximum entspricht, oder daß der Absorptionsmechanismus der Projektionen ein anderer ist wie der der α -Teilchen. (Le Radium 9. 6—19. Jan. [4/1.] Paris. Faculté des Sciences. Lab. CURIE.) BUGGE.

The Svedberg, *Über spontane Konzentrationsschwankungen in Lösungen und Gasen*. I. Mitteilung. (Vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 74. 738; C. 1911. I. 2.) Die molekularkinetische Theorie fordert, daß die relative mittlere Schwankung der von einer Lsg. einer radioaktiven Substanz oder von einem radioaktiven Gas ausgesandten α -Strahlen $\sqrt{2}$ -mal größer ist als die entsprechende Schwankung bei einem festen Präparat. Die vom Vf. ausgeführten Registrierungen der α -Teilchen von *Polonium* in salzsaurer Lsg. ergaben eine ziemlich gute Übereinstimmung mit den Forderungen der Theorie. Man muß daher spontane, durch die Molekularbewegung verursachte Schwankungen in der Konzentration der während des gewählten Zeitintervalls zerfallenden *radioaktiven Atome* annehmen. (Arkiv för Kemi, Min. och Geol. 4. Nr. 22. 28 Seiten. 29/11. 1911. Upsala. Univ. Chem. Lab.) BUGGE.

J. Stark, *Zur Diskussion über die Natur der γ -Strahlen*. (Bemerkung zu einer Mitteilung des Herrn E. Meyer.) (Vgl. S. 704.) Nach dem Vf. sind die Verss. von E. MEYER, im Gegensatz zu dessen Meinung, doch mit der Hypothese von BRAGG über die γ -Strahlen verträglich. Für die neuen Verss. von E. MEYER diskutiert er eine weitere mögliche Erklärung. (Physikal. Ztschr. 13. 161—62. 15/2. [22/1.] Aachen. Physik. Inst. d. Techn. Hochschule.) BYK.

Fritz Röhrs, *Molekularrefraktion, Molekularvolumen und Dissoziation in nicht-wässrigen Lösungen*. Durch die Unterss. von HALLWACHS, HEYDWEILLER und anderen ist festgestellt worden, daß Molekularvolumen und Molekularrefraktion gelöster Stoffe in W. in Abhängigkeit von der elektrolytischen Dissoziation stehen. Die vorliegende Unters. bezweckt diese Ergebnisse auf nichtwässrige Lsgg. auszudehnen. Zur Unters. gelangten *Kaliumjodid, Cadmiumjodid* und *Bernsteinsäure*

in Äthylalkohol und Aceton sowie Quecksilberchlorid in A. Von der Verwendung von Calciumbromid mußte Abstand genommen werden, weil sich eine Lsg. dieses Salzes in Aceton in zwei Schichten teilt, u. zwar in eine schwere ölarartige dunkelgelbe u. eine leichtere klar hellgelbe; offenbar tritt infolge der wasserentziehenden Wrkg. des Salzes eine Zers. des Acetons ein. Die Dichtebest. der Lsg. wurden mit großer Sorgfalt nach der Schwebemethode von KOHLRAUSCH u. HALLWACHS (Ann. der Physik [3] 50. 118; C. 93. II. 1044) ausgeführt, die Brechungsindices wurden nach der Doppelrogmethode von HALLWACHS bestimmt (Ann. der Physik [3] 68. 2). Unter Verwendung völlig wasserfreier Stoffe gelang es schließlich, die gleiche Genauigkeit zu erzielen, die die älteren Autoren in wss. Lsgg. erhalten hatten.

Die tabellarisch zusammengestellten Resultate führen zu folgenden Schlüssen: In den nichtwss. Lösungsmitteln ist der Abfall des Molekularvolumens mit wachsender Verdünnung viel stärker als in W. Er kann ebenso wie in W. durch fortschreitende Dissoziation erklärt und durch die HEYDWEILLERSche Formel (Ann. der Physik [4] 30. 873; C. 1909. I. 974) dargestellt werden. Ebenso ist die Äquivalentrefraktion stark von der Konzentration abhängig, was wiederum auf Rechnung des Molekularvolumens gesetzt werden muß. Die Absolutwerte der Äquivalentrefraktion sind vom Lösungsmittel abhängig; sie sind am höchsten in Aceton, am niedrigsten in W., während A. bei allen untersuchten Salzen eine Mittelstellung einnimmt. (Ann. der Physik [4] 37. 289—329. 20/2. 1912. [31/10. 1911.] Dresden. Physikal. Inst. der Techn. Hochschule.) SACKUR.

E. E. Mogendorff, *Summations- und Differenzschwingungen in Linienspektren*. Es werden im Spektrum des Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium und Wasserstoff einige Reihen zusammengehöriger Linien untersucht und mit Summations- u. Differenzschwingungen erklärt. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 20. 434—45. 9/11. [28/10.*] 1911.) LEIMBACH.

A. Cotton, *Zu einer Arbeit von O. M. Corbino: Über die spektroskopische Beobachtung des Lichtes bei periodisch variierender Intensität*. Der Vf. hat (vgl. S. 320) auseinandergesetzt, in welcher Weise man konstatieren kann, daß ein ursprünglich monochromatisches Lichtbündel im Spektroskop mehrere Linien gibt, wenn die Intensität periodisch raschen Änderungen unterworfen wird. Dasselbe Problem ist schon 1905 von CORBINO (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 14. 332) in ähnlicher Weise erörtert worden; der Vf. macht zu dieser Arbeit einige ergänzende Bemerkungen. (Le Radium 9. 20—21. Jan. 1912. [30/12. 1911.] Paris. École Norm. Sup. Lab. de Phys.) BUGGE.

M. Martinez Risco, *Die Asymmetrie des Zeemanschen Triplets*. Die Hg-Linie 5791 Angströmeinheiten wird asymmetrisch zu einem Triplett aufgespalten. Zweck der Arbeit ist, die Verschiebung der mittleren Linie des Triplets gegenüber der unaufgespaltenen Linie als Funktion der magnetischen Feldstärke zu ermitteln. VOIGT hat nämlich unter Voraussetzung ungleichartiger, gekoppelter Elektronen abgeleitet, daß diese Verschiebung dem Quadrat der Feldintensität proportional ist. Die Größe der Verschiebung wird nach einer Interferenzmethode mit Hilfe der Ringe von FABRY und PEROT bestimmt; die magnetische Feldstärke wird in schwachen Feldern mit einer Bi-Spirale, in starken durch die Aufspaltung n. spaltbarer Linien, deren spezifische Aufspaltung von früher bekannt ist, gemessen. Die Feldintensität betrug hier etwa 27500 Gauß. Die Verschiebungen $\Delta\lambda_0$ als Funktion der Feldstärke H werden entsprechend der Theorie von VOIGT durch die Formel dargestellt: $\Delta\lambda_0 = 0,113 \cdot 42 \cdot H^2$. Für das Verhältnis von Ladung zu Masse

findet Vf. aus seinem Triplett $\frac{c}{m} = 1,863 \cdot 10^7$. Außerdem studierte Vf. das Triplett 5770 Angströmeinheiten und das zentrale Triplett des Nonetts 5461 Angströmeinheiten. (Physikal. Ztschr. 13. 137—42. 15/2. 1912. [Juni 1911.] Amsterdam. Naturkundig Laboratorium.)
Byk.

Kálmán Heindlhofer, *Eine absolute Messung der Schallintensität und die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit der Gase*. Wird eine sehr dünne Goldplatte in die Fortpflanzungsrichtung ebener Schallwellen gebracht, so erleidet sie je nach der Schallintensität verschieden starke Temperaturschwankungen; diese erzeugen Wechselstrom im Sekundärkreis eines Transformators, der seinerseits zur Messung der Schallintensität benutzt werden kann. Die Theorie dieser Methode wird ausführlich entwickelt u. gezeigt, daß man sie auch zur Messung der Wärmeleitfähigkeit der Gase ausbauen kann. Die experimentelle Ausführung wird später mitgeteilt werden. (Ann. der Physik [4] 37. 247—56. 20/2. 1912. [6/11. 1911.]

SACKUR.

Dan Tyrer, *Latente Verdampfungswärmen gemischter Flüssigkeiten*. Teil II. In Forts. der früheren Unterss. (Journ. Chem. Soc. London 99. 1633; C. 1911. II. 1511) wurden die *latenten Verdampfungswärmen* bei konstantem Druck von CCl_4 -Essigester- und von Äthylbromid-Bzl.-Gemischen bestimmt. Aus diesen und den Zuss. der Dämpfe (im Original findet man einen zu ihrer Best. geeigneten App.), die mit sd. Gemischen bekannter Zuss. im Gleichgewicht sind, lassen sich dann die latenten Verdampfungswärmen bei konstanter Zus. berechnen, die in starker Annäherung lineare Funktionen der Zus. sind und beim Einsetzen in die TROUTONsche Formel Konstanten ergeben. — *Essigsäureäthylester*, $Kp_{745} 76,50^\circ$, spez. Vol. 1,11495 (23,15°), latente Verdampfungswärme 87,97 cal. bei 76,50°. — *Äthylbromid*, $Kp_{760} 38,38^\circ$, spez. Vol. 0,69163 (25°), latente Verdampfungswärme 59,88 cal. bei 38,38° u. 760 mm. — Die übrigen Versuchsergebnisse sind im Original nachzusehen. (Journ. Chem. Soc. London 101. 81—90. Januar. Manchester. Univ. Chem. Lab.)

FRANZ.

J. Haager, *Über Katalysatoren*. Zusammenfassender Vortrag über die Bedeutung der Katalysatoren in der *Färbereichemie*. (Anilinschwartzbildg., Reduktion etc.) Dieselben Mittel, welche die Reduktionskraft von Hydrosulfitformaldehyd beim Zerstören von Azofarbstoffen erhöhen, wirken auch günstig beim Ätzen, bzw. Verküpen von Indigo und anderen Küpenfarbstoffen. Unter den Reduktionskatalysatoren ist Indigorubin hervorzuheben; sein Vork. im Naturindigo trägt zur leichten Verküpbareit desselben bei. (Färber-Ztg. 23. 21—23. 15/1. 1912. [2/12. 1911.*]) HÖHN.

Anorganische Chemie.

Jas. Lewis Howe, *Neuere Arbeiten auf dem Gebiete der anorganischen Chemie*. Zusammenstellung der wichtigsten Arbeiten der anorganischen Chemie des Jahres 1910. (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 147—61. Febr. 1912. [6/12. 1911.] Lexington Virginia, Washington und Lee Univ.)
STEINHORST.

J. D'Ans und W. Friederich, *Über Derivate des Hydroperoxyds*. Ausführliche Abhandlung über die bereits nach kurzen Berichten veröffentlichten Arbeiten und Resultate der Vf. über *Metallhydroperoxyde*, *Persäuren und Säureperoxyde*. Den früheren Referaten nach Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1880; DRP. 228665; Ztschr. f. Elektrochem. 17. 849; C. 1910. II. 363. 1789*; 1911. II. 1512) ist folgendes nachzutragen: *Kaliummetall* entw. aus äth. *Wasserstoffperoxydlsg.* H wie Na; das entw.

Gas entspricht nicht dem umgesetzten K; die auftretenden Verluste werden durch nebenher verlaufende Oxydation des K erklärt; die H-Entw. verläuft energischer als bei Na. Die entstehende lockere, weiße, sehr hygroskopische Verb. hat die Zus. $\text{KO}_2\text{H}\cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$. Aus Kaliumalkoholatlsgg. und alkoh. H_2O_2 erhält man weiße Nadeln einer Verb. $\text{KO}_2\text{H}\cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2$. Beide Verb. entsprechen in ihren Eigenschaften der von SCHÖNE (LIEBIGS Ann. 193. 289) dargestellten Verb. $\text{KO}_2\text{H}\cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2$; sie werden gelb beim Lagern und entw. dann beim Lösen O. — *Calciummetall* entw. auch H aus äth. *Wasserstoffperoxyd*, anfangs träge, später sehr energisch; das entstehende Gemisch verschiedener Verbb. enthält nach der Analyse *Calciumperoxyd*, CaO_2 .

Hochprozentige H_2O_2 -Präparate (von 98,5—99,5%) sind, in Perhydroflaschen aufbewahrt, gut haltbar. — Zum Abschleudern von krystallisiertem H_2O_2 bedienen sich die Vff. des folgenden App.: In ein Milchschleuderrohr ist ein Röhrchen eingesetzt, das um den Hals mit wenig Hanf umwickelt und mit Paraffin überschmiert ist. Filtrierende Fläche ist ein eingeschmolzener Paraffinpfropfen, der auf einem das untere Ende des inneren Röhrchens aufgeschmolzenen Glaskreuz festsetzt und feine, mit einer warmen Nadel gebohrte Löcher hat. Das Röhrchen wird mit einem Paraffinstopfen geschlossen. In diesem App. kann man auch *hochhygroskopische Stoffe* wie CAROSCHE S. und Perschwefelsäure *abschleudern*. — *Natriumhydroperoxyd (Natrilyhydrat)* ist in Methylalkohol etwas löslicher als in Äthylalkohol. — Die Natriumhydroperoxyde verlieren im Gegensatz zu Na_2O_2 schon bei gewöhnlicher Temp. aktiven O; je reiner (wasserfreier) die Prodd. sind, desto beständiger sind sie; Natrylhydrat, NaO_2H , ist weniger beständig, als die Verb. $2\text{NaO}_2\text{H}\cdot \text{H}_2\text{O}_2$. Alle Präparate werden beim Lagern etwas gelb, rascher beim Erhitzen. Die Verbb. sind hygroskopisch und ziehen CO_2 aus der Luft an. — Natriumhydroxyd addiert in äth. Lsg. H_2O_2 . — In der Verb. $\text{CH}_3\text{CO}\cdot \text{ONa}\cdot \text{CH}_3\text{CO}\cdot \text{ONaO}\cdot \text{H}_2\text{O}$, welche TAFEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 823. 2301; C. 1894. I. 855; II. 725), sowohl aus Na_2O_2 als auch aus Natrylhydrat und alkoh. Essigsäure erhalten hat, vermögen die Vff. nur ein *Krystallwasserstoffperoxyd enthaltendes Natriumacetat*, $2\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}\cdot \text{H}_2\text{O}_2$, zu erblicken, das wahrscheinlich mit der von WILLSTÄTTER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 1829; C. 1903. II. 179) aus wss. Lsg. von H_2O_2 und Na-Acetat erhaltenen Verb. identisch ist. Die Verb. entsteht auch aus Na-Alkoholat durch Zumischen einer alkoh. Lsg. von 1 Mol. $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \frac{1}{2}$ Mol. H_2O_2 in Form von Krystallschuppen und zeigt keine Rkk. einer Peressigsäure.

Die durch Eintragen von *Stickstoffperoxyd* in gut gekühltes H_2O_2 entstehende *Persalpetersäure* ist eine farblose Fl. von stechendem, an Chlorkalk erinnerndem Geruch, die Anilin zu Nitrosobenzol oxydiert, aus KBr und KJ sofort Br und J ausscheidet. Zum Unterschied von Sulfomonopersäure und Perphosphorsäure erleidet sie in wss. Lsg. ziemlich schnell Hydrolyse zu H_2O_2 und HNO_3 . Mischungen von HNO_3 und H_2O_2 zeigen keine Persalpetersäurerkk. — *Carosche Sulfomonopersäure* entsteht aus Chlorsulfosäure auch bei Anwendung von nur hochkonz. H_2O_2 ; sie ist sehr hygroskopisch, l. in A. und Ä., Eg. und Essigsäureanhydrid (Peressigsäuregeruch!), ist eine starke einbasische S., dissoziiert in wss. Lsg. fast vollständig in zwei Ionen (Mol.-Gew. 55, berechnet für $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_5$ 57). — Das *Anilinsalz* ist weiß, wird an der Luft allmählich grün, dann schwarz unter Anilinschwarzbildung. — Fluorsulfosäure reagiert mit H_2O_2 wie Chlorsulfosäure unter B. von CAROSCHER S., bezw. Perschwefelsäure. — *Perschwefelsäure* schm. bei etwa 65° unter Zers.; l. in A., wl. in Ä. unter Schichtenbildung; diffundiert aus äth. Lsg. in W., so bekommt man 80% der S. in Lsg. Aus dieser Lsg. kann das Kaliumpersulfat in nahezu 100%ig. Form, durch Einleiten von NH_3 in die äth. oder alkoh. Lsg. das NH_4 -Salz gewonnen werden.

Aus *Acetylchlorid* und gefrorenem H_2O_2 entsteht *Peressigsäure*, $\text{CH}_3\text{CO}_2\cdot \text{OH}$;

flüchtige Fl. von intensivem, stechendem Geruch; verpufft beim Berühren mit einem h. Glasstab mit fahler Flamme. Explodiert beim Erhitzen; zeigt die für Persäuren charakteristischen Eigenschaften; oxydiert Manganosalze zu rotviolettten Lsgg. Mit größeren Mengen Acetylchlorid entsteht aus H_2O_2 *Acetperoxyd* (*Diacetylperoxyd*). — Über die B. von *Perphosphorsäure* vgl. das Original. (Ztschr. f. anorg. Ch. **73**. 325—59. 12/1. 1912. [2/11. 1911.] Chem. Inst. Techn. Hochschule Darmstadt.) BLOCH.

C. Frhr. v. Girsewald, *Peroxyde und Persalze*. Übersicht über die Fortschritte vom 1. Juli 1909 bis 1. Juli 1911 in wissenschaftlicher u. technischer Hinsicht in den Kenntnissen über *Wasserstoffperoxyd*, *Alkaliperoxyde*, *Natriumperborat*, *Persulfate* mit einer Zusammenstellung der in- und ausländischen Patente und Patentanmeldungen, Herstellungsverf. und Anwendungsweisen. (Chem. Ind. **35**. 35—44. 15/1. Techn.-chem. Inst. Techn. Hochschule Berlin.) BLOCH.

R. A. Houstoun, *Die Mechanik des Wassermoleküls*. Während W. im ultravioletten und sichtbaren Teile des Spektrums völlig transparent ist, absorbiert es im ultraroten Teile sehr stark. Ist J_0 die Intensität vor und J dieselbe nach dem Durchlaufen einer Schicht von der Dicke d , so ist $J = J_0 \cdot e^{-\epsilon \cdot d}$. Vf. hat ϵ mit der Konstanten k , wenn $(\nu - i \cdot k)^2$ die DE. ist, durch die Gleichung: $\epsilon \cdot \lambda = 4\pi \cdot k$ in Beziehung gesetzt und k als Funktion der Wellenlänge λ graphisch aufgetragen. Er erhält zwei Maxima, für $\lambda = 3,07 \mu$ und $\lambda = 6,15 \mu$. Diese Maxima treten auch im Wasserdampfe, nicht aber im H_2 und O_2 auf, so daß sie wohl mit den Bindungsverhältnissen der H- und O-Atome im Wassermoleküle in Verbindung stehen. Unter der Annahme, daß das eine H-Atom ein Elektron an das zweite, u. dieses zwei Elektronen an das O-Atom abgegeben hat, werden dann auf Grund der Dispersionstheorie Gleichungen abgeleitet, die für das Verhältnis der Wellenlängen der beiden Maxima den Wert 2,32 statt des gefundenen ergeben. Für das Verhältnis $\frac{c}{m}$ liefert das erste Maximum den Wert 7110, das zweite den Wert 1550, während auf anderen Wegen 9660 gefunden wurde. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. **86**. 102—5. 31/1. 1912. [6/11. 1911. 11/1.* 1912.] Glasgow.) MEYER.

J. E. Enklaar, *Die Neutralisationskurve der Schwefelsäure* (vgl. auch S. 70) hat einen eigenartigen und ungewöhnlichen Verlauf. Sie weist weder auf die B. des sauren Salzes noch auf sonstige Besonderheiten der Lsg. hin. Sie sinkt gleichmäßig bis zum Neutralisationspunkt, um dann den bekannten Knick zu machen. Das zeigt, daß die fortschreitende Neutralisation stets Veränderungen derselben Art hervorbringt. Nichts weist auf die Ggw. von Doppelmolekülen oder von Hydraten hin. Die Spaltung der H_2SO_4 vollzieht sich größtenteils ternär nach dem Schema: $H_2SO_4 \rightleftharpoons 2H^+ + SO_4^{--}$. Die Anzahl Grammionen H pro Gramm-äquivalent S. bei der Konzentration $\frac{1}{10}$ n. wird aus den gefundenen Daten als $\alpha = 0,58$ berechnet, die Dissoziationskonstante der H_2SO_4 daraus als $K_s = 0,013$. (Chemisch Weekblad **9**. 28—31. 13/1.) LEIMBACH.

W. S. G ripenberg, *Über die Krystallisation dünner Selenplatten*. (Nachtrag und Berichtigung zu meiner früheren Arbeit. (Vgl. Physikal. Ztschr. **10**. 957; C. **1910**. I. 379.) Im Gegensatz zu früher gibt Vf. an, daß Se jedenfalls bis zu Schichten von $100 \mu\mu$ normal krystallisiert. Die Färbungen dickerer Platten werden beschrieben. Einw. von Chinolin macht in 24 Stdn. amorphe Se-Platten krystallinisch, die Kohärenz geht indes dabei verloren. Für die Herst. von Se-Zellen scheint dieses Mittel einstweilen nicht geeignet. (Physikal. Ztschr. **13**. 161. 15/2. 1912. [8/12. 1911.] Masaby [Finnland].) BYK.

Lavoro Amaduzzi, *Über den inneren Hallwachsschen Effekt im Selen*. Prioritätsreklamation gegenüber CHR. RIES (Physikal. Ztschr. 12. 480. 522; C. 1911. II. 509) bzgl. der Einführung des Begriffes innerer HALLWACHSScher Effekt. (Physikal. Ztschr. 13. 165. 15/2. 1912. [16/11. 1911.] Bologna. Physik. Inst. d. Univ.) BYK.

Albert Colson, *Verfahren zur Beobachtung der Dissoziation des Stickstofftetroxyds*. (Vgl. S. 871.) Zur Best. der Partialdrucke des Stickstoffdi- und -tetroxyds bringt man in einen 2 l-Kolben, der sich in einem Thermostaten befindet und mit trockener Luft gefüllt ist, ein Fläschchen mit einer abgewogenen Menge N_2O_4 . Nach dem Zerschneiden dieses Fläschchens wird in Anlehnung an den V. MEYERschen DD.-App. die Luftmenge aufgefangen, die infolge der Verdampfung des N_2O_4 verdrängt wird. Bei 40° ergab sich aber für den Ausdruck $\frac{p_1^2}{p_1} = K$ ein starkes Anwachsen, was sich durch unvollständige Dissoziation der auf dem Boden lagernden N_2O_4 -Dämpfe erklärt. Bei einer anderen Methode wird daher das N_2O_4 -Fläschchen in der Mitte des Kolbens zertrümmert und die Druckzunahme infolge der Dissoziation an einem Schwefelsäuremanometer verfolgt. Hierbei ergibt sich für K eine bessere Konstanz, nämlich 273,4—287,6 bei 40° und 147—156 bei $31,7^\circ$.

Zum Schluß weist Vf. wiederum auf den Unterschied zwischen dem gasförmigen und dem gel. Molekül, dem Dissolekül, hin. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 428—31. [12/2.*]) MEYER.

William Colebrook Reynolds und **William Henry Taylor**, *Die Zersetzung der Salpetersäure durch Licht*. In Übereinstimmung mit VELEY u. MANLEY wurde gefunden, daß nicht die fl. Salpetersäure, sondern nur ihr Dampf durch Licht nach der Gleichung: $4HNO_3 = 2H_2O + 2N_2O_4 + O_2$ zers. wird. Diese Rk. ist entgegen der Feststellung BERTHELOTS umkehrbar, da im Dunkeln HNO_3 zurückgebildet wird. Bei gleicher Konzentration der S. und Belichtung hängt der Druck der Zersetzungsprodd. von dem relativen Raum ab, der im Belichtungsgefäß von der fl. S. eingenommen wird. Wasserfreie HNO_3 zerfällt spontan im Dunkeln. (Journ. Chem. Soc. London 101. 131—40. Januar. Dartford, Kent. Wellcome Chem. Works.) FRANZ.

A. Dumanski, *Über kolloidales Arsentrisulfid*. Die Lsg. wurde nach H. SCHULZE (Journ. f. prakt. Ch. [2] 27. 320) durch Einleiten von H_2S -Gas in eine wss. Arsenigsäurelsg. hergestellt und durch Dialyse u. Gefrierenlassen von beigemengtem As_2O_3 gereinigt. Der nach dem Auftauen verbleibende Nd. ist das kolloide As_2S_3 . Die Lsg. enthielt 7,476 g im Liter. Die Teilchen sind sehr klein, stehen auf der Grenze zwischen Amikronen und Submikronen, Durchmesser ca. $6 \mu\mu$, sind negativ elektrisch geladen u. werden durch Zentrifugieren langsam sedimentiert. Nach längerem Stehen oder Hinzufügen von geringen Elektrolytmengen gehen sie in deutlich wahrnehmbare Submikronen über. Dichte der Teilchen = 2,938 (Dichte des festen $As_2S_3 = 2,76$) (vgl. Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 8. 232; C. 1911. II. 431). Jodlsg. ruft keine Koagulation hervor, sondern oxydiert zu S u. As_2O_3 , die mit H_2O_2 entfärbte $KMnO_4$ -Lsg. oxydiert zu As_2O_3 und H_2SO_4 ; $AgNO_3$ und $CuSO_4$ koagulieren zu Cu- und Ag-haltigen Ndd.; auch Bleiacetat koaguliert. Spezifische Leitfähigkeit des Kolloids bei 25° 0,000136. Das Grammäquivalent wird zu 22428 bestimmt, der Durchmesser des (kugelförmig angenommenen) Teilchens zu $2,96 \mu\mu$. Nimmt man den Durchmesser gleich $8 \mu\mu$ an, so beträgt das Mol.-Gew. 443300. Die Wertigkeit eines Kolloidteilchens ist daher etwa gleich 20. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 9. 262—63. Dezember [8/11.] 1911. Polytechnikum Kiev.) BLOCH.

J. N. Pring und **A. Parker**, *Die von Kohlenstoff bei hohen Temperaturen erzeugte Ionisation*. Die Vf. haben die Ionisation gemessen, die von erhitztem Kohlenstoff bei Temp. zwischen 1350 und 2050° und bei verschiedenen Drucken produziert wird. Es wurde gefunden, daß die negative Ionisation kontinuierlich mit vermindertem Druck u. zunehmender Reinheit des C abnimmt. Der geringste Wert, der sich bei 1300° und einer Potentialdifferenz von 330 Volt ergab, war $1,5 \times 10^{-9}$ Ampère pro qcm Kohlenstoffoberfläche. Bei 2000° wurde bei Anwendung einer Potentialdifferenz von 200 Volt ein niedrigster Wert von 4×10^{-7} Amp. gefunden. Oberhalb 1800° nahm die Ionisation nur sehr langsam mit der Temp. zu. Diese Ergebnisse zeigen, daß die bisher mit erhitztem Kohlenstoff erhaltenen hohen Stromwerte nicht auf die Emission von Elektronen aus dem Kohlenstoff selbst zurückgeführt werden können, sondern daß sie wahrscheinlich auf Rkk. beruhen, die sich bei hoher Temp. zwischen dem Kohlenstoff oder darin enthaltenen Verunreinigungen und den umgebenden Gasen abspielen. (Philos. Magazine [6] **23**. 192—200. Januar. Manchester. Victoria Univ. Phys. Lab.) BUGGE.

Raphael Ed. Liesegang, *Die Gestalt einiger Silicatniederschläge*. (Vgl. LÜPPO-CRAMEE, Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **9**. 116; C. 1911. II. 1510.) Durch Änderung der Versuchsbedingungen lassen sich an Stelle der gewöhnlichen Silicatvegetationen zahlreiche andere Formen erhalten. Vf. beschreibt die Darst. der Pseudopodienform, der Schrumpfmembrane, der Gastrulaform, der Schuppenhäute, der Schlauch-, der Haar-, der Diffusionsformen. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **9**. 298—300. Dezember. [27/11.] 1911. Frankfurt a. M. Neurol. Inst.) GROSCHUFF.

Désiré de Paepe, *Wechselseitige Löslichkeit des Natriumcarbonats und Natriumdicarbonats in Wasser*. (Bull. Soc. Chim. Belgique **25**. 173; C. 1911. I. 1626.) Vf. polemisiert gegen HERZER (Bull. Soc. Chim. Belgique **25**. 227; C. 1911. II. 936) u. zeigt, daß die nach den Formeln von HERZER für die gemeinsame Löslichkeit von Na_2CO_3 u. NaHCO_3 berechneten Werte von den experimentell gefundenen stark abweichen. Auch für andere Salzpaare erhält man keine Übereinstimmung. (Bull. Soc. Chim. Belgique **25**. 413—19. Dez. [1/11.] 1911.) GROSCHUFF.

Rud. Wegscheider, *Notiz über die Hydrate des Natriumcarbonats*. Von den Hydraten des Natriumcarbonats können als sichergestellt nur die drei innerhalb gewisser Grenzen stabilen Hydrate, die auf $1\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1$, 7 u. $10\text{H}_2\text{O}$ enthalten, und ein instabiles Heptahydrat bezeichnet werden. Bei den meisten der anderen noch beschriebenen Hydrate ist die Ansicht von KETNER (Ztschr. f. physik. Ch. **39**. 642; C. 1902. I. 844) wahrscheinlich, daß sie Gemische zweier Hydrate oder mit Mutterlauge behaftete Hydrate sind. — Das von MOREL (Bull. Soc. franç. Minéral. **12**. 546; C. 1890. I. 575) beschriebene *Hemipentahydrat*, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, ist nach Ansicht des Vf. sehr wahrscheinlich mit dem Monohydrat (Thermonatrit) identisch. (Ztschr. f. anorg. Ch. **73**. 256—58. 30/12. [6,11.] 1911. Wien. I. chem. Univ.-Lab.) BUSCH.

Charles A. Peters, *Die Elektrolyse von Natriumchlorid mit Quecksilberkathode*. (Ztschr. f. anorg. Ch. **74**. 127—51. 27/2. 1912. [20/10. 1911]. — C. 1912. I. 11.) BUSCH.

Charles A. Peters, *Die Reaktionen in einem System von Nickel oder Platin, Quecksilber und Natriumchlorid*. (Ztschr. f. anorg. Ch. **74**. 170—71. 27/2. 1912. [20/10. 1911]. — C. 1912. I. 12.) BUSCH.

C. Leenhardt und **A. Bontaric**, *Kryoskopie in kristallisiertem Natriumthiosulfat, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$* . (Vgl. BOUTARIC, S. 205.) Es wurde die molekulare Gefrier-

punktserniedrigung des Salzes $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ mittels Harnstoff zu $42,6^\circ$ gemessen. Die Berechnung nach VAN'T HOFF'S Formel aus der absoluten Schmelztemp. u. der latenten Schmelzwärme ergab $42,8^\circ$. Als *Schmelzwärme* wurde bei $46,8^\circ$ 47,7 Calorien gefunden. Bei den Bestst. ist besonders darauf zu sehen, daß das Hydrat genau 5 Moleküle H_2O enthält. Man gelangt zu einem solchen wohldefinierten Salz, wenn man das durch unterbrochene Krystallisation gereinigte u. auf Filtrierpapier getrocknete Salz in einer Glocke zusammen mit einem niedrigeren Hydrat als $2\text{H}_2\text{O}$ stehen läßt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 113—14. [15/1.*]) BLOCH.

Barre, *Über einige Calciumdoppelcarbonate*. Bringt man gefälltes CaCO_3 mit einer genügend konz. Na_2CO_3 -Lsg. zusammen, so bildet sich bei 50° sehr langsam, in der Siedehitze rascher das bereits 1896 von DE SCHULTEN dargestellte *Calciumnatriumcarbonat*, $\text{CaCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, in Form orthorhomb. Krystalle, die durch W., in der Kälte sehr langsam, zers. werden. Die Konzentration der Sodalslg. muß bei 19° 19,14%, bei 50° 19,74%, bei 75° 20,32%, bei 98° 21,06% übersteigen. Als untere Grenze der Bildungstemp. kann 16° gelten. In Sodalslg. ist das CaCO_3 noch schwerer l. als in reinem W. — In analoger Weise erhält man das *Calciumkaliumcarbonat*, $\text{CaCO}_3 \cdot \text{K}_2\text{CO}_3$, in feinen, prismatischen Nadeln, die durch W. zers. werden und nur in Ggw. von K_2CO_3 beständig sind, wenn die Lsgg. des letzteren bei 19° 59,25%, bei 50° 60,21%, bei 75° 61,00%, bei 98° 61,78% übersteigen. In K_2CO_3 -Lsgg. ist das CaCO_3 gleichfalls schwerer l. als in reinem W. — SrCO_3 und BaCO_3 lieferten unter den obigen Bedingungen keine Doppelcarbonate. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 279—80. [29/1.*] 431. [12/2.*]) DÜSTERBEHN.

John Albert Newton Friend, *Die Porosität des Eisens und ihre Beziehung zur Passivität und Korrosion*. Die richtige Beobachtung von DUNSTAN und HILL (Journ. Chem. Soc. London 99. 1853; C. 1911. II. 1907), daß *Eisen* durch Alkalien passiv gemacht wird, muß so erklärt werden, daß das Metall in seinen Poren kleine Mengen KOH oder NaOH aufnimmt; denn hierdurch allein wird es verständlich, daß das geputzte passive Metall an W. allmählich Alkali abgibt und hierbei die *Passivität* verliert, die im trocknen Zustande lange bestehen bleibt, durch kleine Mengen einer S. aber sofort aufgehoben wird. Diese Erklärung kann natürlich auf die durch Oxydationsmittel hervorgerufene Passivität nicht angewendet werden, woraus dann folgt, daß es mehrere Arten von Passivität geben muß. Die Unterss. von DUNSTAN u. HILL über die Einw. wss. Elektrolytsgg. auf Eisen sind wertlos, nachdem gezeigt worden ist, welche Bedeutung Temp. und Konzentration (Journ. Chem. Soc. London 99. 1302; C. 1911. II. 645) für die *Korrosion* haben. (Journ. Chem. Soc. London 101. 50—56. Januar. Darlington. The Technical College.)

FRANZ.

A. Hantzsch, *Über rotes und blaues Kobaltohydrat*. Die Resultate werden folgendermaßen zusammengefaßt: Aus Kobaltsalzen erhält man durch Überschuß von Alkali rotes amorphes Hydrat, und aus der blauen Alkalilsg. des letzteren rotes krystallinisches Hydrat, dagegen aus Kobaltsalzlsgg. durch Unterschluß von Alkali blaues amorphes Hydrat, das durch etwas basisches Salz verunreinigt ist. Das rote Hydrat wird schwerer als das blaue in wasserfreies Oxydul verwandelt, reagiert aber leichter als das blaue mit organischen Säurechloriden (Acetyl- und Benzoylchlorid). Daß die großen chemischen u. optischen Unterschiede der beiden Hydrate nur durch die geringe Verunreinigung des blauen Hydrats mit basischem Salz bedingt seien, ist unwahrscheinlich. Nicht ausgeschlossen ist die Annahme von Polymerie; wahrscheinlich ist aber die von Isomerie. Danach würde dem roten und dem blauen Hydrat eine *Chromoisomerie* zugrunde liegen, die vielleicht auf eine verschiedene Bindungsweise des W. zurückgeführt werden könnte, etwa

im Sinne der beiden einfachsten Formeln $\text{Co} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ u. $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{CoO}$, die aber noch im Verhältnis der Polymerie stehen könnten. (Ztschr. f. anorg. Ch. **73**. 304—8. 12/1. 1912. [13/11. 1911.] Chem. Lab. d. Univ. Leipzig.) BLOCH.

A. Hantzsch und Yuji Shibata, *Über Rhodankobaltverbindungen, ein Beitrag zur Ursache des Farbenwechsels der Kobaltsalze*. Die Farbveränderungen von Kobaltsalzlsgg. sind im allgemeinen durch eine Kombination der Auffassungen von DONNAN u. BASSETT (Journ. Chem. Soc. London **81**. 944; C. 1902. II. 682), sowie von JONES u. UHLER (Amer. Chem. Journ. **37**. 129; C. 1907. I. 699) mit Erweiterung beider im Sinne von A. WERNERS Theorie zu erklären.

Kobaltrhodanür (vgl. ROSENHEIM, COHN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **33**. 1111; Ztschr. f. anorg. Ch. **27**. 280; C. 1900. I. 1124; 1901. II. 199). Ist wasserfrei in reinem Amylalkohol unl., wird aber darin ll., wenn es durch geringe Mengen A. zu einem blauen Sirup zerflossen ist. Die purpurfarbigen Krystalle des Alkoholats, $\text{Co}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ (vgl. BOURION, C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 556; C. 1902. I. 852) verwittern an der Luft leicht zum braungelben Salz. Molekulargewichtsbestimmungen in Urethanlsg. bei 49° (kryoskopisch) und in A. bei 78° zeigen, daß es bei niedriger Temp. teilweise dimolekular, jedoch schon weit unter 100° fast monomolekular ist. In Lsgg. in organischen Medien dürften daher Gleichgewichte von mono- und dimolekularem Salz enthalten sein, die sich je nach dem Lösungsmittel und der Temp. verschieben. Das dimolekulare Salz könnte ein Komplexsalz $[\text{Co}(\text{SCN})_4]\text{Co}$ sein; der Nachweis der Existenz eines solchen in alkoh. Lsg. wird durch einen Überführungsvers. gezeigt, bei welchem eine Spaltung in $\text{Co}(\text{SCN})_4$ und Co nachgewiesen wird. — Das Rhodanür absorbiert in Äthyl- u. Amylalkohol bemerkenswerterweise fast gleich; die beiden blauen Lsgg. zeigen im sichtbaren Teil das charakteristische Band des Kobaltions und im Ultraviolett ein ziemlich breites Band mit dem Maximum bei den Schwingungszahlen von 3400 und dem Minimum von 3850; innerhalb der $1/10$ - bis $1/100$ -n. Lsgg. ist das BEERSche Gesetz vollkommen, von da ab nur noch annähernd gültig; die geringe Zunahme der Absorption mit steigender Verdünnung dürfte daher rühren, daß das dimolekulare Rhodanür, $[\text{Co}(\text{SCN})_4]\text{Co}$, mit zunehmender Verdünnung allmählich in monomolekulares Salz oder dessen Alkoholat übergeht; bei höheren Temp. absorbiert das Rhodanür in beiden Alkoholen nur wenig stärker als bei gewöhnlicher Temp. — Nach alledem ist wahrscheinlich der Zerfall und damit die Konzentration des als Komplexsalz, $[\text{Co}(\text{SCN})_4]\text{Co}$, vorhandenen Rhodanürs nur gering.

Blaue Kobaltrhodanatosalze. Als Stütze dafür, daß in den blauen Lsgg. gewisse Mengen des Salzes $[\text{Co}(\text{SCN})_4]\text{Co}$ vorhanden sind, u. daß dieses nicht isolierbare Salz blau sein muß, führen die Vff. an, daß die bekannten NH_4 - u. K-Kobalt-tetrarhodanate, $[\text{Co}(\text{SCN})_4]\text{Me}_3$, blau sind. Auch das blaue *Doppelsalz*, $\text{Co}(\text{SCN})_2 + \text{Hg}(\text{SCN})_2$ (ORLOW, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **37**. 1269; C. 1906. I. 1411), dürfte entgegen der Ansicht von H. u. W. BILTZ (Übungsbeispiele aus der anorganischen Experimentalchemie S. 137) das dem K-Salz analoge Mercurisalz sein. Dieses Salz erhält man auch in Form blauer Nadelchen, wenn man rote, alkoh. Lsgg. von 1 Mol. Kobaltrhodanür und 1 Mol. HgCl_2 eindampft und den Sirup mit W. auslaugt; es ist unl. in k. W. und indifferenten Medien, wird aber von h. W., rascher beim Erwärmen mit Mineralsäure und auch durch Sublimatlsg. zersetzt. — Das aus Amylalkohol oder Aceton umkrystallisierte reine *Kaliumkobalttetrarhodanat* ist auch wasserfrei ll. in Methyl-, Äthyl- und Amylalkohol, l. in wasserhaltigem Ä. zu einer tief blauen Fl. Die Zers. in die Komponenten in wss. Lsg. kann durch einen großen Überschuß von Rhodankalium zurückgedrängt werden, wobei die rote Lsg. über Violett in Blau übergeht. Auch in der von ROSENHEIM und MEYER

(Ztschr. f. anorg. Ch. 49. 28; C. 1906. I. 1607) wegen ihrer blauen Farbe für unzersetzt gehaltenen absol. alkoh. Lsg. dürfte dieses Salz nach der Absorption in seine Komponenten dissoziiert sein; die Absorption ist in dem nicht mehr dissoziierenden Amylalkohol fast identisch mit der in Äthylalkoh. Lsg.; Lsgg. in feuchtem Ä. enthalten dagegen noch überwiegend das ungespaltene Salz. Die spaltende Wrkg. von Alkoholen wird wohl auf der B. von *Alkoholaten des Kobalt- u. Kaliumkobaltrhodanürs*, $\text{Co}(\text{SCN})_2 \cdot (\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH})_2$ etc., bestehen, die unabhängig von der Natur des Alkohols fast gleich absorbieren. Auch in rein wss. Lsgg. ist noch nicht ausschließlich der Zustand des wss. Kobaltrhodanürs erreicht.

Kobaltrhodanür und Mercurichlorid. Hier tritt der Farbenumschlag der blauen alkoh. Lsg. in Rosa schon bei 1 Mol. HgCl_2 ein; die Lsg. charakterisiert sich als ein neuer Typus der rosafarbenen Kobaltverb. ; ihre Absorption wird weder durch Konzentrationsänderungen, noch durch einen Überschuß von HgCl_2 verändert. Das *Doppelsalz* entspricht der empirischen Formel $\text{Co}(\text{SCN})_2 \cdot \text{HgCl}_2$ und wahrscheinlich der *Koordinationsformel* $\left[\text{Co} \begin{matrix} (\text{SCN})_4 \\ (\text{HgCl}_2)_2 \end{matrix} \right] \text{Co}$. Dieses rote Komplexsalz des Typus $[\text{CoX}_6]''$ scheint nur in Alkohollsg. beständig zu sein, und zwar als ein Alkoholat; durch weitere Addition von 1 Mol. HgCl_2 wird es auch in festem Zustand stabil. Beim Eindampfen von 1 Mol. Kobaltrhodanür mit 2 oder mehr Mol. HgCl_2 ist der zurückbleibende Sirup nicht blau, sondern rosa und liefert hellrosafarbene Kryställchen der empirischen Formel $\text{Co}(\text{SCN})_4\text{Hg} + 3\text{HgCl}_2$ und der *Konstitutionsformel* $\left[\text{Co} \begin{matrix} (\text{SCN})_4 \\ (\text{HgCl}_2)_2 \end{matrix} \right] - \text{HgCl}$; dieses Salz entsteht auch aus dem blauen Salz $\text{Co}(\text{SCN})_4\text{Hg}$ durch Erwärmen mit konz. wss. Sublimatlg.

Kobaltchlorür und Mercurichlorid. Auch die blaue alkoh. Lsg. von CoCl_2 wird durch überschüssiges HgCl_2 rot; es bildet sich ein analoges, aber viel unbeständigeres Komplexsalz, etwa von der Formel $\left[\text{Co} \begin{matrix} \text{Cl}_4 \\ (\text{HgCl}_2)_2 \end{matrix} \right] \text{Co}$. — *Kobaltrhodanür* in wss. Lsg. verhält sich abweichend von allen anderen Kobaltsalzen; die Lsg. ist trotz ihrer Rosafarbe im Ultraviolett wesentlich verschieden. Diese optische Anomalie kann dadurch erklärt werden, daß das Rhodan vom Kobalt nur partiell abdissoziiert. Nach der kryoskopischen Molekulargewichtsbest. in W. ist das Salz selbst in stark verd. Lsg. noch nicht völlig in die drei Ionen $\text{Co}'' + 2\text{SCN}'$ dissoziiert und in mäßig verd. Lsg. fast nur in 2 Ionen $[\text{Co}(\text{SCN})]'' + \text{SCN}'$. Es ist in wss. Lsg. überwiegend als Rhodanatopentaquorhodanid, $\left[\text{Co} \begin{matrix} (\text{SCN})_5 \\ (\text{H}_2\text{O})_1 \end{matrix} \right] \text{SCN}$, vorhanden.

Aus einem Formelschema über die wesentlichen Ergebnisse der Verss. geht hervor, daß die ungesättigten Komplexe CoX_4 blau, die gesättigten Komplexe CoX_6 rosa sind. Das gilt noch für viele andere im Original angeführte Kobaltverb. Danach wird die *Farbvertiefung*, die bei *Kobaltsalzen* im gelösten, wie im festen Zustand von Rosa über Violett bis zum Blau führt, in erster Linie durch Übergang von koordinativ gesättigte in koordinativ ungesättigte Verb. hervorgebracht. (Ztschr. f. anorg. Ch. 73. 309–24. 12/1. 1912. [13/11. 1911.] Chem. Lab. Univ. Leipzig.)

BLOCH.

G. Inghilleri und G. Gori, *Über einige komplexe Salze des Chinolins mit Uranylsalzen.* Zur Darst. der im folgenden beschriebenen Verb. diente über die entsprechende Dichromatverb. gereinigtes käufliches Chinolin. Bei der Analyse der neuen Verb. empfahl sich u. a. die DUMASSEsche Methode zur N-Best., ferner bei den Oxalaten die Fällung derselben als Calciumoxalat, da KMnO_4 sich an Chinolin zu addieren scheint; ebenso wurde die Weinsäure in den Verb. als Calciumtartrat bestimmt, wobei Chinolin, analog wie NH_3 , mit CaCl_2 komplexe Salze der Formel $\text{CaCl}_2 \cdot n\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$ zu bilden scheint. Die erhaltenen Salze, mikro-

krystallinische, gelbe Verb., unl. in W., l. in Mineralsäuren, entsprachen sämtlich dem Typus der bisher bekannten komplexen Chinolinsalze, nämlich der Formel $[(C_6H_7N)_2Me_2]R_2$. Dargestellt wurden: a) *Chinolinuranylnitrat*, $[(C_6H_7N)_2UO_2](NO_3)_2$. B. aus 4 g Uranylnitrat in 30 cem W. und 3 cem Chinolin, bezw. aus einer Lsg. von Uranylacetat durch KNO_3 , etwas verd. HNO_3 und Chinolin. In den Mutterlaugen fanden sich noch Kryställchen der Zus. $C_6H_7N, UO_2, NO_3, 5H_2O$, die auch bei längerem Kochen des Uranylechinolinnitrats mit W. entstehen. b) *Chinolinuranylsulfat*, $[(C_6H_7N)_2UO_2]SO_4$. Uranylsulfat, aus dem entsprechenden Acetat durch K_2SO_4 oder leichter aus UO_4 nach FRAIRLEY (Chem. News 33. 237) durch SO_2 bereitet, wird in möglichst wenig W. mit überschüssigem Chinolin versetzt. c) *Chinolinuranylacetat*, $[(C_6H_7N)_2UO_2](C_2H_3O_2)_2$, aus 4 g MERCK'schem Uranylacetat in etwa 40 cem w. W. und 4 cem Chinolin in alkoh. Lsg. Grüne Krystalle, l. in verd. Säuren, A., an der Luft verwitternd unter B. einer gelben M. der Zus. $C_6H_7N, UO_2, (C_2H_3O_2)_2$, die sich auch in den Mutterlaugen findet. Zur Darst. des Doppelsalzes $[(C_6H_7N)_2UO_2] \cdot (C_2H_3O_2)_2 \cdot 2C_2H_3O_2K$ wurde das Uranylkaliacetat aus 4 g MERCK'schem Acetat in etwa 60 cem W. und 2,1 g Kaliacetat und Essigsäure bereitet, wobei es zunächst mit 5 Mol. W. der Formel $UO_2, (CH_3COO)_2, KCH_3COO, 5H_2O$ entsprechend krystallisiert, um beim Einengen seiner wss. Lsg. in das von RAMMELSBURG u. SCHABUS (Mitt. a. d. Ber. d. Berl. Akad. d. Wissensch. 1864. 413) überzugehen, das auch direkt bei der Darst. des Salzes ohne Zusatz von Essigsäure entsteht. Das Chinolinsalz, aus 4 g des Doppelacetats in 40 cem W. und 5 cem Chinolin in A. gewonnen, liefert bei längerem Kochen mit W. Uranylechinolinacetat. Das analog bereitete Uranylnatriumacetat, Tetraeder (vgl. DUFLOS, WERTHEIM u. RAMMELSBURG, Mitt. a. d. Ber. d. Berl. Akad. d. Wissensch. 1864. 412) entsprach der Zus. $UO_2(C_2H_3O_2)_2, CH_3CO_2Na, 2H_2O$, verliert die $2H_2O$ bei 120° oder beim Einengen der wss. Lsg. Das Chinolinsalz, $[(C_6H_7N)_2UO_2](C_2H_3O_2)_2, 2CH_3COONa$, ist dem entsprechenden K-Salz ähnlich, aber unl. in k. Essigsäure. d) *Chinolinuranyloxalat*, $[(C_6H_7N)_2UO_2]C_2O_4$. *Uranyloxalat*, $UO_2, C_2O_4, 3H_2O$ (vgl. EBELMAN, LIEBIG'S Ann. 43. 296), aus 4 g Uranylnitrat in 25 cem W. durch 1,63 g Natriumoxalat, liefert in wss. Lsg. mit alkoh. Chinolinlsg. die Chinolinverb., l. in verd. Mineralsäuren. Das Uranylnatrium-, bezw. -kaliumoxalat, $UO_2(CO_3)_2, Na_2C_2O_4, 3H_2O$ (bisher unbekannt), bezw. $UO_2(CO_3)_2, K_2C_2O_4, 3H_2O$ (vgl. EBELMAN, l. c.), wurden in die entsprechenden Chinolinverb. $[(C_6H_7N)_2UO_2](COO)_2, 2Na_2C_2O_4$, bezw. $(C_6H_7N)_2UO_2, (COO)_2, 2K_2C_2O_4$ übergeführt. e) *Chinolinuranyltartrat*, $[(C_6H_7N)_2UO_2]C_4H_4O_8$, aus Uranyltartrat (vgl. PELEGOT, LIEBIG'S Ann. 56. 231) in W. durch Chinolin in A. (Estr. aus Atti della R. Accad. dei Fisiocritici in Siena 1909. Nr. 6. [1/6.] Siena. Allgem. chem. Univ.-Inst. Sep. v. d. Vff.) ROTH-Cöthen.

G. Inghilleri, *Einwirkung von Anilin auf die Uranylsalze*. II. Mitteilung. (Vgl. vorsteh. Ref.) Aus einer sehr konz. wss. Lsg. von Uranylnitrat und überschüssigem Anilin in A. erhielt Vf. die Verb. $C_6H_5N, UO_2, 6H_2O$, bei 100° nur $2H_2O$ enthaltend; liefert beim Erhitzen mit konz. Essigsäure anscheinend U_2O_5 , wohl ein Gemisch von $U_3O_8 + UO_2$. *Uranylsulfat*, aus 8 g Uranylnitrat in 80 cem W. durch 20 cem H_2SO_4 von 20° Bé. und überschüssiges MERCK'sches Perhydrol bereitet, mit 10 Mol. H_2O krystallisierend, ziemlich veränderlich an der Luft, ergibt mit überschüssigem Anilin in alkoh. Lsg. gelbe Krystalle der Zusammensetzung $[(C_6H_5NH)_2UO_2]SO_4, 3H_2O$, am Licht sich grün färbend, unl. in W., l. in verd. SS. Das in der üblichen Weise aus einer konz. Uranylacetatlsg. mit überschüss. Anilin in alkoh. Lsg. erhaltene Aniluranylacetat besitzt die Formel $[(C_6H_5NH)_2UO_2](CH_3COO)_2$, das Aniluranyloxalat, $[(C_6H_5NH)_2UO_2]C_2O_4, 2H_2O$, bildet gelbe Kryställchen, wie alle diese Verb. (Estr. aus Atti della R. Accad. dei Fisiocritici in Siena 1911. Nr. 3/4. [5/4. 1911.] Allgem. chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

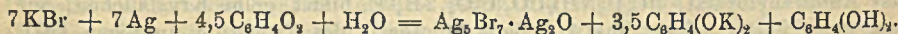
J. Danysz, *Über die β -Strahlen der Familie des Radiums.* (Vgl. folg. Ref.) Im wesentlichen schon früher referiert; vgl. S. 322. Rechnet man zu den vom Vf. aufgefundenen 23 β -Strahlenbündeln die außerdem von v. BAEYER, HAHN und MEITNER (vgl. S. 323) nachgewiesenen, so ergibt sich eine Gesamtzahl von mindestens 29. Die Hypothese, nach der jedes Bündel einem besonderen Element entspräche, ist infolgedessen wenig wahrscheinlich. (Le Radium 9. 1—5. Januar 1912. [18/11. 1911.] Paris. Faculté des Sciences. Lab. CURIE.) BUGGE.

J. Danysz und J. Götz, *Über die β -Strahlen der induzierten Radioaktivität mit langsamer Entwicklung.* (Vgl. vorsteh. Ref.) Die Vff. untersuchten nach der in der vorhergehenden Arbeit angewandten Methode ein im wesentlichen nur Radium D, E und Polonium enthaltendes Präparat. Die hierbei erhaltenen Radio- graphien zeigen zwei β -Strahlenbündel, von denen das eine in seinen Rändern, bezw. Intensitätsmaxima sehr großen Geschwindigkeiten (0,944—0,995 Licht- geschwindigkeit), das andere Geschwindigkeiten von 0,67 u. 0,48 Lichtgeschwin- digkeit entspricht. Die Resultate der vorliegenden Unters. beweisen von neuem und entscheidend die Unrichtigkeit der Hypothese, nach der ein Exponentialgesetz der Absorption charakteristisch für ein Bündel homogener β -Strahlen sein soll. (Le Radium 9. 6. Januar. [12/1.] Paris. Faculté des Sciences. Lab. CURIE.) BUGGE.

N. Pappadà, *Kolloides Silber.* (Vgl. S. 311 u. 312.) Das kolloide Silber ver- hält sich wie ein negatives Kolloid; das Verh. desselben wird durch die spezi- fischen chemischen Eigenschaften (reduzierende Wrkg.) des Silbers kompliziert. In der Reihe der Alkalisalze nimmt die koagulierende Wrkg. mit steigendem At.-Gew. von Li zu Cs zu. Wasserstoffion koaguliert noch stärker als Cs. Die Koagulations- wrkg. einwertiger Kationen wächst also mit zunehmender Diffusionsgeschwindigkeit. Die Füllungskraft steigt mit zunehmender elektrischer Ladung des Kations (drei- wertige koagulieren stärker als zweiwertige und diese stärker als einwertige). Un- dissoziiert gel. organische Verbb. koagulieren Ag nicht. (Ztschr. f. Chem. u. Indu- str. der Kolloide 9. 295—70. Dezember. [16/8.] 1911. Cremona. Chem. Lab. des Techn. Inst.) GROSCHUFF.

N. Pappadà, *Kolloides Gold und Platin.* (I. Mitteilung.) Die kolloiden Gold- u. Platinsgg. verhalten sich hinsichtlich der Koagulation analog wie die kolloiden Ag-Lsgg. (vgl. vorst. Ref.). Die Au- und Pt-Lsgg. sind im allgemeinen viel be- ständiger als die entsprechend dargestellten Ag-Lsgg. (Ztschr. f. Chem. u. Indu- str. der Kolloide 9. 270—75. Dez. [16/8.] 1911. Cremona. Chem. Lab. d. Techn. Inst.) GROSCHUFF.

A. Seyewetz, *Über die Darstellung und Eigenschaften eines Silberoxybromids.* Läßt man auf fein verteiltes Ag, erhalten z. B. durch Einw. von Formol auf eine ammoniakalische AgNO_3 -Lsg., eine 0,5%ige, wss. Benzochinonlsg. in der Kälte in Ggw. eines großen Überschusses von KBr einwirken, bis der Chinongeruch ver- schwunden ist, und erneuert die KBr-haltige Chinonlsg. so oft, bis der Chinon- geruch bestehen bleibt, so gelangt man zu einem amorphen, rötlichbraunen Silber- oxybromid, welches durch zweimaliges Umkrystallisieren aus sd. Ammoniak von 21° in farblosen, durchscheinenden, stark glänzenden Blättchen, welche einen dem Jod ähnlichen metallischen Schimmer zeigen und sich am Licht hellbraun färben, erhalten wird. Zus.: $\text{Ag}_5\text{Br}_7 \cdot \text{Ag}_2\text{O}$. Die B. dieses Oxybromids vollzieht sich im Sinne der Gleichung:



Das Oxybromid ist unl. in W., wl. in k. NH_3 , leichter in sd. NH_3 (zu ca. 1%),

l. in Na-Hyposulfit, unl. in HNO_3 . Wird in der Hitze durch H, ohne zu schm., zu fein verteiltem, metallischem Ag reduziert, während AgBr unter den gleichen Bedingungen bei der Reduktion schm. und kompaktes Ag liefert. Bei Rotglut geht das Oxybromid in AgBr über, durch Chlor wird es bei Dunkelrotglut in AgCl verwandelt. Überschüssiges KJ bildet ein amorphes Prod. von hellerer Farbe und einer dem Oxybromid analogen Zus., in welcher das Br durch J ersetzt ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 355—57. [5/2.*]) DÜSTERBEHN.

A. Guntz und de Greift, *Über das Kupferamalgam*. Wird eine Kupfersulfatlsg. in der Kälte unter Benutzung einer Hg-Kathode elektrolysiert, so entsteht ein Kupferamalgam, welches, durch Pressen mit der Hand vom Hg-Überschuß befreit, bei einem Druck von 5 kg pro qcm der Zus. Hg_3Cu_2 (14% Cu), bei einem solchen von 6250 kg pro qcm der Zus. HgCu (24,10% Cu) entspricht. Unterwirft man dagegen ein durch Erhitzen von Cu mit Hg gewonnenes Prod. dem gleichen Druck, so zeigt dasselbe einen zwischen 45 und 97% schwankenden Kupfergehalt. Erhitzt man das in der Kälte bereitete Amalgam HgCu allmählich auf 135°, so schm. es; wird die erkaltete M. mit der Hand abgepreßt, so hinterbleibt ein festes Amalgam mit 44% Cu, welches bei einem Druck von 6250 kg pro qcm sein gesamtes Hg verliert und nahezu reines Cu zurückläßt. — Es entsteht also in der Kälte ein Amalgam HgCu , gel. in überschüssigem Hg, von dem es durch Druck befreit werden kann, während in der Hitze bei mindestens 135° das Amalgam in seine Komponenten zers. wird, wobei das Cu im Hg gel. bleibt, ohne sich mit ihm zu verbinden. Im Laufe von 2—3 Tagen verwandelt sich diese Lsg. von Cu in Hg in eine solche des Amalgams HgCu in Hg. — Cadmium bildet dagegen 2 nebeneinander in Lsg. beständige Amalgame CdHg_3 und Cd_2Hg_5 . (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 357—58. [5/2.*]) DÜSTERBEHN.

R. G. van Name und Rowland S. Bosworth, *Die Auflösungsgeschwindigkeiten einiger Metalle in Jodlösungen und ihre Beziehung zur Diffusionstheorie*. (Ztschr. f. anorg. Ch. 74. 1—20. 30/1. 1912. [9/9. 1911.] — C. 1911. II. 1315.) BUSCH.

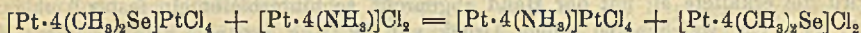
W. G. Mixer, *Die Bildungswärme von Titandioxyd*. (Ztschr. f. anorg. Ch. 74. 122—26. 27/2. 1912. [26/11. 1911.] — C. 1912. I. 556.) BUSCH.

E. Fritzmann, *Über Komplexverbindungen des Platins mit organischen Seleniden*. I. In Anbetracht der bei den Komplexverb. des Pt mit organischen Sulfiden beobachteten interessanten Isomerieerscheinungen (vgl. TSCHUGAJEW, SUBBOTIN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1200; C. 1910. I. 2008 etc.) hat Vf. in vorliegender Arbeit ähnliche Verhältnisse bei den analogen Selenverb. näher verfolgt, und die Isomerieverhältnisse untersucht, welche bei den Derivaten des Methyl-, Propyl-, Isoamyl-, Phenylselenids und des Diäthyltrimethylselenids auftreten, und zwar nur diejenigen Komplexe, welchen die Zus. $\text{Pt}\cdot 2\text{R}_2\text{SeX}_2$ (X meistens = Cl) zukommt.

Zur Darst. der komplexen Pt-Verb. von der Zus. $\text{PtCl}_2\cdot 2\text{SeR}_2$ wurde in der Regel 1 Mol. K_2PtCl_4 in 4%ig. wss. Lsg. bei gewöhnlicher Temp. mit 2 Mol. R_2Se geschüttelt, wobei hauptsächlich das α -Isomere mit etwas β -Verb. verunreinigt resultierte; zur Darst. der β -Modifikation wurde 1 Mol. K_2PtCl_4 in 4%ig. wss. Lsg. mit 4 Mol. R_2Se in verschlossener Flasche bei 70—75° digeriert und die Lsg. im Vakuum über CaCl_2 und Paraffin- oder Gummistückchen verdampft, wobei das β -Isomere u. KCl zurückbleiben. — Zur Best. des Pt wird die Substanz in einem Roséschen Tiegel mit H_2SO_4 befeuchtet, erwärmt, die H_2SO_4 abgeraucht, im H-Strome geglüht, und das Pt gewogen. Zur Best. des Selen wird die Substanz

mit Königswasser gekocht, eingedampft, W. hinzugefügt, überschüssige S. durch etwas Alkali abgestumpft, mit Hydrazinsulfatlg. versetzt, erwärmt, der Nd. von Pt + Se gewogen, dann das Pt, wie beschrieben, bestimmt, und aus der Differenz der Selengehalt gefunden.

Verbb. des Methylselenids, (CH₃)₂Se. Verbindung PtC₄H₁₂Se₂Cl₂ = PtCl₂ · 2(CH₃)₂Se, α-Modifikation; orangerote, sechsstellige Tafeln, aus Chlf., wird bei 158° etwas dunkler, F. 163—163,5°; l. bei 25° in 100 g Lösungsmittel: 10,5 g in Chlf., 2,0 in Aceton, 1,3 in Toluol, 0,4 in Methylalkohol, 0,14 in Ä. — Die β-Verbindung entsteht auch aus der α-Verb. mit 2 Mol. Methylselenid; mikrokristalline, schwefelgelbe M., F. 163—163,5°; fast unl. in organischen Lösungsmitteln. Die beiden Verbb. gehen beim Umkrystallisieren aus Chlf. teilweise wechselseitig ineinander über. — Nimmt man die Darst. der Komplexverb. bei möglichst niedriger Temp. vor und untersucht das Rohprod. unmittelbar nach der Darst., so läßt sich die B. einer γ-Modifikation, [Pt · 4(CH₃)₂Se]PtCl₄, dadurch nachweisen, daß der etwas mißfarbene Nd. mit einer wss. Lsg. des REISETSchen I-Clorides, [Pt · 4(NH₃)Cl₂], nach der Gleichung:

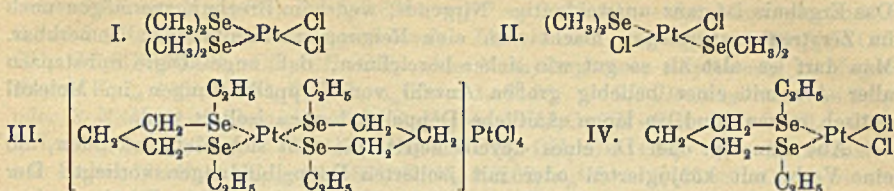


grünes MAGNUSSches Salz gibt; die unbeständige Verb. [Pt · 4(CH₃)₂Se]Cl₂ zerfällt hierbei teilweise in [Pt · 2(CH₃)₂SeCl₂] u. (CH₃)₂Se; die γ-Form ist sehr unbeständig und geht sehr leicht in die beiden anderen über. — Die Verb. PtBr₂ · 2(CH₃)₂Se wurde aus 1 Mol. Kaliumplatinbromür und 2 Mol. Methylselenid erhalten; rote Krystalle, F. 171° (Zers.); bleibt mit überschüssigem Selenid unverändert, existiert also nur in einer Form.

Bei den nachfolgend beschriebenen Verbb. des Äthylselenids, (C₂H₅)₂Se, bestätigt Vf. die Angaben von PETREN (Ztschr. f. anorg. Ch. 20. 62; Ref. nach einer Dissert., Lund 1898); *Verb. PtCl₂ · 2(C₂H₅)₂Se*: das α-Isomere bildet gelbliche bis rote Nadeln, F. 55°; ll. in Ä., A., Bzl., Chlf.; mit AgNO₃ reagiert 1 Atom Cl leichter als das zweite. Das β-Isomere bildet hellgelbe Prismen oder Tafeln, F. 73°; ll. in Chlf., w. A.; fast unl. in Ä.; gibt mit AgNO₃ das Nitrat Pt · 2SeAe₂ · (NO₃)₂. — Von *Verbb. des Propylselenids, (C₃H₇)₂Se*, wurde nur die α-Modifikation der Verb. PtC₁₂H₃₀Se₂Cl₂ erhalten; rote Krystalle, aus Methylalkohol, F. 42,5—43°; ll. in A., Ä., Chlf. etc. — *Verbb. des Isoamylselenids, (C₅H₁₁)₂Se. Verb. PtC₂₀H₄₄Se₂Cl₂ = PtCl₂ · 2(C₅H₁₁)₂Se, α-Modifikation, rötlichgelbe, schuppenartige Tafeln, aus Methylalkohol oder Ä.-A., F. 97—97,5°, ll. in Ä.; β-Modifikation: hellgelbe, undeutlich krystallinische M., F. 115—116°, unl. in Ä., ll. in Chlf., gibt beim Sieden in Chlf. die α-Verb. — *Verbb. des Phenylselenids, (C₆H₅)₂Se. Verb. PtC₂₄H₅₀S₂Cl₂, α-Modifikation: rote Krystalle, F. 180°, ll. in Chlf.; β-Modifikation: heller gefärbt, F. 178—179°; wl. in Chlf.; beide sind unl. in Ä. und A. — *Verbb. des Diäthyltrimethylendiselenids, C₂H₅ · Se · (CH₃)₃ · Se · C₂H₅. Aus 1 Mol. K₂PtCl₄ und 1 Mol. des Selenids entstehen 2 Verbb., eine hellgelbe, in Chlf. l. vom F. 176,5°, die auch aus 1 Mol. K₂PtCl₄ und 2 Mol. Diselenid bei 70° erhalten werden kann, u. eine in Chlf. unl., schmutziggelbe, anscheinend amorphe Verb. vom gleichen F. 176—176,5° und unl. in organischen Lösungsmitteln. Letztere reagiert mit dem REISETSchen Chlorid unter B. von grünem MAGNUSSchen Salz, isomerisiert sich bei ca. 110° in die hellgefärbte Modifikation und stellt wahrscheinlich die γ-Modifikation [Pt(C₂H₅Se · CH₂ · CH₂ · CH₂ · SeC₂H₅)₂]PtCl₄ dar; die hellgelbe Form dagegen entspricht wahrscheinlich der β-Modifikation, PtCl₂C₂H₅ · Se(CH₃)₃ · SeC₂H₅.***

Aus vorstehenden Tatsachen geht hervor, daß die Isomerieverhältnisse bei den selenorganischen Pt-Verbb. von der Zus. PtCl₂ · 2R₂Se vollständige Analogie mit den entsprechenden Schwefelverbb. aufweisen. Unter Zugrundelegung der WERNERSchen Koordinationstheorie sind die α- und β-Modifikationen als cis- und trans-

Konfigurationen aufzufassen entsprechend dem Schema I. (α -, cis-Form) und II. (β -, trans-Form). — Auch das Auftreten eines MAGNUSschen Salzes bei den Selenid-platinkomplexen zeigt die Analogie mit den Sulfidverb. — Den beiden Pt-Verb.



des Diselenids erteilt Vf. nach der WERNERSchen Theorie die Formeln III. u. IV. — Die gegenseitige Umlagerungsfähigkeit der isomeren Formen tritt bei den Selenidkomplexen meistens noch in höherem Maße hervor als bei den Sulfidverb.; in gewissem Zusammenhange mit dieser Labilität steht auch ihre verhältnismäßig sehr große Bildungsgeschwindigkeit aus K_2PtCl_4 und dem Selenid. (Ztschr. f. anorg. Ch. 73. 239—55. 30/12. [12/9.] 1911. St. Petersburg. Chem. Lab. d. Univ.) BUSCH.

Organische Chemie.

Erich Benary, *Organische Chemie*. Bericht über Fortschritte vom 1. März 1911 bis 1. Januar 1912. (Fortschr. der Chemie, Physik u. physik. Chemie 5. 131—54. 1/3.) BLOCH.

K. Auwers, *Spektrochemische Untersuchungen*. In Fortsetzung der früheren Arbeiten von AUWERS und EISENLOHR (Journ. f. prakt. Ch. [2] 84. 37; C. 1911. II. 521) über die Ausgestaltung der Spektrochemie zu einem sicheren Hilfsmittel der Strukturforschung bringt Vf. in den folgenden Arbeiten Untersuchungen über die Wirkung isolierter Doppelbindungen, über das optische Verhalten der Methenkörper und über die Konstitution des Camphens. Die aromatischen und die stickstoffhaltigen Verb. wird weiterhin EISENLOHR untersuchen, während die Trimethylen- und Tetramethylenverb. inzwischen von JIM ÖSTLING (Helsingfors 1911) bearbeitet worden sind.

I. *Über Refraktion und Dispersion von organischen Substanzen mit mehreren isolierten Doppelbindungen*. (Mitbearbeitet von W. Moosbrugger.) *Acyclische Diene* mit isolierten Doppelbindungen, die bisher nur sehr wenig optisch untersucht worden sind, lassen sich aus Allylaceton und aus dem durch Spaltung des Citrals zugänglichen Methylheptenon gewinnen, indem diese zunächst nach der GRIGNARDschen Methode in die schon bekannten Carbinole übergeführt werden. Diese Verb. können durch Wasserabspaltung entweder in acyclische Diene oder in cyclische KW-stoffe mit einer Doppelbindung übergeführt werden. Die untersuchten Körper waren vermutlich nicht einheitlich, da die Wasserabspaltung in zweifacher Weise vor sich gehen kann u. auch für die cyclischen Körper zwei verschiedene Formen möglich sind, doch war dies für die vorliegende Unters. gleichgültig, da es nur auf die gegenseitige Lage der beiden Doppelbindungen ankommt.

Das Hauptinteresse bot die Unters. von *Trienen* mit isolierten Doppelbindungen. Das aus *as*-Diallylaceton u. Diallylessigester erhaltene *Diallyldiäthyläthylen* konnte nicht in einwandfreiem, d. h. unpolymerisiertem Zustande gewonnen werden. Besser gelang es, aus dem Homolinalool das entsprechende acyclische Trien, d. h. *Dimethylnonatrien* oder *Methylallylheptadien* oder ein Gemisch von beiden, zu erhalten. Auch der aus *symm*-Diallylaceton über das Dibutenyläthylcarbinol erhaltliche KW-

stoff, sowie die Triallylester der Tricarballoylsäure und der Citronensäure wurden untersucht.

Die Resultate der Unterss. sind im Original in Tabellen zusammengestellt. Das Ergebnis ist ganz unzweideutig. Nirgends, weder im Brechungsvermögen noch im Zerstreuungsvermögen macht sich eine Neigung zu Exaltationen bemerkbar. Man darf es also als so gut wie sicher bezeichnen, daß ungesättigte Substanzen aller Art mit einer beliebig großen Anzahl von Doppelbindungen im Molekül optisch normal sind, so lange sämtliche Doppelbindungen isoliert sind.

Aus dem Kp. oder D. eines acyclischen Diens läßt sich nicht erkennen, ob eine Verb. mit konjugierten oder mit isolierten Doppelbindungen vorliegt. Der Brechungsindex wird durch eine Konjugation erhöht, doch ist diese Erhöhung zum Teil zu gering. Schärfer ausgeprägt sind die Unterschiede zwischen cyclischen und acyclischen Isomeren. Zwar zeigt sich im Brechungsindex kein bestimmter Unterschied, doch ist die Umwandlung einer acyclischen Substanz in ein cyclisches Isomeres fast stets mit einer erheblichen Zunahme des D. verbunden. Der Kp. sinkt im allgemeinen mit dem Ringschluß. Eine sichere Unterscheidung zwischen acyclischen Verbb. mit und ohne Konjugation und cyclischen Isomeren ist dagegen spektrochemisch fast immer sicher möglich und auch Verunreinigungen eines Präparats durch ein Isomeres aus einer anderen Gruppe lassen sich erkennen. Nur für den Fall, daß ein acyclisches Dien ohne Konjugation gleichzeitig Beimengungen von einem Dien mit konjugierten Doppelbindungen und von einem cyclischen Isomeren enthielte, könnte es zu einer Kompensation der entgegengesetzt wirkenden Einflüsse kommen. Liegt daher diese Möglichkeit vor, so muß das Ergebnis der spektrochemischen Prüfung auf rein chemischem Wege kontrolliert werden.

Experimenteller Teil. Zur Wasserabspaltung aus den Carbinolen ist wegen der Umwandlung der acyclischen in cyclische Verbb. weder Oxalsäure noch andere SS. oder Chlorzink brauchbar. Reine acyclische Diene erhält man entweder durch Behandlung der entsprechenden Bromide mit Pyridin oder durch Erhitzen der Alkohole mit Kaliumbisulfat im Vakuum unter Durchleiten von trockenem Wasserstoff. Die DD. sind auf den luftleeren Raum bezogen.

Allylacetone, $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$. Aus reinem Allylacetessigester mit verd. H_2SO_4 . Kp.₇₄₈ 129°, $D_{16,0}^{15,4}$ 0,8466, $n_D^{15,4} = 1,421$ 26. — *5-Methylhexen-1-ol-5* (*Dimethylbuten-3-ylcarbinol*), $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O} = \text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$. Aus Allylacetone und Magnesiummethyljodid. Kp.₇₅₅ 142—143°, $D_{17,4}^{17,4}$ 0,8376, $n_D^{16,2} = 1,434$ 46. — *5-Methylhexadien-1,4* (oder -1,5), $\text{C}_7\text{H}_{12} = \text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CH}_3)_2$ oder $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{CH}_2$. Aus vorstehender Verb. mit Kaliumbisulfat. Kp.₇₆₉ 92,5°, $D_{16,5}^{16,5}$ 0,7289, $n_D^{17,3} = 1,423$ 76. — *2,6-Dimethylhepten-2-ol-6* (*Dimethylisohexen-3-ylcarbinol*), $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O} = (\text{CH}_3)_2\text{C} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$. Aus Methylheptenon nach der GRIGNARD'schen Methode. Kp.₇₅₃ 183,5°, $D_{16,6}^{16,6}$ 0,8457, $n_D^{17,6} = 1,448$ 92. — *2,6-Dimethylheptadien-2,6* (oder -2,5), *Geraniolen*, $\text{C}_9\text{H}_{16} = (\text{CH}_3)_2\text{C} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{CH}_2$ oder $(\text{CH}_3)_2\text{C} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CH}_3)_2$. Der aus Geraniumsäure durch Abspaltung von CO_2 dargestellte KW-stoff hat ziemlich sicher erstere Konstitution, während das aus vorstehendem Carbinol über das Bromid erhaltene wohl größere Mengen der letzteren Verb. enthält. A. Präparat aus Geraniumsäure: Kp.₇₆₆ 144—145°, $D_{17,4}^{17,4}$ 0,7649, $n_D^{15,1} = 1,443$ 19. B. Präparat aus Dimethylheptenon: Kp.₇₆₅ 144°, $D_{16,1}^{16,1}$ 0,7723, $n_D^{21,5} = 1,445$ 32. — α - und β -*Cyclogeraniolen* (Gemisch von *1,1,3-Trimethylcyclohexen-3* und *1,1,3-Trimethylcyclohexen-2*) (I. u. II.). Aus Geraniolen u. Schwefelsäure. Kp. 138—139°, $D_{14,4}^{14,4}$ 0,8117, $n_D^{14,4} = 1,447$ 31. — *2,6-Dimethylocten-2-ol-6* (*Methyläthylisohexen-3-ylcarbinol*), $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O} = (\text{CH}_3)_2\text{C} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$. Aus Methylheptenon u. Magnesiumäthyljodid. Kp.₁₉ 100—102°, $D_{17,6}^{17,6}$ 0,8562, $n_D^{16,9} = 1,455$ 52. — *Essigsäureester*, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_2$. Aus vorstehendem Carbinol mit Essigsäureanhydrid. Kp.₁₉ 112—117°, $D_{22,7}^{22,7}$ 0,8896,

$n_D^{21,5} = 1,441\ 21$. — *Acyclischer Kohlenwasserstoff*, $C_{10}H_{18}$. Aus dem Dimethyl-octenol über das Bromid. $Kp_{.30} 74^\circ$, $D_{.17,7} 0,7781$, $n_D^{17,0} = 1,449\ 32$. — *Cyclischer Kohlenwasserstoff*, $C_{10}H_{18}$. Aus dem acyclischen KW-stoff durch Schütteln mit Schwefelsäure. $Kp_{.32} 69^\circ$, $D_{.23,6} 0,8294$, $n_D^{23,2} = 1,460\ 13$. — *2,6-Dimethylnonadien-2,8-ol-6 (Methylallylisohehexen-3-ylcarbinol)*, *Homolinalool*, $C_{11}H_{20}O = (CH_3)_2C : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$. Aus Methylheptenol, Allylbromid u. Magnesium. $Kp_{.28} 116^\circ$, $D_{.15,3} 0,8672$, $n_D^{16,0} = 1,464\ 69$. — *2,6-Dimethylnonatrien-2,5,8* oder *2-Methyl-6-allylheptadien-2,6*, $C_{11}H_{18} = (CH_3)_2C : CH \cdot CH_2 \cdot CH : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$ oder $(CH_3)_2C : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C : (CH_2) \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$. Aus Homolinalool mit Kaliumbisulfat. $Kp_{.20} 81-82^\circ$, $D_{.18,3} 0,8162$, $n_D^{17,0} = 1,473\ 88$. Oxydiert und polymerisiert sich leicht. — *symm.-Diallylacetone*, $C_9H_{14}O = CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$. Aus Acetondicarbonsäureester und Allylbromid. $Kp_{.12} 75$ bis 76° , $D_{.16,0} 0,8668$, $n_D^{14,0} = 1,450\ 41$. — *5-Äthylnonadien1,8-ol-5 (Dibuten-3-yl-äthylcarbinol)*, $C_{11}H_{20}O = CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(OH)(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$. Aus *symm.-Diallylacetone* mit Magnesiumäthyljodid. $Kp_{.30} 124^\circ$, $D_{.16,7} 0,8700$, $n_D^{20,7} = 1,462\ 31$. — *5-Äthylnonatrien-1,4,8* oder *4-Buten-3-ylhexadien-1,4*, $C_{11}H_{18} = CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot CH : C(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$ oder $CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot C : (CH \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$. Aus vorstehendem Carbinol mit Kaliumbisulfat. $Kp_{.68} 92-93^\circ$, $Kp_{.41} 74^\circ$, $D_{.12,8} 0,8000$, $n_D^{14,8} = 1,459\ 41$. — *asymm.-Diallylacetone*, $C_9H_{14}O = (CH_2 : CH \cdot CH_2)_2CH \cdot CO \cdot CH_3$. Aus Diallylacetessigester mit starker Kalilauge. $Kp_{.13} 72^\circ$, $Kp_{.76} 174-175^\circ$, $D_{.20,6} 0,8593$, $n_D^{20,0} = 1,446\ 22$. — *Semicarbazone*, $C_{10}H_{17}ON_3 + \frac{1}{2}H_2O$. Weiße Blätter aus PAc. F. (wasserhaltig) $95-96^\circ$, erstarrt dann wieder und schm. bei 108° . — *Diallylmalonsäurediäthylester*, $C_{13}H_{20}O_4 = (CH_2 : CH \cdot CH_2)_2 \cdot C(COOC_2H_5)_2$. $D_{.20}$ schwankt zwischen $0,992$ u. $0,996$, $Kp_{.761} 240-242^\circ$, $n_D^{17,2} = 1,447\ 52$. — *Diallylessigsäure*, $C_8H_{13}O_3 = (CH_2 : CH \cdot CH_2)_2CH \cdot CO_2H$. $Kp_{.14} 125^\circ$, $D_{.20,8} 0,9480$, $n_D^{21,8} = 1,450\ 84$. — *Äthylester*, $C_{10}H_{16}O_2$. $Kp_{.756} 189-191^\circ$, $D_{.18,8} 0,8978$, $n_D^{16,1} = 1,436\ 38$. — *Tricarbaldehydtriäthylester*, $C_{15}H_{20}O_6$. Stark lichtbrechendes, farbloses Öl. $Kp_{.34} 215^\circ$, $D_{.18,4} 1,0953$, $n_D^{15,9} = 1,467\ 47$. — *Citronensäuretriäthylester*, $C_{16}H_{20}O_7$. $Kp_{.12} 207-208^\circ$, $D_{.17,4} 1,1358$, $n_D^{17,4} = 1,471\ 42$.

II. *Über die spektrochemische Unterscheidung hydroaromatischer Verbindungen mit endocyclischer und mit semicyclischer Doppelbindung.* (Mitbearbeitet von Ph. Ellinger.) WALLACH hat bei der Unters. einfach ungesättigter hydroaromatischer KW-stoffe als wichtiges Charakteristikum einer semicyclischen Doppelbindung die Erhöhung der Molrefraktion über den normalen Betrag entdeckt. Es schien daher wünschenswert, den Normalwert für die *spezifische Exaltation* bei Methen-KW-stoffen zu ermitteln u. mit den Exaltationswerten für die verschiedenen Arten konjugierter Systeme zu vergleichen. Die Vff. haben daher das WALLACHsche Beobachtungsmaterial neu berechnet. Die in einer Tabelle zusammengestellten Werte ergeben als Mittelwert für $E \cdot \Sigma_D = +0,43$, mit dem die Einzelwerte recht gut übereinstimmen.

Es lag daher kein Anlaß vor, das Brechungsvermögen weiterer Methen-KW-stoffe zu bestimmen, dagegen war zu prüfen, ob diese Substanzen auch ein erhöhtes Zerstreuungsvermögen besitzen. Zu diesem Zweck haben die Vff. *Methen-, Äthen- u. Isopropencyclohexen* optisch untersucht und parallele Beobachtungsreihen an den isomeren KW-stoffen mit endocyclischer Doppelbindung, nämlich *1-Methyl-, 1-Äthyl- u. 1-Isopropyl-cyclohexen-1*, angestellt. Wie erwartet, zeigte sich, daß die endocyclisch ungesättigten Verbb. nicht nur normale Refraktion, sondern auch normale Dispersion, während die Körper mit semicyclischer Doppelbindung eine deutliche Exaltation im Zerstreuungsvermögen zeigen. Allerdings ist diese nur gering und liegt beinahe innerhalb der Fehlergrenzen, doch kann man bei genügender Vorsicht Alkylcyclohexene und Alkylidencyclohexane mit Sicherheit unterscheiden. In der Literatur sind häufig endocyclisch-ungesättigte Verbb. als

Alkyldencyclohexanderivate beschrieben worden. So ist der von ZELINSKY und GUTT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 2142; C. 1902. II. 279) als *Methyl-3-äthyliden-1-cyclohexan* beschriebene Körper *Methyl-3-äthyl-1-cyclohexen-1*. Reine Methen-KW-stoffe sind bisher nur aus Cyclohexen- oder Cyclohexylidenessigsäuren durch Erhitzen unter sorgfältigem Ausschluß von Wasserstoffionen erhalten worden. Alle in Ggw. von Wasserstoffionen, so aus den Cyclohexanolen mit wasserabspaltenden Mitteln, erhaltenen KW-stoffe mit angeblich semicyclischer Doppelbindung sind verdächtig und bestehen wahrscheinlich, wenigstens zum überwiegenden Teil, aus der endocyclisch-ungesättigten Form. WALLACH hat darauf aufmerksam gemacht, daß die DD. der verschiedenen Stammsubstanzen mit semicyclischer Doppelbindung stets höher sind als die ihrer im Ring methylierten Homologen und bezeichnet diese Tatsache als auffallend u. bemerkenswert. Dem gegenüber weist Vf. darauf hin, daß die D. einfacher cyclischer KW-stoffe, mögen sie gesättigt oder einfach oder mehrfach ungesättigt, hydroaromatisch oder aromatisch sein, in der Regel durch den Eintritt von Alkylen in den Ring herabgemindert wird.

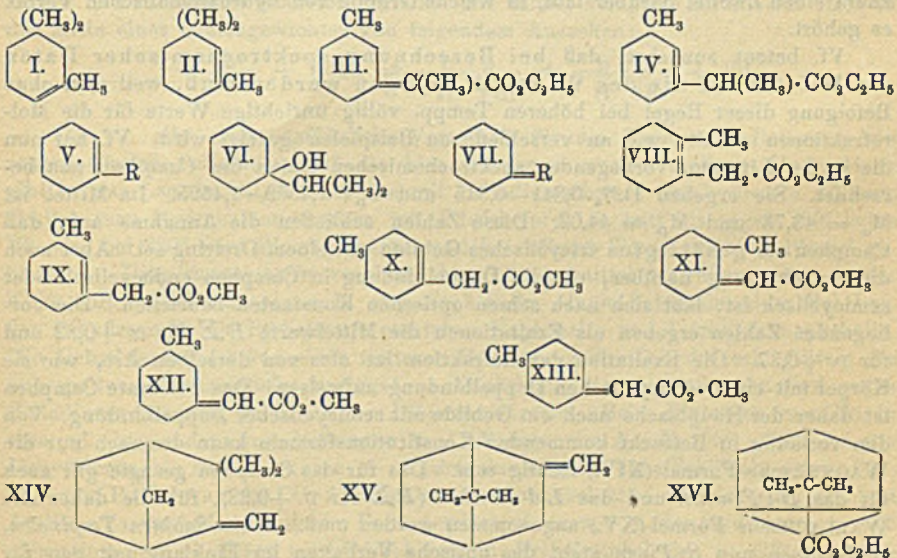
Eingehender haben sich die Vf. mit dem *Cyclohexenyllessigsäuren* und den isomeren *Cyclohexylidenessigsäuren*, sowie mit deren Estern beschäftigt. Es ergab sich, daß die Verbb. mit semicyclischer Doppelbindung von den endocyclisch-ungesättigten Isomeren spektrochemisch scharf unterschieden sind. Letztere sind optisch in jeder Hinsicht normal; erstere dagegen zeigen eine kräftige Exaltation des Brechungsvermögens u. eine noch bemerkenswertere des Zerstreuungsvermögens. Die Kpp. liegen bei den Körpern mit semicyclischer Doppelbindung regelmäßig höher als bei den Isomeren, doch sind die Differenzen verschieden. Auch die DD. der Methenderivate sind im allgemeinen größer als die der endocyclisch-ungesättigten Substanzen; nur die Ester der beiden Stammsäuren, der Cyclohexenyllessigsäure u. der Cyclohexylidenessigsäure zeigen annähernd gleiches D. Am deutlichsten unterscheiden sich beide Verbindungsreihen durch ihre Brechungsindices, die bei den Methenkörpern durchweg erheblich höher sind. Hieraus ergibt sich, daß die von ZELINSKY und GUTT (l. c.) als *1-Methylcyclohexan-3-äthylidencarbonsäureester* (III.) beschriebene Verb. in Wirklichkeit *1-Methyl- Δ^3 -cyclohexenyl-3-propionsäureester* (IV.) oder das Δ^3 -Isomere oder ein Gemisch von beiden war. Die *Suberenessigsäure* von WALLACH enthielt vermutlich beträchtliche Mengen endocyclisch-ungesättigter Substanz.

Experimenteller Teil. *Methyl-1-cyclohexen-1*, C_7H_{12} (V., R = CH_3). Aus *Methyl-1-cyclohexanol-1* mit Oxalsäure. Kp.₇₅₄ 108,9–109,2°, D._{14,5} 0,8145, $n_D^{18,5} = 1,45033$. — *Äthyl-1-cyclohexen-1*, C_8H_{14} (V., R = C_2H_5). Aus *Äthyl-1-cyclohexanol-1* u. Kaliumbisulfat. Kp.₇₆₈ 135–136°, D._{19,1} 0,8238, $n_D^{16,1} = 1,45673$. — *Isopropyl-1-cyclohexen-1*, C_9H_{16} [V., R = $CH(CH_3)_2$]. Aus der Isopropenverb. durch Erwärmen mit verd. H_2SO_4 und A. Kp.₇₇₂ 156,5°, D._{12,0} 0,8320, $n_D^{15,9} = 1,46150$. — *Isopropyl-1-cyclohexanol*, $C_9H_{18}O$ (VI.). Aus Cyclohexanon und Magnesiumisopropylbromid. Farbloses Öl. Kp.₇₅₄ 176,4–176,7°, D._{15,5} 0,9142, $n_D^{15,5} = 1,46419$. Liefert bei der Wasserabspaltung kein konstant siedendes Prod.

Methencyclohexan, C_7H_{12} (VII., R = CH_3). Aus Cyclohexylidenessigsäure durch CO_2 -Abspaltung. Kp.₇₄₉ 104°, D._{14,0} 0,8040, $n_D^{16,4} = 1,45182$, $E\Sigma$ für $\alpha +0,44$, für $D +0,47$, für $\beta - \alpha +7\%$, für $\gamma - \alpha +6\%$. — *Äthencyclohexan*, C_8H_{14} (VII., R = $CH \cdot CH_3$). Aus α -Cyclohexen-1-ylpropionsäure-1 durch langsame Destillation. Kp._{772,5} 133,4–133,6°, D._{20,3} 0,8220, $n_D^{17,3} = 1,46299$. $E\Sigma$ für $\alpha +0,25$, für $D +0,28$, für $\beta - \alpha +8\%$, für $\gamma - \alpha +7\%$. — *Isopropencyclohexan*, C_9H_{16} [VII., R = $C(CH_3)_2$]. Aus α -Cyclohexen-1-ylisobuttersäure durch CO_2 -Abspaltung. Kp.₇₆₂ 163,5–163,7°, D._{15,3} 0,8402, $n_D^{15,8} = 1,47466$. $E\Sigma$ für $\alpha +0,38$, für $D +0,40$, für $\beta - \alpha +8\%$, für $\gamma - \alpha +10\%$.

Cyclohexanol-1-essigsäuremethylester-1. Kp.₁₆ 126,8, D.₂₀ 1,0728. — *Cyclohexen-*

1-yllessigsäuremethylester-1, $C_9H_{14}O_2$ (V., R = $CH_2 \cdot CO_2CH_3$). Aus vorstehendem Ester mit Kaliumbisulfat. Farbloses Öl. $Kp_{.33}$ 104,2°, $D^{16,3}_4$ 1,0031, $n_D^{16,2} = 1,46871$. — *Cyclohexanol-1-essigsäureäthylester-1*. Aus Cyclohexanon, Zink u. Bromessigester. $Kp_{.33}$ 141°, D^{20}_4 1,0361. — *Cyclohexen-1-yllessigsäureäthylester-1*, $C_{10}H_{16}O_2$ (V., R = $CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$). Aus vorstehendem Ester mit Kaliumbisulfat. $Kp_{.12}$ 100°, $D^{14,0}_4$ 0,9839, $n_D^{16,2} = 1,46906$. — *Acetylverb.* des Cyclohexanolelessigsäureäthylesters, $C_{12}H_{20}O_4$. $Kp_{.13}$ 151°, D^{20}_4 1,0580. — α -*Cyclohexanol-1-propionsäuremethylester*, $C_{10}H_{16}O_2$. Aus Cyclohexanon, Brompropionsäureester und Zink. $Kp_{.18}$ 132°, D^{20}_4 1,0537. Liefert mit Kaliumbisulfat α -*Cyclohexen-1-ylpropionsäuremethylester*, $C_{10}H_{16}O_2$ [V., R = $CH(CH_3) \cdot CO_2CH_3$]. $Kp_{.18}$ 108–108,5°, $D^{16,3}_4$ 0,9857, $n_D^{16,3} = 1,46648$. — α -*Cyclohexanol-1-propionsäureäthylester*, $Kp_{.16}$ 127°, D^{20}_4 1,0206. — α -*Cyclohexen-1-ylpropionsäureäthylester*, $C_{11}H_{18}O_2$ [V., R = $CH(CH_3) \cdot CO_2C_2H_5$]. $Kp_{.15}$ 115,7–116,1°, $D^{17,6}_4$ 0,9682, $n_D^{17,5} = 1,46459$. — α -*Cyclohexen-1-ylpropionsäure-1*, $C_9H_{14}O_2$ [V., R = $CH(CH_3) \cdot CO_2H$]. $Kp_{.22}$ 152,7°, $D^{21,0}_4$ 1,0093, $n_D^{20,3} = 1,47526$. — α -*Cyclohexylidenpropionsäure* (α -*Cyclohexanäthencarbonsäure*) [VII., R = $C(CH_3) \cdot CO_2H$]. Aus α -Cyclohexanol-1-propionsäure-1 durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid. Nadeln aus A. und W. F. 79°. Wurde wegen des hohen F. nicht optisch untersucht. — *Methyl-2-cyclohexanol-1-essigsäureäthylester*. Aus Methyl-2-cyclohexanon-1 mit Bromessigester und Zink. $Kp_{.18}$ 131–136. — *Methyl-2-cyclohexen-1-yllessigsäureäthylester-1*, $C_{11}H_{18}O_2$ (VIII.). Aus vorstehendem Ester mit Kaliumbisulfat. $Kp_{.14}$ 121–127°, $D^{17,3}_4$ 0,9481, $n_D^{18,4} = 1,45393$. — *Methyl-2-cyclohexen-1-yllessigsäure-1*, $C_9H_{14}O_2$ (analog VIII.). Aus dem Äthylester. Öl. $Kp_{.38}$ 151°, $D^{15,1}_4$ 1,0283, $n_D^{15,3} = 1,48170$. — *Methyl-3-cyclohexen-1-yllessigsäuremethylester*, $C_{10}H_{16}O_2$ (IX.). $Kp_{.13}$ 101,3°, $D^{17,7}_4$ 0,9676, $n_D^{15,7} = 1,45822$. — *Methyl-3-cyclohexen-1-yllessigsäureäthylester*, $C_{11}H_{18}O_2$ (analog IX.). $Kp_{.12}$ 109,8°, $D^{17,3}_4$ 0,9490, $n_D^{16,3} = 1,45592$. — *Methyl-3-cyclohexen-1-yllessigsäure-1*, $C_9H_{14}O_2$ (analog IX.). $Kp_{.14}$ 138°, $D^{15,3}_4$ 1,0274, $n_D^{16,4} = 1,48239$. — *Methyl-4-cyclohexen-1-yllessigsäuremethylester-1*, $C_{10}H_{16}O_2$ (X.). $Kp_{.12}$ 97,5 bis 97,7°, $D^{17,7}_4$ 0,9608, $n_D^{16,9} = 1,45402$.



Cyclohexylidenessigsäuremethylester (*Cyclohexanmethencarbonsäuremethylester*), $C_9H_{14}O_2$ (VII., R = $CH \cdot CO_2CH_3$). $Kp_{.16,3}$ 98,4–99,4°, $D^{16,1}_4$ 1,0021, $n_D^{16,3} = 1,48377$. $E \Sigma$ für α +0,80, für D +0,86, für $\beta - \alpha$ +32%, für $\gamma - \alpha$ +31%. — *Cyclo-*

hexyldenessigsäureäthylester (Cyclohexanmethencarbonsäureäthylester), $C_{10}H_{16}O_2$ (VII., $R = CH \cdot CO_2C_2H_5$). Kp_{15} 108°, $D_{16,0}$ 0,9825, $n_D^{16,0} = 1,48083$. $E\Sigma$ für $\alpha +0,74$, für $D +0,79$, für $\beta - \alpha +30\%$, für $\gamma - \alpha +32\%$. — Methyl-2-cyclohexyldenessigsäuremethylester-1 (Methyl-2-cyclohexanmethencarbonsäuremethylester-1), $C_{10}H_{16}O_2$ (XI.). Kp_{15} 119,0°, $D_{17,1}$ 0,9744, $n_D^{14,2} = 1,48072$. $E\Sigma$ für $\alpha +0,89$, für $D +0,95$, für $\beta - \alpha +39\%$, für $\gamma - \alpha +39\%$. — Methyl-2-cyclohexyldenessigsäure (Methyl-2-cyclohexanmethencarbonsäure-1), $C_6H_{14}O_2$ (analog XI.). Aus Methyl-2-cyclohexanol-1-essigsäure-1 mit Essigsäureanhydrid. Weiße Nadeln aus verd. A. F. 68°. — Methyl-2-cyclohexyldenessigsäureäthylester-1, $C_{11}H_{18}O_2$ (analog XI.). Kp_{13} 128,2°, $D_{16,1}$ 0,9577, $n_D^{14,8} = 1,47906$. $E\Sigma$ für $\alpha +0,98$, für $D +1,04$, für $\beta - \alpha +40\%$, für $\gamma - \alpha +40\%$. — Methyl-3-cyclohexyldenessigsäure-1, $C_6H_{14}O_2$ (analog XII.). Aus Methylcyclohexanoleessigsäure mit Essigsäureanhydrid. Nadeln aus verd. A. F. 64 bis 76°. — Methyl-3-cyclohexyldenessigsäuremethylester-1, $C_{10}H_{16}O_2$ (XII.). Kp_{14} 118,6°, $D_{17,8}$ 0,9734, $n_D^{15,5} = 1,47926$. $E\Sigma$ für $\alpha +0,86$, für $D +0,92$, für $\beta - \alpha +39\%$, für $\gamma - \alpha +40\%$. — Methyl-3-cyclohexyldenessigsäureäthylester-1, $C_{11}H_{18}O_2$ (analog XII.). Kp_{18} 131,4°, $D_{16,4}$ 0,9560, $n_D^{16,0} = 1,47730$. $E\Sigma$ für $\alpha +0,94$, für $D +1,00$, für $\beta - \alpha +38\%$, für $\gamma - \alpha +41\%$. — Methyl-4-cyclohexyldenessigsäuremethylester-1, $C_{10}H_{16}O_2$ (XIII.). Kp_{15} 113,8°, $D_{17,6}$ 0,9696, $n_D^{16,0} = 1,47583$. $E\Sigma$ für $\alpha +0,84$, für $D +0,89$, für $\beta - \alpha +39\%$, für $\gamma - \alpha +41\%$. — Methyl-4-cyclohexyldenessigsäureäthylester, $C_{11}H_{18}O_2$ (analog XIII.). Kp_{14} 127,5°, $D_{17,1}$ 0,9942, $n_D^{17,0} = 1,47378$. $E\Sigma$ für $\alpha +1,01$, für $D +1,05$, für $\beta - \alpha +42\%$, für $\gamma - \alpha +42\%$.

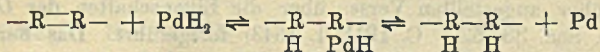
III. Über die Konstitution des Camphens. Infolge der selbst auf dem Terpengebiete ungewöhnlichen Umlagerungsfähigkeit des Camphen- und des Campher-skeletts kann allein aus den chemischen Umwandlungen des Camphens bei dem heutigen Stande unserer Kenntnisse nicht mit Sicherheit auf seine Konstitution geschlossen werden. Umso wertvoller sind daher seine physikalischen Eigenschaften. Vf. weist darauf hin, daß in der Tat das spektrochemische Verhalten des Camphens kaum einen Zweifel darüber läßt, in welche Gruppe von hydroaromatischen Verbb. es gehört.

Vf. betont zunächst, daß bei Berechnung spektrochemischer Daten die D . stets auf die des W . von 4° bezogen werden muß, weil man ohne Befolgung dieser Regel bei höheren Temp. völlig unrichtige Werte für die Molrefraktionen erhält, wie an verschiedenen Beispielen gezeigt wird. Vf. hat nun die in der Literatur vorliegenden spektrochemischen Daten des Camphens neu berechnet. Sie ergeben D_{50} 0,841–0,845 und n_D^{50} 1,4569–1,4595. Im Mittel ist $M_\alpha = 43,73$ und $M_D = 44,02$. Diese Zahlen schließen die Annahme aus, daß Camphen ein gesättigtes tricyclisches Gebilde mit einem Dreiring sei. Aber auch die Entscheidung darüber, ob die Doppelbindung in Camphen endocyclisch oder semicyclisch ist, läßt sich nach seinen optischen Konstanten beurteilen. Die vorliegenden Zahlen ergeben als Exaltationen die Mittelwerte $E\Sigma$ für $\alpha +0,32$ und für $D +0,37$. Die Exaltation der Refraktion ist also von derselben Art, wie sie Körper mit einer semicyclischen Doppelbindung aufweisen. Das bekannte Camphen ist daher der Hauptsache nach ein Gebilde mit semicyclischer Doppelbindung. Von den vorläufig in Betracht kommenden Konstitutionsformeln kann demnach nur die WAGNERSche Formel (XIV.) richtig sein. Das für das Camphen gesagte gilt auch für das *D-l-Fenchon* und das *L-d-Fenchon* ($E\Sigma$ für $D +0,33$), für die daher die WALLACHSche Formel (XV.) angenommen werden muß. Beim *Sabinen Terpinolen*, β -*Terpinen* und β -*Pinen* steht das optische Verhalten im Einklang mit den für sie allgemein angenommenen Formeln. Noch nicht geklärt sind die Verhältnisse beim β -*Phellandren*.

Neu untersucht wurde der Äthylester der Tricyclencarbonsäure (XVI.). Kp 113,5

bis 114°, $D_{20}^{20,6}$, 1,0143, $n_D^{20,3} = 1,47143$. (LIEBIGS Ann. 387. 165—253. 13/2. 1912. [30/11. 1911.] Greifswald. Chem. Inst. d. Univ.)
 POSNER.

Heinrich Wieland, *Über Hydrierung und Dehydrierung*. Die Methode von PAAL (vgl. u. a. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 1406; 40. 2209; C. 1905. I. 1493; 1907. II. 213), nach der man mit Hilfe von kolloidalem Pd Wasserstoff an Doppelbindungen bei gewöhnlicher Temp. anlagern kann, schließt die theoretische Möglichkeit in sich, daß dieser Hydrierungsprozeß reversibel ist. Der Vf. hat die Umkehrung der durch Pd katalysierten Hydrierung bei gewöhnlicher Temp. untersucht. Für die Verss. ist es erforderlich, ein sauerstofffreies Palladiumschwarz darzustellen und während der Rk. jeden Luftzutritt auszuschließen. Außer dem Prod. der Dehydrierung wird, soweit zugänglich, auch der vom Pd aufgenommene Wasserstoff bestimmt. *Hydrochinon* kann man in wss. Lsg. durch Schütteln mit Pd-Schwarz teilweise zu *Chinon* dehydrieren, und zwar läßt sich die an sich geringe Menge des entstehenden Chinons steigern, wenn man, ganz ähnlich wie bei der Hydrierung die Konzentration des Wasserstoffes, so hier die Konzentration des wasserstoffbindenden Stoffes, des Palladiums, steigert. Vollständiger als beim Hydrochinon erfolgt die Dehydrierung beim Hydrazobenzol, Dihydronaphthalin und in geringerem Maße beim Dihydroanthracen. — Im allgemeinen können ungesättigte Verbindungen, die Permanganat entfärben, auch katalytisch durch Pd oder Pt hydriert werden. Für die Wirkung des nascenten Wasserstoffes (Na in Alkohol) gilt bekanntlich eher das Gegenteil. Bei der Verschiedenheit in der Reaktionsweise kann die Aktivierung des Wasserstoffes durch fein verteilte Metalle nicht in der Spaltung der Wasserstoffmoleküle, in der Bildung von nascentem (atomarem) Wasserstoff begründet sein. Man muß annehmen, daß der Palladiumwasserstoff als solcher sich an die Doppelbindung anlagert, und daß das labile Additionsprod. in die Dihydroverb. und Pd zerfällt, das seinerseits wieder H aufnehmen kann. Bei der Dehydrierung wird die analoge Zwischenstufe auftreten, die in Dehydrokörper und Palladiumwasserstoff zerfällt. Die labile, komplexe Metallverb. steht in der Mitte eines Gleichgewichtes von folgendem Aussehen:



Der Vf. gibt eine ausführliche Vorschrift für die *Darst. und Isolierung von sauerstofffreiem Palladium*, auf die hier verwiesen werden muß. — *Hydrochinon* gibt in wss. Lsg. in CO_2 -Atmosphäre mit Palladiumschwarz Chinhydron u. Chinon. Erhitzt man Hydrochinon trocken mit Pd-Schwarz, so tritt bis gegen 200° keine Rk. ein, bei 220° wird W. abgespalten und bei höherer Temp. reichlich Phenol gebildet. — *Dihydronaphthalin* reagiert ohne Lösungsmittel bisweilen schon in der Kälte mit Pd-Schwarz unter B. von Naphthalin. Beim Schütteln einer Bzl.-Lsg. der Dihydroverb. mit Pd-Schwarz entstehen Naphthalin und Tetrahydronaphthalin. Die Dehydrierung ist von einer weiteren Hydrierung der Dihydroverb. mittels des abgespaltenen Wasserstoffes begleitet. — Naphthalin, Bzl. u. Anthracen sind gegen Palladiumwasserstoff resistent. — *Dihydroanthracen*. Beim Eintragen von Na in eine sd. Suspension von Anthracen in A. Nadeln aus A., F. 105°. Gibt bei der Dehydrierung in Bzl. Anthracen. — *Hydrazobenzol* geht beim Schütteln seiner Bzl.-Lsg. mit Pd-Schwarz in CO_2 -Atmosphäre in Azobenzol über. Gleichzeitig entsteht Anilin. Es verlaufen in diesem Falle der Dehydrierungs- u. der Hydrierungsprozeß nebeneinander. — Trägt man Pd-Schwarz in *Methylalkohol* ein, so läßt sich eine Rk. wahrnehmen, die von einer Temperaturerhöhung um 5—10° begleitet ist. Nach einigen Tagen ist Formaldehyd (Trioxymethylen) gebildet. Gleichzeitig läßt sich jetzt Wasserstoff im Pd nachweisen. Trägt man aber in Methylalkohol gleich nach

dem Schwarz Chinon ein, so wird dieses in kurzer Zeit zu Hydrochinon reduziert, während gleichzeitig Aldehyd entsteht. — Das gleiche gilt für den *Äthylalkohol* mit dem Unterschied, daß bei einem wasserstoffarmen Schwarz nach 14-stdg. Schütteln reichliche Mengen Aldehyd und H gebildet sind. — *Propylaldehyd* gibt ebenfalls eine Temperaturerhöhung und B. von Aldehyd und H. — Beim Eintragen des Schwarzes in *Benzylalkohol* tritt gleichfalls Temperaturerhöhung ein; es entsteht Benzaldehyd. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 484—93. 24/2. 10/2. München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wissensch.) SCHMIDT.

John Norman Pring und Dorian Macelfield Fairlie, *Das Methangleichgewicht*. (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 99. 1796; C. 1911. II. 1912.) Bei 1100—2000° verläuft die B. des *Methans* aus C und H unter Drucken von 10—200 Atm. mit gesteigerter Geschwindigkeit, so daß man schnell zu Gleichgewichten kommen kann, die nun auch von beiden Seiten aus erreicht werden können. Die relative Menge des gebildeten Methans wächst mit dem Drucke in Übereinstimmung mit dem Massenwirkungsgesetz. Bei 1 Atm. und 1200° sind 0,24%, bei 1500° 0,07% CH₄ im Gleichgewicht mit Graphit und H; beim Arbeiten mit amorpher Kohle erhält man höhere metastabile Gleichgewichtswerte, die allmählich entsprechend der fortschreitenden Graphitbildung in jene übergehen. Aus den erhaltenen Resultaten geht hervor, daß die Umwandlung der amorphen Kohle mit einer zwischen 1200 und 1600° rasch wachsenden Änderung der freien Energie verbunden sein muß, woraus nach dem KIRCHHOFFSchen Theorem weiter folgt, daß die mittlere spez. Wärme des amorphen Kohlenstoffes bei 0—1200° erheblich größer als die des Graphits sein muß, und daß diese Differenz mit der Temp. zunimmt. Die Menge des entstehenden Äthylens und Acetylens wird durch die Druckerhöhung nicht merklich beeinflußt; andere KW-stoffe wurden nicht beobachtet. (Journ. Chem. Soc. London 101. 91—103. Jan. Manchester. Univ. Elektrochem. Lab.) FRANZ.

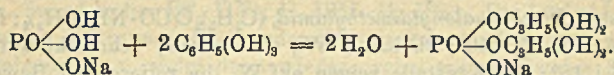
Latham Clarke und Webster Newton Jones, *2,2,3-Trimethylpentan*. Vfl. haben die früher angestellten Verss. über die Eigenschaften der *Octane* (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 520; C. 1911. I. 1543) fortgeführt. Das hergestellte *Trimethylpentan*, (2,2,3)-(CH₃)₃·C·CH(CH₃)CH₂·CH₃, enthält ein quaternäres Kohlenstoffatom. Der Weg der Synthese ist folgender: Aceton → Pinakon → Pinakolin → 2,2,3-Trimethylpentanol-3 → 2,2,3-Trimethyl-3-jodpentan → 2,2-Dimethyl-3-methenpentan → 2,2,3-Trimethylpentan.

Experimenteller Teil. *Aceton* wird nach der etwas geänderten Vorschrift von HOLLEMANN (Rec. trav. chim. Pays-Bas 25. 206; C. 1907. I. 1372) zu *Pinakon* reduziert, aus welchem mittels 5%ig. H₂SO₄ *Pinakolin* erhalten wird. Nach der Methode von BARBIER-GRIGNARD erhält man aus *Pinakolin* 2,2,3-*Trimethylpentanol-3*, C₈H₁₈O = (CH₃)₃·C·C(OH)(CH₃)·CH₂·CH₃, Kp.₇₆₀ 149—152°, farblose Fl., die, in W. unl., mit den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln mischbar ist. Der Geruch erinnert an Campher. — 2,2,3-*Trimethyl-3-jodpentan* wird durch Einw. von Jod auf das Pentanol bei Ggw. von rohem Phosphor erhalten. Durch Hydrolyse erhält man aus dem Jodid das 2,2-*Dimethyl-3-methylpentan*, C₈H₁₈ = (CH₃)₃·C·C·CH₂·CH₃, Kp.₇₆₀ 110,4—110,8°. Farblose Fl., deren Geruch an faule

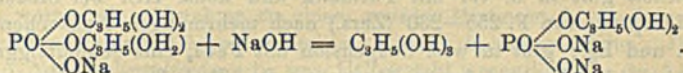
Äpfel erinnert. Ll. in allen organischen Lösungsmitteln, in W. unl. — 2,2,3-*Trimethylpentan*, C₈H₁₈ = (CH₃)₃·CH(CH₃)·CH₂·CH₃. Der gesättigte KW-stoff wird durch Reduktion nach SABATIER u. SENDERENS aus dem ungesättigten KW-stoff erhalten. Farblose, sehr leicht bewegliche und äußerst schwach riechende Fl.,

Kp.₇₆₀ 110,5–110,8°, D.₁₅¹⁵ 0,7219, n_D²⁵ = 1,4164. (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 170–74. Febr. 1912. [2/12. 1911.] Cambridge, Mass. Chem. Lab. of HARVARD UNIV.)
STEINHORST.

V. Paolini, *Über Natriumglycerophosphat „Poulenc“ und über eine freie Glycerophosphorsäure*. Theoretischer Teil: Die Verb. der Glycerophosphorsäure haben in letzter Zeit immer größere Bedeutung im Arzneischatze gewonnen. Zum größten Teile werden sie synthetisch hergestellt. Läßt man z. B. bei 110° Phosphorsäure auf Glycerin einwirken so bildet sich neben der zweibasischen Glycerophosphorsäure, (C₃H₇O₈)PO(OH)₂, auch die einbasische Diglycerinphosphorsäure, PO(OH)(O₂): C₃H₅OH. Die italienische Pharmakopöe hat das Salz der zweibasischen S. aufgenommen. In letzter Zeit wird von der Firma POULENC ein Natriumglycerophosphat in den Handel gebracht, welches durch seine Herst. interessiert. Läßt man auf Mononatriumphosphat Glycerin bei 130–180° einwirken, so findet in quantitativer Ausbeute Esterifizierung statt gemäß der Gleichung:



Das Prod. setzt sich in wss. Lsg. mit NaOH um zu Dinatriumglycerophosphat unter Abscheidung von Glycerin:



TUTIN u. HANN haben über Verss. berichtet mit natürlicher Glycerophosphorsäure, erhalten durch Hydrolyse von Lecithin und mit synthetischer (vgl. Journ. Chem. Soc. London 89. 1749; C. 1907. I. 530). Danach enthält die natürliche S. ein asymm. Kohlenstoffatom gemäß der Formel CH₂OH·CHOH—CH₂OPO(OH)₂.

Bei der Synthese mit den zwei Dichlorhydrinen wurden 2 isomere SS. erhalten, die symmetrische β-Säure (I.) und die asymmetrische α-Säure (II.). Jedoch gelang es ihnen nicht, die beiden SS. rein zu trennen. Bei den Verss. des Vfs. mit der S. aus dem POULENCschen Na-Salz zeigte es sich, daß die S. die reine symmetrische β-Säure ist.

Experimenteller Teil. *Natriumglycerophosphat Poulenc*. Das Salz des Handels erwies sich als genügend rein zur Analyse. Es enthält 5½ H₂O entsprechend der Formel Na₂(C₃H₇O₈)PO₄ + 5½ H₂O. Große, durchsichtige Tafeln, die bei längerem Aufbewahren etwas W. verlieren und dann opak werden. — *Ca-Salz*. B. durch Umsetzung der wss. Lsgg. des Na-Salzes u. Ca-Acetat. Weiße, kleine Nadelchen mit Krystallwasser, welches bei 125° quantitativ entweicht. — *Ba-Salz*. Weiße, amorphe Masse mit Krystallwasser, das bei 115° entweicht. — *Brucinsalz*. Durch Umsetzen des Ba-Salzes mit Brucinsulfat erhalten. Hat 11½ Krystallwasser. Büschelförmig gruppierte Nadeln. Nach dem Trocknen bei 100 bis 105°, F. 158°. Identisch mit dem Brucinsalz der β-Glycerophosphorsäure von TUTIN und HANN. — *β-Glycerophosphorsäure*. B. über das Ag-Salz durch Einleiten von HCl in die äth. Anschwemmung. Nach dem Verdampfen des Ä. wird der Rückstand mit absol. A. ausgezogen. Aus der alkoh. Lsg. verbleibt die S. als dicke, sirupöse Fl., welche nicht krystallisiert. Durch das Brucinsalz identifiziert als β-Glycerophosphorsäure von TUTIN und HANN. (Gazz. chim. ital. 42. I. 57–64. 17/2. Rom. Chem.-pharm. Inst. d. Univ.)
GRIMME.

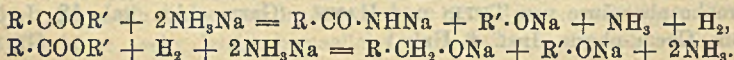
Georg Cohn, *Kurze Mitteilungen*. Chloral (3,3 Tle.) gibt mit *Hydrobenzamid* $C_6H_5CH<(N : CH \cdot C_6H_5)_2$ (3 Tle.) in Chlf. ein *Additionsprod.*; Blättchen, aus Aceton-Chlf., ll. in Aceton, zwl. in Ä., wl. in Chlf., sll. in A.; F. 137—139°. — *Hexamethylentetramin* gibt *Additionsprod.* mit *Nosophen* (= *Tetrajodphenolphthalein*) in A., mit *Erythrosin* (= *Tetrajodresorcinphthalein*) in Chlf. (hochroter Nd.), mit *Dijodthiophen* in h. Methylalkohol: reine Nadeln, F. 179—183°, zers. sich bei ca. 223°; unl. in W.; gibt beim Erhitzen mit verd. Essigsäure das *Dijodthiophen* zurück; hat die Zus. $C_6H_{12}N_4 \cdot C_2H_2J_2S$; Urotropin gibt weiter mit *Dijodsalcylamid* in Chlf. ein *Additionsprod.* (darin swl.) und auch mit *Dijodresorcin* in Chlf.: Nadeln, verpufft bei 122°; spaltet beim Kochen mit verd. HCl Formaldehyd ab. — *Hydrobenzamid* gibt mit *Schwefelkohlenstoff* in 96%ig. A. bei 20—25° ein *Additionsprod.*: F. 135° unter Zers., wobei CS_2 , NH_3 und eine gelbe Schmelze entstehen; es ist in A. viel schwerer l. als Hydrobenzamid und spaltet beim Kochen mit verd. SS. Benzaldehyd, mit KOH neben diesem auch NH_3 ab.

Veronal gibt mit Dimethylsulfat und 33%ig. NaOH neben Diäthylmalonyldimethylharnstoff *Diäthylmalonyldimethylamid*, $(C_2H_5)_2C(CO \cdot NH \cdot CH_3)_2$; farblose Prismen, aus h. Aceton, F. 149°; ll. in sd. W., sd. Aceton; schmeckt bitter; l. in ca. 15 Tln. W. bei 18°; die Krystalle zeigen auf W. die rotierenden Bewegungen, die man auch bei Campherstückchen beobachtet, und die durch Zufügen minimaler Mengen Fett verschwindet; gibt mit 25%ig. HCl bei Siedetemp. Methylamin. — *Gallacetophenon* gibt in h. W. mit Formalin und konz. HCl bei Siedetemp. ein Kondensationsprod. von F. 255—260° (Zers.) nach mehrmaligem Auskochen mit Eg.; swl. in W. und Eg.; gibt in wss. Suspension mit $FeCl_3$ eine schmutziggrüne Färbung, die bald in oliv und braun übergeht; die alkal. Lsg. ist braun und färbt sich an der Luft rasch dunkel; die Lsg. in konz. H_2SO_4 ist gelb; wird durch $NaNO_2$ braun; gibt mit Diazobenzolsulfosäure einen braunen Farbstoff, reagiert mit Phenylhydrazin und ist wahrscheinlich *Methylenbisgallacetophenon*, $CH_3CO \cdot C_6H(OH)_3 \cdot CH_2 \cdot C_6H(OH)_3 \cdot CO \cdot CH_3$.

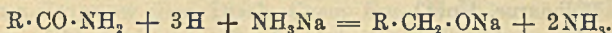
Cineol gibt mit *1,5-Dioxynaphthalin* eine in gelben Nadeln krystallisierende Doppelverb., die durch Alkali leicht in ihre Bestandteile gespalten wird, und mit *Cumarsäure* ein Salz. — *Jodphenacetin*, $C_6H_5(NHCOCH_3)^1(J)^2(OC_2H_5)^4$ (vgl. REVERDIN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 29. 2596; C. 97. I. 37) erhält man leicht durch Einw. von Monochlorjod in konz. HCl auf Phenacetin bei gelindem Erwärmen; weiße Blättchen, aus A., F. 146°. — *Jodmethylenblau*, B. aus Methylenblau und Chlorjodlsg. im Überschuß; unl. in W., swl. in A. mit grüner Farbe, spurenweise in verd. HCl mit blauer Farbe, olivgrün in konz. H_2SO_4 ; gibt beim Erhitzen sehr viel J ab. Ist vielleicht identisch mit dem Jodmethylenblaujodhydrat von GNEHM, WALDER (Journ. f. prakt. Ch. [2] 76. 418; C. 1908. I. 529). — *Jodtheobromin*, B. aus Theobromin und überschüssiger Chlorjodlsg.; gelbliches Pulver, gibt beim Erwärmen J ab, ll. in verd. NaOH. — Ein gutes Krystallisationsmittel für *Indigo* ist Diphenylamin. Schichtet man bei der Darst. von Indigo aus Nitrobenzaldehyd, Aceton und NaOH unter die verd. Acetonlsg. des Aldehyds 20%ig. NaOH, so scheidet sich der Farbstoff in Krystallblättchen und Nadeln ab. (Pharm. Zentralhalle 53. 27—34. 11/1.)

BUSCH.

E. Chablay, *Über die Reduktion der Amide und Ester der Fettreihe durch die Metallammoniumverbindungen*. (Vgl. S. 16.) Bei der Einw. von Na- oder K-Ammonium auf die aliphatischen Ester, mit Ausnahme der Essigsäureester, entsteht ein Gemisch des korrespondierenden Amids und des der angewandten S. entsprechenden Alkohols im Sinne der Gleichungen:



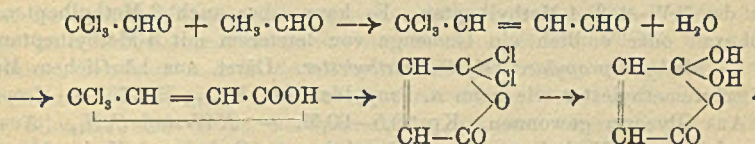
Die Rk. vollzieht sich bei -50° sehr rasch; eine Entw. von H tritt in Übereinstimmung mit der obigen Reaktionsgleichung nicht auf. — Die Amide reagieren ihrerseits bei -50° ebenfalls mit dem Na- und K-Ammonium. Zunächst bildet sich das Mononatriumamid: $3R \cdot CO \cdot NH_2 + 3NH_3Na = 3R \cdot CO \cdot NHNa + 3NH_3 + 3H$, worauf der freigewordene H ein neues Mol. Amid zum Alkohol reduziert, welcher durch das Na-Ammonium in sein Na-Derivat verwandelt wird:



Eine Entw. von H tritt auch hier nicht auf. — Die *Essigester* werden durch die Alkali ammoniumverbb. nur in geringem Maße in der obigen Weise reduziert; in der Hauptsache liefern sie Acetessigester. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 364—66. [5/2.*]) DÜSTERBEHN.

James Irvine Orme Masson, *Die Löslichkeit von Elektrolyten in wässrigen Lösungen*. Teil II. *Die Löslichkeit der Oxalsäure in anderen Säuren*. Teil I.: Journ. Chem. Soc. London 99. 1132; C. 1911. II. 583.) Die Löslichkeit von *Oxalsäuredihydrat* bei 30° in wss. HNO_3 oder HCl wachsender Konzentration nimmt bis zu einem Minimum ab u. steigt dann wieder, wobei man U-förmige Kurven erhält, die Teile von Kegelschnitten bilden. Bei den Lsgg. in HNO_3 steigt die Löslichkeit bis zu einer Konzentration der wss. HNO_3 , die ungefähr derjenigen der konstant sd. S. entspricht, bei welcher das feste Dihydrat in die wasserfreie Form übergeht, worauf eine Abnahme zu einem zweiten Minimum folgt. Das Gesetz der konstanten molekularen Lösungsvolumina gilt auch in diesen Fällen. Die Löslichkeit der β -Naphthalinsulfosäure in wss. HCl weicht wesentlich von der Löslichkeitskurve der Oxalsäure ab und nähert sich den früher beschriebenen Säure-Salz-Systemen. (Journ. Chem. Soc. London 101. 103—8. Jan. Edinburgh. Univ.) FRANZ.

B. Glaßmann, *Theoretische Betrachtungen über das Isomerieproblem der Fumarsäure und Maleinsäure*. (III. Mitteilung.) (II. Mitteilung: Pharm. Zentralhalle 52. 685; C. 1911. II. 601.) Vom Standpunkt der früheren Mitteilungen gibt der Vf. einige weitere theoretische Bemerkungen zu dem Isomerieproblem der *Fumarsäure* u. *Maleinsäure*. Beide SS. sind ableitbar von den hypothetischen r-Trioxycarbonensäuren und von den Hexahydroorthosäuren. Die SS. können nur in den isomeren Dioxyacetonformen auftreten und nicht, wie zuerst angenommen, noch in einer Dicarboxylform. Die S. $HOOC-CH=CH-COOH$ ist aus der hypothetischen Orthoform nicht ableitbar, weil sich die (OH)-Gruppen an den zwei C-Atomen in der reaktiven γ -Stellung befinden. Die in den früheren Abhandlungen auf Grund theoretischer Überlegungen aufgestellten Konstitutionsformeln hat Vf. einer Revision unterzogen und für Itaconsäure, Mesaconsäure und die isomeren Äpfelsäuren neue Strukturformeln aufgestellt. Auf Grund der theoretischen Überlegungen will Vf. die Maleinsäure synthetisieren, und zwar in folgendem Sinne:



(Pharm. Zentralhalle 52. 1226—30. 16/11. [Aug.] 1911. Odessa.) STEINHORST.

Stella Deakin und Albert Cherbury David Rivett, *Die Leitfähigkeit und Dissoziation der Diacetylweinsäure*. Die Hydratation des *Diacetylweinsäureanhydrids* verläuft mit so großer Geschwindigkeit, daß deren Messung nach dem früher (Journ.

Chem. Soc. London 97. 1677; C. 1910. II. 1035) beschriebenen Verf. nicht möglich war. Es war daher zu erwarten, daß die *Diacetylweinsäure* eine hohe erste Dissoziationskonstante hat, die denn auch aus Leitfähigkeitsmessungen zu $K_1 = 2,5 \times 10^{-2}$ gefunden wurde. Die Konstante der zweiten Dissoziation, die schon in konzentrierteren Lsgg. merklich auftritt, ergab sich unter gewissen vereinfachenden Voraussetzungen zu $K_2 = \text{ca. } 0,11 \times 10^{-3}$. (Journ. Chem. Soc. London 101. 127 bis 131. Januar. Melbourne. Univ.)

FRANZ.

Julius Tafel, *Eine Anomalie bei der Acetessigesterreduktion*. Die elektrolytische Reduktion der substituierten Acetessigester zeigt einen anomalen Verlauf. Die entstehenden KW-stoffe haben nicht die nach der Theorie zu erwartende Konstitution. Aus *Äthylacetessigester* entsteht statt des erwartenden 3-Methylpentans das n. *Hexan*. Der von TAFEL und JÜRGENS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 2555; C. 1909. II. 510) aus Propylacetessigester erhaltene KW-stoff ist nicht das 3-Methylhexan, sondern das n. *Heptan*, der aus Butylacetessigester dargestellte KW-stoff das n. *Octan*, nicht das 3-Methylheptan. Wie der Vf. an der Hand einer Tabelle (s. Original) zeigt, nimmt auch die Reduktion der übrigen, bisher untersuchten substituierten Acetessigester (s. u. und TAFEL, JÜRGENS, l. c.) einen anomalen Verlauf.

Mit Franz Andre. Die Reduktion des *Isobutylacetessigesters* wird nach dem von TAFEL u. JÜRGENS angegebenen Verf. an einem käuflichen und einem sorgfältig gereinigten Präparat wiederholt. Zweckmäßig wird an Stelle der bisher benutzten Bleikathode eine Cadmiumkathode angewandt. Der erhaltene KW-stoff siedet zwischen 116,5° und 118,3° bei 754 mm Druck, übereinstimmend mit den Angaben von TAFEL u. JÜRGENS. Schüttelt man den KW-stoff mit 99,6%ig. H_2SO_4 , so entstehen nicht unbedeutliche Mengen höher sd. KW-stoffe. Die gleiche Erscheinung zeigt der zuvor mit hochprozentiger H_2SO_4 behandelte KW-stoff nach längerem Stehen. In dem KW-stoff aus Isobutylacetessigester liegt nicht, wie TAFEL u. JÜRGENS annahmen, das 2,4-Dimethylhexan, sondern das 2-Methylheptan oder vielleicht das 3-Methylheptan vor. — *Butylalkohol*. Durch elektrolytische Reduktion von Methyläthylketon in wss. Na-Acetatlg. an Bleikathoden bei 30–35°; Stromstärke 50 Amp. bei 200 qem. Kathodenfläche; Anodenflüssigkeit: Na_2SO_4 -Lsg. Kp. 97,5–98,2°. *Sekundäres Butyljodid*. Kp. 74,8 119–120°. — Der aus dem Jodid mittels Acetessigester nach LOQUIN gewonnene und sorgfältig gereinigte sekundäre Butylacetessigester (Kp. 14,5–15 102,5–104,1°) gibt bei der Reduktion an Bleikathoden einen KW-stoff C_8H_{18} ; Kp. 74,8 117,8–118,2°. In ihm liegt das 3-Methylheptan oder vielleicht ein Gemenge von 4-Methylheptan mit 3-Äthylhexan vor. — *Methylpropylacetessigsäuremethylester*. Aus Methylacetessigsäuremethylester (Kp. 11 63,8–64°) in wasserfreier, methylalkoh. Lsg. mittels Na und Propyljodid. Kp. 11 80–84°. — *KW-stoff* C_8H_{18} . Bei der elektrolytischen Reduktion des eben beschriebenen Methylesters an Cadmiumkathoden. Kp. 76,2 116,1–118,2°; riecht ligroinartig. Vermutlich ist der KW-stoff 4-Methylheptan. Es kann aber auch 3-Methylheptan oder 3-Äthylhexan oder endlich ein Gemenge von letzterem mit 4-Methylheptan vorliegen. — *Methylisopropylacetessigsäuremethylester*. Darst. aus käuflichem Methylacetessigsäuremethylester wie beim n. Propylderivat. Kp. 11,5 73–76°. — *Isopropyljodid*. Aus Glycerin gewonnen. Kp. 89,5–90,5°. — *KW-stoff* C_8H_{18} . Aus dem eben beschriebenen Methylester durch Reduktion an Cadmium. Kp. 76,8 110–118°; riecht ligroinartig. Es kann das 2,3-Dimethylhexan oder das 3,4-Dimethylhexan oder das 2-Methyl-3-äthylpentan oder ein Gemisch vorliegen. Letzteres ist wahrscheinlich.

Isopropylacetessigester. Aus Acetessigester in absol. A. mittels Na und Isopropyljodid unter Druck auf dem Wasserbade. Kp. 93–94,5°. — *KW-stoff* C_7H_{16} .

Bei der Reduktion des Esters an Cadmium. Kp.₇₄₇ 91—92,6°. Ist entweder nicht vollkommen reines 2-Methylhexan oder aber 3-Methylhexan. — Der nach LOQUIN dargestellte Äthylacetessigester (Kp.₁₄ 84°) gibt bei der Reduktion an Blei oder Cadmium Normalhexan; Kp.₇₄₃ 68,2—69,1°; ist beständig gegen k. KMnO₄-Lsg. — Das 3-Methylpentan (Kp. 63,5—65,5°), welches durch elektrolytische Reduktion des Methyl-sek.-butylketons (Kp.₇₅₅ 117—118°) erhalten wird, wird entgegen der Angabe von ŻELINSKI u. ŻELIKOW (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 2866; C. 1901. I. 985) von k. KMnO₄-Lsg. nicht oxydiert. — In der Arbeit von TAFEL u. JÜRGENS sind jetzt zu bezeichnen: das 3-Methyl-3-äthylpentan als 3-Äthylhexan, das 2-Benzylbutan als KW-stoff C₁₁H₁₆ aus Benzylacetessigester u. das 2-Methyl-2-benzylbutan als KW-stoff C₁₂H₁₈ aus Methylbenzylacetessigester. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 437—52. 24/2. [18/1.] Würzburg. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

M. Siegfried, *Über Lysinplatinchlorid*. Unter Hinweis auf seine früheren Arbeiten (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 24. 429; Ztschr. f. physiol. Ch. 43. 363; C. 91. I. 588; 1905. I. 514) stellt Vf. die Angabe von ACKERMANN (Ztschr. f. physiol. Ch. 56. 314; C. 1908. II. 768), nach der sich die Platinsalze des aktiven u. inaktiven Lysins gar nicht voneinander unterscheiden, richtig. — Neu angestellte Verss. zeigten, daß das Salz des aktiven Lysins beim Auskrystallisieren aus A. etwas feinere und dunklere Nadeln bildet und nach dem Trocknen über H₂SO₄ bis zum konstanten Gewicht die Zus. C₆H₄O₂N₂·PtCl₆H₂ + C₂H₅OH zeigt, während das Salz des inaktiven Lysins dickere und hellere Prismen darstellt und nach dem Trocknen über H₂SO₄ die Zus. C₆H₄O₂N₂·PtCl₆H₂ ohne Krystallalkohol hat. (Ztschr. f. physiol. Ch. 76. 234—37. 10/1. 1912. [18/11. 1911.] Leipzig. Chem. Abt. des physiol. Inst. der Univ.) BUSCH.

Emil Fischer und Karl Zach, *Über neue Anhydride der Glucose und Glucoside*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 132; C. 1911. I. 476.) Die Vff. haben nun die *Emv. von Baryhydrat auf Triacetylmethylglucosidbromhydrin* untersucht u. erhielten an Stelle des erwarteten Methylglucosids einen Körper von der Formel C₇H₁₂O₆, der 1 Mol. H₂O weniger als das Glucosid enthält, u. der deshalb vorläufig *Anhydro-methylglucosid* genannt wird. Er bildet ein krystallinisches Hydrat u. wird durch Emulsin nicht in Zucker verwandelt. Dagegen läßt er sich leicht durch warme verd. SS. hydrolysieren. Hierbei entsteht ein krystallisierender Stoff C₆H₁₀O₆, der nach seiner Bildungsweise als intramolekulares Anhydrid der Glucose zu betrachten ist u. deshalb einstweilen als *Anhydroglucose* bezeichnet wird. Er zeigt die größte Ähnlichkeit mit den Hexosen, unterscheidet sich aber von ihnen durch das Verhalten gegen fuchsinschweflige S., die er ähnlich den gewöhnlichen Aldehyden, allerdings viel langsamer, färbt. Er gibt in der Kälte ein Phenylhydrizon, in der Wärme ein Osazon, das sich von Phenylglucosazon wieder durch den Mindergehalt von 1 Mol. Wasser unterscheidet. Daraus darf man den Schluß ziehen, daß der Körper die reaktionsfähige Atomgruppe der Aldo-hexosen enthält. — Die Anhydroglucose ist sicherlich verschieden von den Prodd., die man bisher als Anhydride der Glucose bezeichnete, z. B. dem Glucosan, Lävoglucosan usw., u. sie stellt wohl einen bisher *unbekannten Typus von Zuckerderivaten* dar. Die Beständigkeit und glatte Bildungsweise dieses Glucosederivats und der entsprechenden Glucoside machen es wahrscheinlich, daß sie auch in der Natur gebildet werden, und es empfiehlt sich, künftig bei der Unters. von natürlichen Glucosiden, die durch Emulsin nicht spaltbar sind, an die Anwesenheit dieser Anhydride zu denken. — Acetodibromglucose läßt sich wie mit Methylalkohol auch durch Menthol in das entsprechende *Triacetylmentholglucosidbromhydrin* verwandeln, u. dieses wird durch Alkalien in Anhydromentholglucosid übergeführt. — Ferner gibt die Acetodibrom-

glucose in feuchter Acetonlsg. mit Silbercarbonat ein Produkt $C_{12}H_{17}O_8Br$, das der Tetraacetylglucose verglichen werden kann. Es ist wohl das Bromhydrin der Triacetylglucose.

Zur *Struktur der Glucose*. Die Mehrzahl der Beobachtungen spricht zurzeit dafür, daß nur 2 Formen des Traubenzuckers bestehen, die sich in wss. Lsg. gegenseitig ineinander verwandeln und deshalb schließlich im Gleichgewicht befinden. Seitdem E. F. ARMSTRONG gezeigt hat, daß diese beiden Formen sehr wahrscheinlich zuerst aus den beiden stereoisomeren Methylglucosiden durch Enzyme entstehen, ist auch E. FISCHER der Ansicht, daß die Formel von TOLLENS (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 26. 2406; C. 93. I. 73) der alten Aldehydformel vorzuziehen ist.

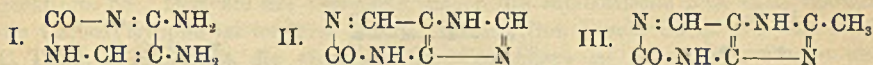
Anhydromethylglucosid, $C_6H_{12}O_5 = C_6H_9O_5 \cdot CH_3$; aus Triacetylmethylglucosidbromhydrin, gel. in h. W. + A., mit $Ba(OH)_2$ auf dem Wasserbad; farbloser, dicker, etwas hygroskopischer Sirup; geht unter 0,2–0,3 cem Druck bei Badtemp. 160 bis 165° über; schmeckt bitter; sl. in W., ll. in A., zwl. in Essigester; $[\alpha]_D^{23}$ in wss. Lsg. (D. 1,024) = $-136,95^\circ$; bildet ein krystallinisches Hydrat, das unter 12 mm Druck bei 100° über P_2O_5 wieder in Anhydromethylglucosid übergeht. Dieses bildet mit der 7-fachen Menge 4,5%ig. H_2SO_4 bei 100° *Anhydroglucose*, $C_6H_{10}O_5$; Nadeln; schmeckt süßlich mit schwachem Anklang an bitter; F. 118° (korr.), zers. sich darüber; sl. in W., ll. in absol. A., zwl. in Essigester; gibt mit h. Alkalien eine gelbe, später tief dunkle Farbe, ebenso mit 5%ig. HCl auf dem Wasserbad. — Phenylhydrazon, $C_{12}H_{16}O_2N_2$; weiße Blättchen mit einem Stich ins Gelbliche; färbt sich über 150° gelb und schm. bei 157–158° (korr.); ll. in h., wl. in k. W. (Anwendung zur Erkennung und Abscheidung der Anhydroglucose!); ll. in A. und Essigester, wl. in Ä. u. Bzl. — Phenylsazon, $C_{13}H_{20}O_3N_4$; feine, biegsame Nadelchen (aus 40%ig. A.); färbt sich beim Erhitzen dunkler und schm. unscharf gegen 180° (korr.) zu einer dunkelroten Fl., die sich bei weiterem Erhitzen zers.; ll. in absol. A., Essigester, wl. in h. Bzl. und Ä.

Triacetylmethyl-d-glucosidbromhydrin, $C_{22}H_{38}O_8Br$; aus Acetodibromglucose, Silbercarbonat, Menthol und Ä.; ll. Nadeln (aus absol. A.); F. 140° (korr.); unl. in W.; $[\alpha]_D^{20}$ in Chlf. (D.³⁰ 1,454) = $-49,62^\circ$. — *Triacetylbenzylglucosidbromhydrin*, $C_{18}H_{28}O_8Br$; aus Acetodibromglucose und Benzylalkohol mit Silbercarbonat u. Ä.; Nadeln (aus A.); F. 141° (korr.); $[\alpha]_D^{20}$ in Chlf. (D. 1,464) = $-46,76^\circ$. — *Anhydromentholglucosid*, $C_{16}H_{28}O_6 = C_6H_9O_5 \cdot C_{10}H_{19}$; aus Triacetylmethylglucosidbromhydrin in A. und festem NaOH; ll. Nadeln (aus Essigester und PAe.); F. 113° (korr.); l. sich beim Kochen mit W. in merkbarer Menge; wird von wss. NaOH auch in der Wärme nicht mehr gelöst als von W.; $[\alpha]_D^{25}$ in A. (D. 0,806) = $-96,73^\circ$. — *Triacetylglucosebromhydrin*, $C_{12}H_{17}O_8Br = C_6H_9O_5Br(C_3H_5O)_3$; aus Acetodibromglucose, wasserhaltigem Aceton und Silbercarbonat; stern- oder fächerförmig vereinigte Nadeln (aus h. Ä.); F. 119° (korr.); ll. in Essigester, k. A. und Chlf.; zll. in h. W., swl. in Lg.; $[\alpha]_D^{20}$ in Aceton (D. 0,827) = $+23,33^\circ$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 456–65. 24/2. [9/2.] Chem. Inst. Univ. Berlin.)

BLOCH.

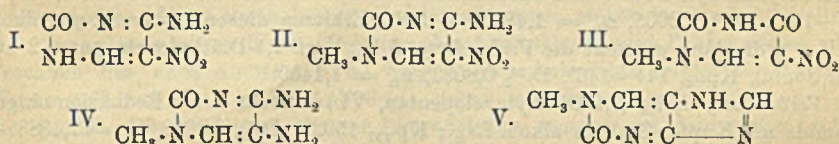
Carl O. Johns, *Untersuchungen über Purine*. Teil IV. Über 2-Oxypurin und 2-Oxy-8-methylpurin. (Forts. von Journ. of Biol. Chem. 9. 161; C. 1911. I. 1546.) Durch Erhitzen von 2-Oxy-5,6-diaminopyrimidin (I.; Amer. Chem. Journ. 45. 82; C. 1911. I. 721) mit 85%ig. Ameisensäure erhält man *Monoformyl-2-oxy-5,6-diaminopyrimidin*, $C_5H_8O_2N_4$, Krystallpulver aus W., wl. in k. W., fast unl. in A. Das K-Salz dieser Verb., welches aus seiner wss. Lsg. durch A. als weißes Pulver niedergeschlagen wird, gibt beim Erhitzen auf 150–160° 2-Oxypurin (II.), Prismen aus W., die 1 Mol. H_2O enthalten; identisch mit der von TAFEL u. ACH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 1170; C. 1901. I. 1285) aus Guanin dargestellten Verb. — Chlorhydrat, $C_5H_8ON_4 \cdot 2HCl$, Prismen. — Nitrat, $C_5H_8ON_4 \cdot 2HNO_3$, Prismen. — Pikrat,

$C_6H_4ON_4 \cdot C_6H_3O_7N_3$, Prismen, die sich bei 210° braun färben und bei 245° unter Aufschäumen zers., wl. in k. W., ll. in h. W. — Durch Erhitzen von 2-Oxy-5,6-diaminopyrimidin mit Essigsäureanhydrid erhält man hauptsächlich *Monoacetyl-2-oxy-5,6-diaminopyrimidin*, Prismen aus h. W. Das K-Salz dieser Verb., welches aus wss. Lsg. durch A. u. Ä. als dickes Öl niedergeschlagen wird, gibt beim Erhitzen auf 240° *2-Oxy-8-methylpurin* (III), Prismen, die sich bei 285° braun färben und



bei 310° zers., l. in ca. 40 Tln. sd. W., wl. in A. — Nitrat, $C_6H_6ON_4 \cdot HNO_3$, Krystalle, die sich bei ca. 170° bräunen und bei 205° zers. — Pikrat, $C_6H_6ON_4 \cdot C_6H_3O_7N_3$, Prismen, die sich bei ca. 210° dunkel färben und bei 250° zers., zl. in h. Wasser. (Journ. of Biol. Chem. 11. 67—72. Februar. New Haven, Connecticut. YALE University.) HENLE.

Carl O. Johns, *Untersuchungen über Purine*. Teil V. *Über 2-Oxy-1-methylpurin*. Erhitzt man eine Lsg. von 2-Oxy-5-nitro-6-aminopyrimidin (I.) in verd. KOH mit CH_3J im Rohr auf 100° , so resultiert *2-Oxy-3-methyl-5-nitro-6-aminopyrimidin* (II.), Prismen aus W., die sich bei 260° bräunen und bei 274° unter Zers. schm., wl. in A., k. W., zl. in h. W. Durch Erhitzen mit 25%ig. H_2SO_4 auf $140-150^\circ$ wird diese Verb. übergeführt in *2,6-Dioxy-3-methyl-5-nitropyrimidin*, $C_6H_5O_4N_3$ (III.) + H_2O , F. 255° (BEHREND u. THURM, LIEBIGS Ann. 323. 163; C. 1902. II. 889); durch frisch gefälltes $Fe(OH)_2$ in ammoniakal. Lsg. wird sie reduziert zu *2-Oxy-3-methyl-5,6-diaminopyrimidin* (IV.), Prismen, die sich bei ca. 220° dunkel färben, zl. in k. W., fast unl. in A. Beim Erwärmen mit 85%ig. Ameisensäure gibt letztgenannte Verb. *Monoformyl-2-oxy-3-methyl-5,6-diaminopyrimidin*, $C_6H_8O_2N_4$, farblose Prismen aus W., ll. in W. Das K-Salz dieses Formylderivats, welches aus wss. Lsg. auf Zusatz von A. + Ä. auskrystallisiert, liefert beim Erhitzen auf 160° *2-Oxy-1-methylpurin* (V.), Prismen aus W. (mit 2 Mol. H_2O) oder aus Eg., Zersetzungs-

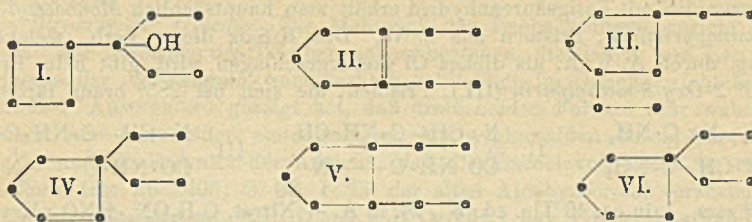


punkt oberhalb 280° , ll. in h. Eg., wl. in A. — Pikrat, $C_6H_6ON_4 \cdot C_6H_3O_7N_3$, Prismen, F. 214° unter Zers., wl. in k. W. (Journ. of Biol. Chem. 11. 73—79. Februar. New Haven, Connecticut. YALE University.) HENLE.

John A. Mandel und Edward K. Dunham, *Vorläufige Notiz betreffend eine Purin-Hexoseverbindung*. Aus einem käuflichen Hefepreparat hat sich ein Körper von der Zus. $C_{11}H_{15}O_6N_5$ isolieren lassen, welcher eine *Verbindung von Adenin mit einer Hexose* darstellt. Er krystallisiert aus W. in farblosen Nadeln vom F. 206° , zeigt, in 1%ig. H_2SO_4 gelöst, $[\alpha]_D = +12,15^\circ$ und wird durch Kochen mit verd. H_2SO_4 in Adenin und eine Hexose gespalten. (Journ. of Biol. Chem. 11. 85—86. Febr. New York.) HENLE.

N. Kishner, *Über einige Umwandlungen des Cyclobutyldiäthylcarbinols*. Bezugnehmend auf Unterss. über Cyclobutyldimethylcarbinol hat Vf. ältere Anschauungen über Cyclobutyldiäthylcarbinol (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 37. 517; C. 1905. II. 816) einer Revision unterzogen, wobei sich zeigte, daß auch in diesem Falle

analoge Umwandlungen vor sich gehen, wie das beim Cyclobutyldimethylcarbinol nachgewiesen worden war.



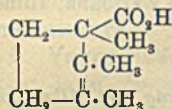
Beim Erhitzen von Cyclobutyldiäthylcarbinol (I.) mit Oxalsäure entsteht *1,2-Diäthylcyclopenten-1* (II.), C_9H_{16} , Kp_{751} 151—152°, D_4^{20} 0,8124, $n_D = 1,4524$. — Bei der Reduktion von 1,2-Diäthylcyclopenten mit konz. H_2SO_4 entsteht eine *Verbindung* C_9H_{18} , Kp_{750} 150—152°, D_4^{20} 0,7939, $n_D = 1,4344$, neben einer zweiten *Verbindung* $C_{18}H_{32}$, Kp_{115} 168—173°; $Kp.$ 295—300° (ein Polymeres des 1,2-Diäthylcyclopentens?). Letztere Verb. gibt bei der Reduktion mit HJ gleichfalls eine *Verbindung* C_9H_{18} , Kp_{750} 146—148°, D_4^{20} 0,7839, $n_D = 1,4305$. Für diese isomeren KW-stoffe, C_9H_{18} , sind die Formeln III. u. V. anzunehmen. — *1,1-Diäthylcyclopenten-2* (IV.), C_9H_{18} , entsteht durch 7-stdg. Kochen des Jodids (aus Cyclobutyldiäthylcarbinol mit rauchender Jodwasserstoffsäure) mit alkoh. KOH; Kp_{754} 143,5 bis 144,5°, D_4^{20} 0,8084, $n_D = 1,4455$; gibt mit konz. H_2SO_4 und A. eine grüne Färbung. — *1,1-Diäthylcyclopenten-2* gibt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ eine *Verbindung* (Säure?), $C_9H_{16}O_4$, Nadeln aus Lg., F. 85°. — Beim Kochen dieser Verb. mit Essigsäureanhydrid entsteht die *Verbindung* (Anhydrid?), $C_9H_{14}O_3$, Kp_{41} 190°, F. 10—11°, D_4^{20} 1,1077, $n_D = 1,4689$. — Mit Anilin in Benzollsg. entsteht aus dem Anhydrid die *Verbindung* $C_{15}H_{21}O_3N$ (Anilsäure?); F. 142°, Nadeln aus Methylalkohol; bei längerem Kochen geht letztere Verb. in die *Verbindung* $C_{15}H_{19}O_3N$ (Anilid?) über; $Kp.$ 163°. — *Verbindung* $C_9H_{17}Br$ (1,1-Diäthylbromcyclopentan), entsteht aus Cyclobutyldiäthylcarbinol und rauchender Bromwasserstoffsäure in der Kälte; Kp_{74} 105—106°, D_4^{20} 1,2005, $n_D = 1,4895$. — Beim Erhitzen dieser Bromverb. mit alkoh. KOH 6 Stdn. lang entsteht die *Verbindung* C_9H_{18} (vgl. 1,1-Diäthylcyclopenten-2 aus dem Jodid), Kp_{781} 144—146°. D_4^{20} 0,8033, $n_D = 1,4469$.

Verbindung C_9H_{18} (1,1-Diäthylcyclopentan, VI.) entsteht durch Reduktion obigen Bromids mit Kupfer-Zink in alkoh. Lsg.; Kp_{757} 150,5°, D_4^{20} 0,8028, $n_D = 1,4388$. — Bei der Reduktion von 1,1-Diäthylcyclopenten-2 (IV.) mit konz. H_2SO_4 entsteht die *Verbindung* C_9H_{18} (1,2-Diäthylcyclopentan, III.), Kp_{755} 151—152°, D_4^{20} 0,7952, $n_D = 1,4353$. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. 1149—57. 8/10. [19/8.] 1911. Tomsk. Organ. Lab. d. Technol. Inst.) FRÖHLICH.

I. Petrow, Untersuchung der Naphthensäuren. (Vorläufige Mitteilung.) Die bei der Verarbeitung von Naphtha (Baku) erhaltenen SS. (Nebenprodd.) wurden nach vorübergehender Reinigung in ihre Methyl ester übergeführt mittels Schwefelsäure und Methylalkohol. Die Rohester wurden nach mehrfacher Dest. in drei Fraktionen zerlegt: 1. *Verbindung*, Kp_{748} 161—163°, gibt bei der Verseifung eine *Säure*, $Kp.$ 211—213° (Heptanaphthensäure?); 2. *Verbindung*, Kp_{748} 169—171°, gibt bei der Verseifung eine *Säure*, $Kp.$ 218—220° (1,2-Methylpentamethylencarbonsäure?); 3. *Verbindung*, Kp_{756} 177—178°; D_4^{20} 0,9455, $D_4^{21,7}$ 0,9295, $n_D = 1,43005$ ($C_9H_{15}COOCH_3$?). — *Verbindung* $C_9H_{15}OH$, aus der 3. Fraktion, nach der Methode von BOUVEAULT und BLANC dargestellt; Kp_{758} 183—184°, Kp_{35} 103—104°, D_4^{20} 0,8943, $D_4^{28,5}$ 0,8808, $n_D = 1,44541$. — Aus diesem Alkohol wurde nach der Xanthogenatmethode ein *Naphthylen*, $Kp.$ 108°, dargestellt. — Beim Erhitzen des Esters mit

konz. NH_3 bei 150° 6 Stdn. lang entstand ein *Amid*, F. $138-140^\circ$ (nicht einheitlich!) (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. 1198—1201. 8/10. 1911. Kiew. Techn. Lab. d. Univ.)
FRÖHLICH.

William A. Noyes und Charles E. Burke, *Molekulare Umlagerungen in den Campherreihen*. IX. *Lauronolsäure und Campholacton*. (Vgl. S. 810.) Zwei ungesättigte SS., Derivate des *Camphers*, haben die summarische Zus. $\text{C}_8\text{H}_{13}\cdot\text{COOH}$, die Carboxylgruppe ist tertiärer Natur. BREDT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 1286; C. 1902. I. 1102) hat die eine isoliert, die andere ist zuerst von FITTIG und WORINGER (LIEBIGS Ann. 227. 6) beschrieben. Die letzteren, sowie ASCHAN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 3504) sind der Meinung, daß die auf verschiedenen Wegen erhaltenen SS. identisch sind, weil sie das gleiche Lacton, Hydrobromid, Amid und Bromlacton geben. Die Vf. haben die SS. auf drei Wegen hergestellt und näher untersucht: Die S. $\text{C}_8\text{H}_{13}\cdot\text{COOH}$ resultiert (A) bei der Zers. aktiven *Bromcamphersäureanhydrids* mit Soda (B), ferner bei der Dest. der Camphansäure, u. (C) analog A aus inaktivem Campher. Bromcamphersäureanhydrid, sowie Camphansäure sind infolge des Wanderns einer CH_3 -Gruppe 1,2,3-Trimethylverb., was mit den aus ihnen erhaltenen Oxydationsverb. in Einklang steht. Wäre keine Wanderung der Methylgruppe eingetreten, so wäre eine mit der BREDTschen (l. c.) identische S. erhalten. Da bei der Oxydation keine *Camphoronsäure* erhalten wird, ist für die Konstitution der *Lauronolsäure* die von LAPWORTH u. LENTON (Journ. Chem. Soc. London 79. 1233; C. 1901. II. 1308) aufgestellte Formel maßgebend. Die B. der



Lauronolsäure (Formel nebenstehend) aus dem Bromcamphersäureanhydrid geht analog der B. der *iso-Campholytsäure* aus der *Campholytsäure* vor sich. Die Methylgruppe, die in β -Stellung benachbart der CO-Gruppe steht, wandert in die γ -Stellung. Drei Gruppen ungesättigter SS. der Zus. $\text{C}_8\text{H}_{13}\cdot\text{COOH}$ sind zu unterscheiden: I. Campholyt- u. iso-Campholytsäure; II. die von BREDT (l. c.) bei der Einw. von Chinolin auf das Bromderivat des *Diphenylcamphorats*, der BREDT — nach einer Privatmitteilung — den Namen *Camphonensäure* gegeben; III. Lauronolsäure, die Methylgruppen stehen in der 1,2,3-Stellung.

Experimenteller Teil. *Bromcamphersäureanhydrid und Lauronolsäure*. Das Trocknen des nach ASCHAN (l. c.) hergestellten Anhydrids erfolgt am besten im Wasserstoffstrom. 100 g des Anhydrids geben ca. 10 g rohe S. $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = +180$ bis $+183^\circ$. Die benötigten Mengen Lauronolsäure werden aus dem reinen Ca-Salz hergestellt; die freie S. wird mit PAe. extrahiert und unter vermindertem Druck im Wasserstoffstrom getrocknet. $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = +187,7^\circ$, Kp._{0,5-1} 104° . Das Ca-Salz kristallisiert mit 3 Mol. H_2O , von denen 1 Mol. sehr leicht abgespalten wird. Nach BREDT (l. c.) enthält das Salz nur 2 Mol. H_2O . Auf sehr umständlichem Wege wird die Lauronolsäure in Form von schönen, weißen Nadeln erhalten. Der Mittelpunkt der Rosette zeigt eine grüne Färbung, was für diese Verb. charakteristisch zu sein scheint. F. $+6,5$ bis $+8^\circ$, Kp. $230-235^\circ$. Der Dampfdruck beträgt bei 184° 99—100 mm. $D_{27,5}^{25}$ 1,0109, D_{25}^{25} 1,0133, D_{10}^{10} 1,0249. Die Drehung ändert sich stark mit der Temp. $[\alpha]_{\text{D}}^{28} = 187,1^\circ$, $[\alpha]_{\text{D}}^{16} = 191,1^\circ$, $[\alpha]_{\text{D}}^{10} = 194,1^\circ$, $[\alpha]_{\text{D}}^6 = 199^\circ$. Refraktion: D. 1,47586; C 1,47269; F 1,48323; G 1,48904. Dispersion: D—C = 0,00317, C—F = 0,01054. Dissoziationskonstante: $K = 1,36 \times 10^{-5}$. Beim Erhitzen auf den Kp. für $1\frac{1}{2}$ —2 Stdn. tritt eine teilweise Zers. der Lauronolsäure ein. Ein Teil der S. ist in das isomere Lacton vom F. $49-50^\circ$ übergegangen. Beim Kochen der Lauronolsäure mit Zinkchlorid entsteht in der Hauptsache *Laurolen* und CO_2 . Kp. des KW-stoffes $120-122^\circ$, $[\alpha]_{\text{D}}^{30} = -5,36^\circ$. *Amid der Lauronolsäure*, $\text{C}_8\text{H}_{13}\cdot\text{CONH}_2$. Aus dem Chlorid u. NH_3 . F. 72° (aus W.), $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = +94,61^\circ$ (0,01 g in 1 ccm Lg. gelöst). Eine Verseifung des Amids mit

Natronlauge tritt nicht ein. — *Dihydrolauronsäure*, $C_9H_{15} \cdot CO_2H$. Die Reduktion der Lauronsäure erfolgt über das Jodid. Das Jodid wird mit Zn u. A. reduziert. $D_{23,5}^{25,5}$ 0,9008, $[\alpha]_D^{25,5} = +1,74^\circ$. Dampfdruck bei 178° 100 mm, bei 215° 749 mm. Refraktion: $D = 1,45786$, $C = 1,45459$, $F = 1,46588$, $G = 1,47451$. Dispersion: $D-C = 0,00327$ u. $G-C = 0,01993$. — *Amid der Dihydrolauronsäure*, $C_9H_{15} \cdot CO \cdot NH_2$, F. $50-51^\circ$, ll. in Ä. — *Inaktive Lauronsäure*, $C_9H_{13} \cdot COOH$. Die S. wird aus inaktivem Campher über die Camphersäure u. das Bromid des Anhydrids hergestellt. F. des *inaktiven Bromcamphersäureanhydrids* ist 214° . Bei der Zers. mit Soda resultiert *inaktive Lauronsäure* und *inaktive Camphersäure* vom F. 199 bis 200° . Die inaktive Lauronsäure erleidet beim Erhitzen u. Destillieren unter Druck die gleichen Umwandlungen wie die aktive Modifikation. F. $+5$ bis $8,5^\circ$, Dampfdruck bei 192° 100 mm, D_{25}^{25} 1,0318; Refraktion: $D = 1,47655$, $C = 1,47350$, $F = 1,48372$, $G = 1,50861$; Dispersion: $D-C = 0,00305$, $C-F = 0,01022$. Das Ca-Salz der inaktiven S. krystallisiert mit 1 Mol. H_2O . — *Campholacton* bildet sich beim Erwärmen der Lauronsäure mit verd. Mineralsäuren. F. 50° (aus Lg.), $[\alpha]_D^{22} = -21,7^\circ$ (0,01 g S. in 1 ccm A.). Die Art der Herst., sowie das Ausgangsmaterial haben auf die optische Drehung des Lactons keinen Einfluß; trotz Verwendung verschieden drehender SS. wird stets ein Lacton von gleicher Drehung erhalten. — *Hydroxysäure des Campholactons*. Das Campholacton löst sich leicht beim Erwärmen in $Ba(OH)_2$, und gibt beim Ansäuern die Hydroxysäure. F. 143° . Schöne Krystalle, $[\alpha]_D^{27} = +16^\circ$ (0,01 g S. in 1 ccm A.). Weitere Unterss. über den Gegenstand, besonders über die Synthese von Acetolauronen, sind im Gange. (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 174—83. Febr. 1912. [26/6. 1911.] Urbana, Illinois. Chem. Lab. of the Univ. of Illinois.)

STEINHORST.

Treat B. Johnson und Lewis H. Chernoff, *Die Einwirkung von Alkoholaten und Aminen auf Benzoylisocyanchlorid*. Von den drei Klassen der *Acyliminocarbonate* sind nur die *Acyliminothio-* u. *Acyliminodithiocarbonate* studiert worden (vgl. WHEELER u. JOHNSON, Journ. Americ. Chem. Soc. 24. 190; 26. 408; 27. 218; C. 1902. I. 915; 1904. II. 108; 1905. I. 1709). Die *Acyliminocarbonate*, $RCON: C \begin{smallmatrix} \text{OR} \\ \text{OR}' \end{smallmatrix}$, sind bisher nicht untersucht. Die Vf. haben Ester dieses Typus dargestellt und eine neue Methode zur Synthese symm. substituierter Di- und Tetraalkylguanidine aufgefunden.

Experimenteller Teil. Benzoylisocyanchlorid gibt mit Natriumäthylat *Diäthylbenzoyliminocarbonat*, $C_{12}H_{15}O_3N = C_6H_5 \cdot CON: C \begin{smallmatrix} \text{OC}_2H_5 \\ \text{OC}_2H_5 \end{smallmatrix}$, Kp_{20} $93-100^\circ$, Kp_{82} $110-120^\circ$. Analog wird das *Dimethylbenzoyliminocarbonat*, $C_{10}H_{11}O_3N = C_6H_5 \cdot CON: C \begin{smallmatrix} \text{OCH}_3 \\ \text{OCH}_3 \end{smallmatrix}$, erhalten. Farblose Fl., Kp_{20} $95-102^\circ$. Im Gegensatz zu den *Acyliminothio-* u. *Acyliminodithiocarbonaten* zeigen die erhaltenen Ester keine Neigung, mit Aminen in Rk. zu treten. Anilin wirkt selbst bei 160° nicht ein. Auch Phenylhydrazin gibt kein Reaktionsprod. Der Diäthylester gibt beim Erwärmen mit Alkali eine Spaltung, Benzoesäure konnte nachgewiesen werden (F. 120°).

Die Einw. von Benzoylisocyanchlorid auf Amine. Die Einw. von Benzoylisocyanchlorid auf Basen unter B. von Dialkylguanidinen verläuft äußerst heftig und analog der Einw. von Phenylisocyanchlorid auf Amine. *1,3-Diphenyl-2-benzoylguanidin*, $C_{20}H_{17}ON_3 = C_6H_5 \cdot CON: C \begin{smallmatrix} \text{NHC}_6H_5 \\ \text{NHC}_6H_5 \end{smallmatrix}$. Die Einw. muß durch Lösen in der 3-fachen Menge Bzl. in ihrer Heftigkeit gemildert werden. Das bei der Rk. erhaltene Hydrochlorid schm. bei 212° (aus A.). Das freie Guanidin wird

aus A. in Form von Prismen vom F. 104° erhalten. Durch Hydrolyse wird das *Diphenylguanidin* vom F. 146—148° erhalten.

1,3-Di-o-tolyl-2-benzoylguanidin, $C_{22}H_{21}ON_3 = C_6H_5 \cdot CON : C(NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)_2$. Aus o-Toluidin und Benzoylisocyanchlorid. Flache Prismen vom F. 126° (aus A.). Analog erhält man aus m-Toluidin *1,3-Di-m-tolyl-2-benzoylguanidin*, $C_{22}H_{21}ON_3 = C_6H_5 \cdot CON : C(NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)_2$. Nadeln vom F. 177—178° (aus A.), l. in h. Bzl. — *Di-m-tolylguanidin*, $C_{15}H_{14}N_3 = HN : C(NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)_2$, wird durch Hydrolyse vorstehender Verb. erhalten. F. 108—109° (aus A.). — *1,3-Di-p-tolyl-2-benzoylguanidin*, $C_{22}H_{21}ON_3 = C_6H_5 \cdot CON : C(NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)_2$. Aus p-Toluidin u. Benzoylisocyanchlorid. Rhombische Prismen aus Benzol vom F. 190°. Hydrochlorid, $C_{22}H_{21}ON_3 \cdot 2HCl$. Prismen aus Bzl. vom F. 190—191° unter Zers. Diphenylamin gibt mit Benzoylisocyanchlorid. Benzoyltetraphenylguanidin, $C_{32}H_{26}ON_3 = C_6H_5 \cdot CON : C[N(C_6H_5)_2]_2$. Farblose, prismatische Krystalle aus A. vom F. 142—144°. Monomethylanilin gibt analog *1,3-Dimethyl-1,3-diphenyl-2-benzoylguanidin*, $C_{28}H_{21}ON_3 = C_6H_5 \cdot CON : C[N(CH_3)C_6H_5]_2$. Gut entwickelte, rhombische Krystalle vom F. 135° aus A. Paraanisidin gibt *1,3-Di-p-anisyl-2-benzoylguanidin*, $C_{22}H_{21}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot CON : C(NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3)_2$. Nadeln aus A. vom F. 128°. Durch Hydrolyse erhält man *Di-p-anisylguanidin*, $C_{16}H_{17}O_2N_3 = HN : C(NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3)_2$. F. aus h. A. 153°. β -Naphthylamin gibt analog *1,3-Di- β -naphthyl-2-benzoylguanidin*, $C_{28}H_{21}ON_3 = C_6H_5 \cdot CON : C(NHC_{10}H_7)_2$. Aus A. Prismen vom F. 162°. Durch Hydrolyse erhält man das *Di- β -naphthylguanidin*, $C_{21}H_{17}N_3 = HN : C(NHC_{10}H_7)_2$. F. 197° unter schwachem Aufbrausen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 164—70. Februar 1912. [28/11. 1911.] New Hawen. Conn. SHEFFIELD Lab. of Yale Univ.) STEINHORST.

G. Vavon, *Methode zur Darstellung der aromatischen Alkohole*. Das Verf. besteht darin, die aromatischen Aldehyde in der Kälte in Ggw. von Platinschwarz (Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. 255; C. 1911. I. 1418) durch H zu reduzieren. Die Ausbeuten sind ausgezeichnet. Der Aldehyd wird in der 2—3fachen Gewichtsmenge Ä., Essigester, A., Methylalkohol etc. gel.; mit Hilfe von ca. 10 g Pt läßt sich ein Grammolekül Aldehyd in einigen Stunden vollständig reduzieren. — *Benzylalkohol* (aus Benzaldehyd in alkoh. Lsg.), Kp.₁₂ 95—96°, $n_D^{17} = 1,5408$, D.₁₇¹⁷ 1,049. — *Saligenin* (aus Salicylaldehyd in methylalkoh. Lsg.), F. 86—87°. — *Methylsaligenin* [aus Methylsalicylaldehyd, $C_6H_4(OCH_3) \cdot CHO$], Kp.₁₃ 125—127°, Kp. 248—250°, $n_D^{17} = 1,5492$, D.₁₇¹⁷ 1,128. — *Benzoylsaligenin* [aus Benzoylsalicylaldehyd, $C_6H_4(OCOC_6H_5) \cdot CHO$, in Essigesterlsg.], Nadeln aus Bzl. + PAe., F. 66°. — *Anisalkohol* (aus Anisaldehyd), F. 25°, Kp.₁₂ 134—135°. — *Vanillinalkohol* (aus Vanillin in alkoh. Lsg.), F. 115°. — *Methylvanillinalkohol* [aus Methylvanillin, $C_6H_3(OCH_3) \cdot CHO$, in methylalkoh. Lsg.], Kp.₁₂ 172°, $n_D^{17} = 1,5550$, D.₁₇¹⁷ 1,179; das Acetat und Benzoat dieses Alkohols sind dickliche Fl., Kp.₁₂ 170°, bezw. 232—234°. — *Äthylvanillinalkohol* [aus Äthylvanillin, $C_6H_3(OCH_3)(OC_2H_5) \cdot CHO$, in Essigesterlsg.], Nadeln aus A., F. 56—57°; Acetat, F. 22—23°, Kp.₁₃ 170—172°, Benzoat, F. 49°. — *Acetylvanillinalkohol* [aus Acetylvanillin, $C_6H_3(OCH_3)(OCOCH_3) \cdot CHO$, in äth. Lsg.], F. 51°, Kp.₁₃ 194—196°. — *Benzoylvanillinalkohol* [aus Benzoylvanillin, $C_6H_3(OCH_3)(OCOC_6H_5) \cdot CHO$, in alkoh. oder äth. Lsg.], F. 99°. — *Piperonylalkohol* (aus Piperonal), F. 54°; Acetat, dickliche Fl., Kp.₁₄ 153—154°, Benzoat, F. 66°. — *Phenylpropylalkohol* (aus Zimtaldehyd), Kp.₁₃ 120—121°, $n_D^{17} = 1,5283$, D.₁₇¹⁷ 1,007. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 359—61. [5/2.*]) DÜSTERBEHN.

L. Mascarelli und G. Bosinelli, *Einwirkung des Lichtes auf Benzaldehyd in Gegenwart von Jod*. II, III und V. Mitteilung. (Gazz. chim. ital. 42. I. 82—92. 97—99. 17/2. 1912. [28/8. 1911.] Bologna. Allgem. chem. Lab. d. Univ. — C. 1910. II. 211. 1533.) GRIMME.

L. Mascarelli und G. Russi, *Einwirkung des Lichtes auf p-Toluylaldehyd in Gegenwart von Jod*. IV. Mitteilung. (Gazz. chim. ital. 42. I. 92—97. — C. 1910. II. 1465.) GRIMME.

Mario Mayer, *Einwirkung von schwefliger Säure auf Aldehydaminbasen*. (Vgl. Gazz. chim. ital. 40. II. 402; C. 1911. I. 739.) In Verfolg seiner Arbeit über Aldehydsulfite pflanzlicher Alkaloide hat Vf. die Einw. von SO_2 auf einfachere Aldehydaminbasen vom Typ des Benzanilins studiert. *Verbb. des Benzanilins*: 1. *Benzalanilinanhydrosulfit*, $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2\text{S} = [\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5]_2\cdot\text{SO}_2$. Über gut getrocknetes Benzanilin läßt man getrocknetes SO_2 -Gas streichen, oder man sättigt die Lsg. von Benzanilin in Bzl. mit SO_2 . Orangegelbes Pulver, F. 115—120° unter Zers. Verliert bei längerem Aufbewahren alle SO_2 . — 2. *Anilinsalz der benzanilinschwefligen Säure*, $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{N}_2\text{S}$. B. durch Schütteln von wss. SO_2 mit Benzanilin. Weiße Masse, F. 124—125° unter Zers. EIBNER gibt der Verb. die Formel I. (also Benzaldiphenylaminanhydrosulfit), während KNOEVENAGEL ihr die Formel II. zuschreibt.



II. unterscheidet sich von I. durch ein Plus von $1\text{H}_2\text{O}$. Wird die Verb. einige Stunden im geschlossenen Rohre auf 105—110° erhitzt, so scheidet sich Anilin ab. Der bräunliche Rückstand wird mit Ä. vom Anilin gereinigt. F. 145°. Ist nach seiner Zus. *Benzalanilinbisulfit*, $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{NO}_3\text{S}$, so daß für die erste Verb. nur Formel II. möglich ist. — *Benzalanilinbisulfit*, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}=\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{H}_2\text{SO}_3$. Bildet sich außer durch Erhitzen vorgenannter Verb. durch Einleiten von SO_2 in eine sehr verd. wss., alkoh. Lsg. von Benzanilin. Büschelartig gruppierte Nadelchen, F. 145°. — *Verbb. aus Anilin, Benzaldehyd und SO_2* . 1. *Neutrales Anhydrosulfit aus Anilin und Benzaldehyd*, $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{N}_2\text{S}$. B. durch Sättigen einer äth. Lsg. von Anilin mit SO_2 und Zugeben der berechneten Menge Benzaldehyd. Weiße M., F. 125°. Vollständig identisch mit dem *Anilinsalz der benzanilinschwefligen Säure*. Beim Behandeln mit sd. A. entweichen Spuren von SO_2 . Die Verb. schmilzt dann bei 140°. Vf. hält die B. eines Isomeren nicht für ausgeschlossen. — 2. *Neutrales Sulfit aus Anilin und Benzaldehyd*. SPERONI erhielt beim Behandeln der wss. Lsg. von neutralem Anilinsulfit mit Benzaldehyd einen dichten Nd., F. 130°, und schreibt ihm die Formel $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}\cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2\cdot\text{H}_2\text{SO}_3$ zu. Vf. erhielt bei gleicher Behandlung das benzanilinschweflige Anilin, F. 125—127°. — *Verbb. mit Pikrinsäure*. Versetzt man die 3 beschriebenen Verbb. in alkal. Lsg. mit Pikrinsäure, so fällt unter Entweichen von SO_2 ein Gemenge von Benzanilinpikrat und Anilinpikrat aus. Beim Eindampfen des Rk.-Gemisches zur Trockene erhält man eine Krystallmasse, die durch den F. 173° als Benzanilinpikrat identifiziert wurde. (Gazz. chim. ital. 42. I. 50—56. 17/2. 1912. [25/8. 1911.] Florenz. Chem. Lab. der Hochschule.) GRIMME.

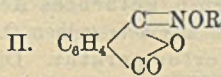
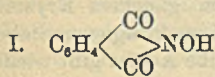
Thomas Stewart Patterson und Harvey Hugh Montgomerie, *Der Einfluß neutraler Lösungsmittel auf die Reaktionsgeschwindigkeit*. Teil I. *Die Umwandlung des Anissynaldoxims in verschiedenen Lösungsmitteln*. Die polarimetrisch (Journ. Chem. Soc. London 91. 504; C. 1907. I. 1480) ermittelte Umwandlungsgeschwindigkeit des *Anissynaldoxims* läßt einen Einfluß der Natur *neutraler Lösungsmittel* erkennen, der sich auch bei wesentlich anderen, in der Literatur beschriebenen Rkk. insofern zeigt, als die Reihenfolge der Lösungsmittel nach ihrem Wirkungsgrad vielfach übereinstimmt, wenngleich manchmal das Durchlaufen der Reihe in entgegengesetzter Richtung erfolgt. Eine Erklärung hierfür kann noch nicht gegeben werden,

doch sei an den von DIMROTH (vgl. K. H. MEYER, LIEBIGS Ann. 380. 229; C. 1911. I. 1534) nachgewiesenen Zusammenhang zwischen Löslichkeit u. Reaktionsgeschwindigkeit erinnert. Die Annahme von Komplexbildungen muß unbefriedigend bleiben, weil man hiernach gerade spezifische, aber keine allgemeinen Wrkgg. erwarten sollte. Schließlich konnte auch keine katalysierende Wrkg. der Lösungsmittel nachgewiesen werden, obwohl die studierte Rk. selbst katalysiert wird, da ihre Geschwindigkeit von der Reinheit des d-Weinsäureesters abhängig ist. Die Einzelheiten sind im Original nachzusehen. (Journ. Chem. Soc. London 101. 26 bis 39. Januar. Glasgow. Univ. Organ. Chem. Department.) FRANZ.

H. Staudinger, *Nachtrag zu der Abhandlung: „Über die Reaktionsfähigkeit des Carbonyls“*. Der Nachtrag enthält einige Berichtigungen zu der gemeinschaftlich mit N. Kon veröffentlichten Arbeit (LIEBIGS Ann. 384. 38; C. 1911. II. 1686), die in dem betreffenden Referat schon berücksichtigt worden sind. (LIEBIGS Ann. 387. 254—55. 13/2. [9/1.] Karlsruhe. Chem. Inst. der techn. Hochschule.) POSNER.

M. Nierenstein, *Über die Bildung von Gallamid aus Acetyltannin*. Vf. weist darauf hin, daß die früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1683; C. 1910. II. 305) angenommene theoretische Zus. von Gallamid auf einem Irrtum beruht. Da die frühere, wie auch neu ausgeführte Analysen von den theoretischen abweichende Zahlen ergaben, ist einsteilen die B. von Gallamid aus Acetyltannin beim Erwärmen mit alkoh. NH_3 als zweifelhaft zu betrachten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 533—34. 24/2. [9/2.] Bristol. Biochem. Univ.-Lab.) BUSCH.

W. R. Orndorff und D. S. Pratt, *Die zwei Phthaloxime und einige von deren Derivaten*. R. MEYER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 2825; C. 1909. II. 620) fand, daß Phenolphthaleinoxim deutlich gelb gefärbt ist. Das gleiche ist nach den Unterss. der Vf. bei den Oximen des Thymolphthaleins des Tetrajod- und Tetra-bromphenolphthaleins der Fall, während die Oxime des Phenoltetrachlorphthaleins, des Tetrajodphenoltetrachlorphthaleins u. des Trimethyläthers des Tetrachlorgalleins rot gefärbt sind. FRIEDLÄNDER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 26. 2258) gibt an, daß o-Kresolphthaleinoxim gelb ist, u. von den drei von R. MEYER (l. c.) dargestellten Hydrochinonphthaleinoximen sind zwei bräunlichgelb, das dritte dagegen farblos. Nach R. MEYER ist die Gruppe >C=NOH in diesen gefärbten Oximen die chromophore Gruppe, doch gibt er kein Beispiel für eine gefärbte Verb., die diese Gruppe in einem fünfgliedrigen Ring enthält. Um die Frage zu prüfen, ob die Gruppe >C=NOH in einem fünfgliedrigen Ring als Chromophor auftritt, haben Vf. das *Phthaloxim* untersucht. Diese Verb. ist unter der Bezeichnung Phthalylhydroxylamin zuerst von LASSAR-COHN (LIEBIGS Ann. 205. 295) beschrieben worden. LASSAR-COHN erteilt ihr die symmetrische Formel (I), doch ist die unsymmetrische Formel (II, R = H) wahrscheinlicher, da LASSAR-COHN die Verb.



durch Einw. von NH_2OH auf Phthalylchlorid dargestellt hat. Für Phthalylchlorid aber wird jetzt allgemein die unsymmetrische

Struktur angenommen. LACH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 16. 1791) stellte Phthaloxim durch Einw. von Hydroxylamin auf Phthalsäureanhydrid dar. Die Literaturangaben über die Farbe des Phthaloxims schwanken. Es wird bald als farblos, bald als schwach gelblich gefärbt beschrieben. Die Unterss. der Vf. ergaben, daß es zwei Modifikationen, eine ungefärbte und eine gefärbte, gibt.

Experimentelles. *Phthaloxim*. Die farblose Modifikation erhält man, wenn man 220 g Phthalsäureanhydrid, 130 g Hydroxylaminhydrochlorid, 99 g Na_2CO_3

und 500 cem W. 1 Stde. lang auf 60° erwärmt und dann erkalten läßt. Ausbeute ca. 70% der Theorie. Farblose, monokline (GILL) Nadeln, die in der Richtung der b-Axe verlängert und gewöhnlich parallel zu einem Flächenpaar in der Ortho-Zone abgeflacht sind. Sie sind stark gestreift und so häufig gekrümmt, daß genaue Winkelmessungen nicht ausgeführt werden konnten. Die Doppelbrechung ist sehr stark; F. 220—226°; ll. in h. A., Aceton, Eg.; wl. in der Kälte, etwas l. in h. W., unl. in Bzl., Ä. Die Lsgg. in OH-haltigen Lösungsmitteln sind gelb gefärbt, infolge B. von etwas gefärbter Modifikation. Die gefärbte Modifikation erhält man aus der Mutterlauge der farblosen Modifikation. Sie entsteht ausschließlich, wenn man das das Reaktionsgemisch enthaltende Becherglas wenigstens 3. bis 4 Stdn. lang in siedendes Wasser stellt. Abgesehen von der citronengelben Farbe gleichen die Krystalle der gefärbten Modifikation denen der farblosen Modifikation. Die Färbung wird wahrscheinlich zum Teil, wenn nicht vollkommen, durch Fluorescenz bedingt. Bei einstünd. Kochen in Eg. geht die farblose Modifikation vollkommen in die gefärbte über. Bei einfachem Erhitzen oder beim Kochen in einem OH-freien Lösungsmittel (Xylol) geht die farblose nicht vollkommen in die gefärbte Modifikation über. Im Sonnenlicht bleiben beide Modifikationen unverändert. Die gelbe Modifikation kann durch Kochen mit Essigsäureanhydrid quantitativ in die farblose übergeführt werden. Es entsteht dann ein farbloses Acetat, aus dem das farblose Phthaloxim erhalten wird, wenn man in der Kälte mit NH_3 verseift und dann mit S. fällt.

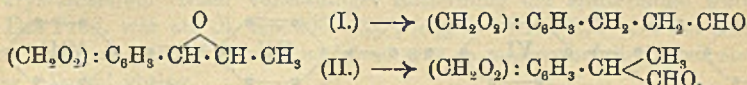
Salze der beiden Phthaloxime. NH_4 -Salze, $\text{NH}_4 \cdot \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_3\text{N}$, feine, rote, wahrscheinlich orthorhombische (GILL) Nadeln, die bei beiden Modifikationen keine wesentlichen Unterschiede zeigen. Es bleibt aber die entsprechende Modifikation zurück, wenn man die NH_4 -Salze auf 110° erhitzt. Die tief rot gefärbten Na-Salze, $\text{Na} \cdot \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_3\text{N}$, erhält man bei Einw. von NaOC_2H_5 auf die alkoh. Lsg. der entsprechenden Modifikation. Sehr kleine, wahrscheinlich orthorhombische (GILL) Platten. Aus der wss. Lsg. des Salzes wird beim Ansäuern die als Ausgangsmaterial benutzte Modifikation zurückgewonnen. Versetzt man eine alkoh. Lsg. der Oxime mit einer alkoh. Natriumacetatlsg., bis sich eine kleine Menge des Na-Salzes abzuschneiden beginnt, filtriert dann und läßt das Filtrat stehen, so erhält man die sauren Na-Salze, $\text{Na} \cdot \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_3\text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{N}$. Kleine, orangefarbige, wahrscheinlich trikline (GILL) Krystalle. Saure K-Salze, $\text{K} \cdot \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_3\text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{N}$, kleine, orangefarbige, wahrscheinlich orthorhombische (GILL) stark doppelbrechende, deutlich pleochroitische Nadeln. Ag-Salze, $\text{Ag} \cdot \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_3\text{N}$, kleine, rote, wahrscheinlich orthorhombische (GILL) Platten oder Säulen. Beim Zers. der Ag-Salze mit HNO_3 werden die verwendeten Oxime zurückgewonnen. Das *Acetat des weißen Oxims*, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_4\text{N}$ (II., R = COCH_3), erhält man aus beiden Modifikationen bei $\frac{1}{2}$ -stünd. Kochen mit Essigsäureanhydrid. Ausbeute 97,5% der Theorie. Farblose, gut ausgebildete, monokline (F. A. STRAUSS) Prismen (aus Bzl. + A.), F. 183 bis 185° (unkorr.). $B = 85^\circ 47,5'$, $a : b : c = 1,973 : 1 : 1,111$. Wird schon in der Kälte leicht verseift. Ein hellgelb gefärbtes Acetat von gleichem Krystallhabitus u. gleichem F. erhält man aus dem gelben Oxim bei mehrtägigem Stehen mit Essigsäureanhydrid bei Zimmertemperatur. Dieses gelbe Acetat gibt wieder das gelbe Oxim, wenn man mit NH_3 verseift und das NH_4 -Salz mit S. zers. Der *Äthyläther des weißen Oxims*, $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}$ (II., R = C_2H_5), entsteht quantitativ bei Einw. von $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ auf das Ag-Salz in der Kälte. Aus dem Na-Salz konnte er auch bei andauerndem Kochen mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ in absol. A. nicht erhalten werden. Farblose, orthorhombische (GILL) Prismen (aus Ä.), F. 95—100° (unkorr.). Der *Äthyläther der gelben Modifikation* ist citronengelb gefärbt, stimmt aber sonst in jeder Beziehung mit dem der weißen Modifikation überein.

Vf. halten es für wahrscheinlich, daß diese eigentümliche Art von Stereoiso-

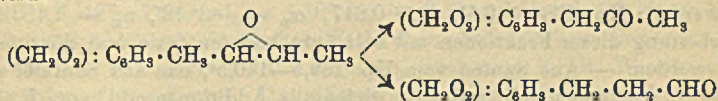
merie dadurch veranlaßt wird, daß die Oximgruppe an ein in einem fünfgliederigen Ring vorhandenes C-Atom gebunden ist. (Amer. Chem. Journ. 47. 89—125. Febr. 1912. [Okt. 1911.] Ithaca N. Y. Chem. Lab. of CORNELL Univ.) ALEXANDER.

V. Paolini, *Über Dehydratation von Anethol- und Isosafrolglykol*. Läßt man Mercuriacetat auf Anethol oder Isosafrol einwirken, so erhält man in der Hauptsache die zugehörigen Glykole u. als Nebenprodd. die korrespondierenden Anhydride (vgl. PAOLINI, LUZZI u. BALBIANO, Gazz. chim. ital. 36. I. 268; C. 1906. II. 120; BALBIANO und NARDACCI, Gazz. chim. ital. 36. I. 257; C. 1906. II. 120). Durch Dehydratation der Glykole mit $ZnCl_2$ wurden stets die entsprechenden Aldehyde erhalten. Dem gegenüber stehen die Resultate von TIFFENEAU und DAUFRESNE (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1354; C. 1907. II. 594), welche aus dem Glykol durch Einw. von 20%iger H_2SO_4 zu einem Keton gelangten.

Experimenteller Teil. *Isosafrolglykol*. B. durch Einw. von Mercuriacetat auf Isosafrol in wss. Lsg. Rk.-Prod. mit Ä. ausziehen; nach dem Verdampfen des Ä. hinterbleibt ein gelbliches Öl, Kp_{12} 205°, welches aus Ä. krystallisiert, F. 102°. Zur Aufklärung oben genannter Verschiedenheiten wurde die Dehydratation auf dreierlei Art vorgenommen: 1. *Dehydratation durch Kochen mit 20%iger H_2SO_4* . 4 Stdn. kochen mit 20%ig. H_2SO_4 . Das sich ausscheidende gelbliche Öl wird in Ä. aufgenommen. Kp_{12} 155—160°. Die Verb., entsprechend der Formel $C_{10}H_{10}O_3$, enthielt ein Aldehyd, jedoch der größte Teil war ein Keton, welches als *Piperonylaceton* identifiziert wurde. Der Aldehyd wurde mit PILOTYScher S. oxydiert, die entstehende S. in das Cu-Salz übergeführt und das Salz in absol. alkoh. Lsg. mit H_2S zerlegt. Umkrystallisiert aus A. + Ä., Nadelchen, F. 172°. Durch Oxydation des Glykols können zwei isomere Aldehyde entstehen:

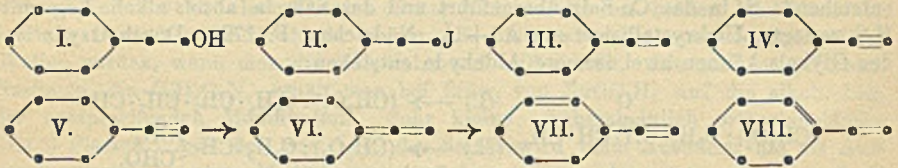


II. wurde von BOUGAULT hergestellt und lieferte eine S. vom F. 136°, so daß für den gefundenen Aldehyd nur Formel I. möglich ist. — *Dehydratation mit $ZnCl_2$* . Arbeitsweise nach PAOLINI, LUZZI und BALBIANO (l. c.) mit dem Unterschied, daß statt auf 110 auf 130° erhitzt wurde. Ausbeute ca. 30%. Das Prod. bestand aus 5% des eben beschriebenen Aldehyds, der Rest wurde identifiziert als *Piperonylaceton*. — *Dehydratation durch Erwärmen mit 20%iger H_2SO_4* . Das Glykol wurde 2—3 Stdn. mit der 3-fachen Menge 20%ig. H_2SO_4 auf dem Wasserbade auf 80—90° erwärmt. Das sich ausscheidende Öl wurde bei vermindertem Druck fraktioniert. Der größte Teil ging bei 150—160°, 12 mm, über. Liefert ein Oxim, F. 87°, u. ein Semicarbazon, F. 163°. Identifiziert als *Piperonylaceton*, Kp_{10} 151°, D.²⁰ 1,205, Brechungsindex 1,5428 bei 15°. Zu erwähnen ist, daß beim Erwärmen mit 20%ig. H_2SO_4 auf 80—90° ein Aldehyd nicht gebildet wird. — In Zusammenfassung der Resultate kommt Vf. zu dem Schluß, daß die Dehydratation von Isosafrolglykol in 2 Phasen verlaufen kann, indem einmal ein Aldehyd, und einmal ein Keton gebildet wird:



In sinngemäßer Anwendung obiger Methoden auf Anethol wurde beim Erwärmen mit 20%ig. H_2SO_4 nur *Anisylketon* erhalten, beim Kochen entsteht neben dem Keton in geringen Mengen auch ein Aldehyd. (Gazz. chim. ital. 42. I. 30—41. [17/2. 1912. 23/8. 1911.] Rom. Chem.-pharm. Inst. d. Univ.) GRIMME.

W. Jegorowa, *Über die Isomerisation von cyclischen ungesättigten Kohlenwasserstoffen* C_8H_{12} . Im Zusammenhang mit der von FAWORSKI beobachteten Tatsache, daß Acetylenverb. beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge sich in Allenverb. umwandeln, diese aber beim Erhitzen mit metallischem Natrium in Acetylenverb. zurückverwandelt werden, hat Vf. den Einfluß von ringförmigen Resten auf diese Erscheinung untersucht. — Verb. $C_8H_{12}J$ (II.), aus Cyclohexyläthylalkohol (I.) und gasförmiger HJ bis zur Sättigung eingeleitet und dann 1 Stde. lang auf 50–60° erwärmt; Kp.₁₅ 101,5–103°, Ausbeute 86%. D.⁰ 1,4807, D.²⁰ 1,4578. — Cyclohexyläthylen, C_8H_{14} (III.), aus obigem Jodid mit verd. alkoh. Kalilauge bei 130°; Kp. 128°. — Als Nebenprod. entsteht der Äther von Cyclohexyläthylalkohol und Äthylalkohol, Kp. 192–195°, Kp.₁₄ 76–78°. — Cyclohexyläthylen entsteht gleichfalls aus dem Jodid beim Behandeln seiner Magnesiumverb. mit Chloral (Methode JOZITZCH). — Verb. $C_8H_{14}Br_2$, aus Cyclohexyläthylen u. Brom, Kp.₁₅ 130–132°. — Cyclohexylacetylen, C_8H_{12} (IV.), aus dem obigen Dibromid durch Zutropfenlassen desselben zu festem KOH bei 150° unter vermindertem Druck; Kp. 130–132°; D.⁰ 0,8602, D.²⁰ 0,8424; $n_D^{20} = 1,4597$. Günstiger ist die D. von Cyclohexylacetylen aus Hexahydroacetophenon (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 681) über das Dichlorid, das jedoch nicht isoliert zu werden braucht; die Abspaltung von HCl wurde mit CaO bei 300° erreicht. — Cyclohexylacetylen (V.) liefert beim Erhitzen auf 140° 10 Stdn. lang mit alkoh. Kalilauge Cyclohexenäthylen, C_8H_{12} (VI.), Kp. 138–141°, D.⁰ 0,8682, D.²⁰ 0,8508, $n_D = 1,4826$. — Beim Erhitzen von Cyclohexenäthylen (Äthenylcyclohexen-1,1') mit metallischem Natrium entsteht bei 90 bis

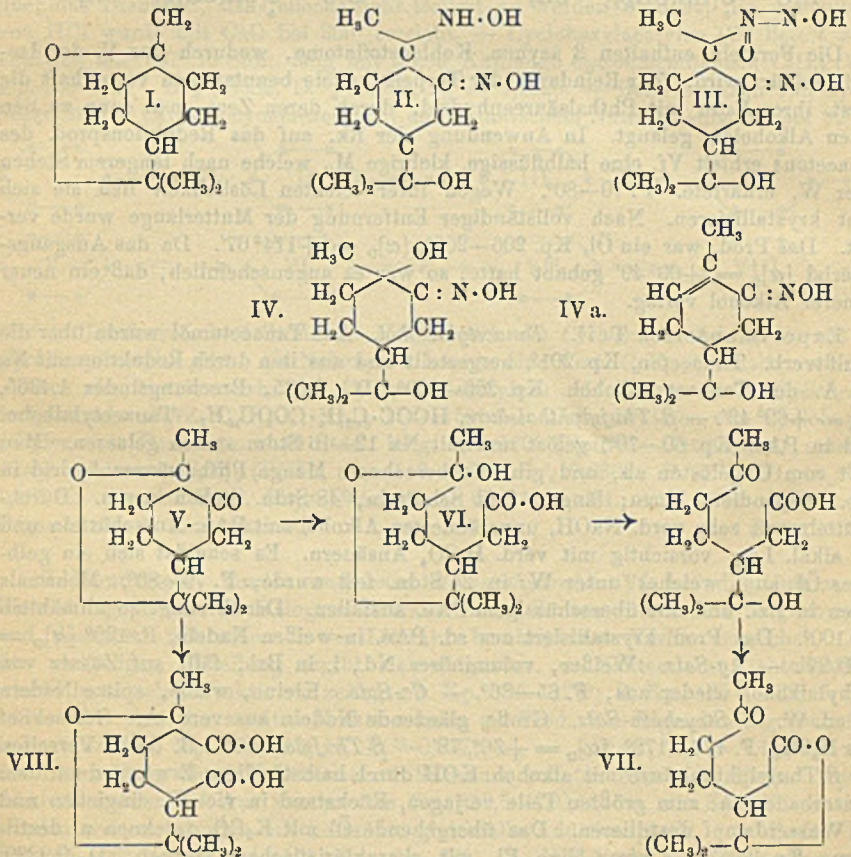


100° im Laufe von 3–4 Stdn. die Natriumverb. des Cyclohexylacetylen, die mit W. Cyclohexylacetylen gibt. Als Nebenprod. konnte eine Verb. C_8H_{14} (?) erhalten werden. — Aus der Natriumverb. des Cyclohexylacetylen mit CO_2 entsteht Cyclohexylacetylen-carbonsäure, $C_8H_{12}O_2$, Kp.₁₃ 152–153°. — Beim Erhitzen von Cyclohexenäthylen mit Benzoesäure 10 Stdn. lang auf 170° (Methode BORGMANN) entsteht Vinylcyclohexen, C_8H_{12} (VIII.), Kp. 143–145°, D.⁰ 0,8862, D.²⁰ 0,8701; $n_D^{20} = 1,49060$. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. 1116–24. 8/10. 1911. Petersburg. Organ. Lab. d. Frauenkurse.)

FRÖHLICH.

I. Kondakow, *Santen und seine Halogenhydrate*. Vf. hat die Unters. der Einwirkungsprodd. von Halogenwasserstoffen auf Santen von neuem vorgenommen und dieselben mit schon in der Literatur beschriebenen Verb. verglichen. Aus der vorläufigen Mitteilung ergibt sich folgendes. — Santen aus Fichtennadelöl wurde in einzelne Fraktionen zerlegt: 1. Kp. 105–125°; 2. Kp. 125–142°; 3. Kp. 142–147°. Aus der zweiten Fraktion kann ein Prod. von folgenden Eigenschaften isoliert werden: Kp. 138–140,5°, D.²² 0,847, $\alpha_D = -3^\circ 42'$, $n_D = 1,45649$. Bei der Bearbeitung dieser Fraktionen mit Salzsäure konnten feste und flüssige Prodd. erhalten werden. — Aus Santen vom Kp. 139,5–140,5°, das aus Santalöl erhalten worden war, entstanden mit Salzsäure gleichfalls Additionsprodd. vom F. 55–59°, Kp.₈ 65–66°, und F. 14–15°, Kp.₈ 61–63°. — Eine Verb., die nach einer von MÜLLER beschriebenen Methode aus Santen u. Chlorwasserstoffgas erhalten worden war, hatte den F. 66°; beim Behandeln derselben mit alkoh. KOH wird nur ein Teil zersetzt zu einem KW-stoff, Kp. 138,5–142,5°, der Rest wird erst durch konz.

Guido Cusmano und Arrigo Linari, *Synthese eines Ketons des Cineols*. Dem Cineol, $C_{10}H_{18}O$, kommt nach den Unterss. WALLACHS die Formel I. zu. In Verfolg der Arbeiten CUSMANOS über die Einw. von Hydroxylamin auf die Nitroschloride (Gazz. chim. ital. 40. II. 122; C. 1910. II. 1912) haben Vf. durch Einw. von *Hydroxylamin auf das α -Terpineolnitroschlorid* ein Hydroxylaminnoxim hergestellt (Formel II.), aus welchem durch Einw. von HNO_3 das zugehörige Isotramminoxim (Formel III.) entsteht, welches beim Erhitzen mit W. auf 100° das Oxim $C_{10}H_{17}NO_2$ (Formel IV.) liefert. Dieses Oxim wird durch Behandeln mit SS. nicht hydrolysiert, sondern es findet Ringschließung statt, es bildet sich jedoch nicht das Imid, sondern es fällt aus der Lsg. das Keton (Formel V.) in weißen, glänzenden Blättchen aus. Durch $KMnO_4$ in alkal. Lsg. wird es zunächst nicht angegriffen, es enthält also keine Doppelbindung. Bei sehr langer Einw. zerfällt es nach zwei Richtungen: Einmal bildet sich das Methylketon der Homoterpenylsäure (Formel VII.), andererseits entsteht Cineolsäure (Formel VIII.). Das Zwischenprod. bei der B. des Methylketons (Formel VI.) ließ sich nicht fassen, jedoch ist zur Erklärung der Rk. die Annahme dieses leicht zerfallbaren Alkoholats unumgänglich.



Experimenteller Teil. *o*-Hydroxylaminnoxim des α -Terpineols, $C_{10}H_{20}O_2N_2$ (Formel II.). B. durch Erhitzen auf dem Wasserbade von molekularen Mengen α -Terpineolnitroschlorid und Hydroxylamin in Lsg. von Methylalkohol und Ä.

Nach dem Abkühlen krystallisiert nach einiger Zeit ein Teil der Verb. aus. Das Lösungsmittel wird abdestilliert, es hinterbleibt ein Sirup, der bald krystallinisch erstarrt. Aus W. weiße Nadeln, F. 183° unter Zers., l. in 12 Tln. sd. W., in A., Ä. etc., in Alkalien und verd. SS. Es reduziert in der Kälte FEHLINGSche Lsg. und ammoniakalische AgNO_3 -Lsg. In alkoh. Lsg. kondensiert es sich leicht mit p-Nitrobenzaldehyd. Gelbliche Krystalle, F. 183°. — *o*-Isonitramminoxim des α -Terpineols, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_3$ (Formel III.). B. durch Erhitzen des Hydroxylaminoxims mit der molekularen Menge verd. HCl, nach dem Abkühlen tropfenweises Zugeben einer Lsg. von NaNO_2 . Aus A. + W. farblose, glänzende, prismatische Nadeln, F. 156—157° unter Zers. Es zers. sich leicht am Licht. Mit FeCl_3 färbt sich seine Lsg. blutrot, es gibt die LIEBERMANNsche Rk., löst sich in kohlen-sauren Alkalien und gibt mit Brucin ein gut krystallisierendes Salz. — Oxim $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{NO}_2$ (Formel IV.). Erhitzt man das Isonitramminoxim des α -Terpineols in wss. Lsg. in Ggw. von Alkali, so bildet sich unter Entweichen von Stiekoxyd quantitativ das Oxim des *Oxydihydrocarbons* (Formel IVa.). Erhitzt man jedoch nur in wss. Lsg. ohne Alkali auf dem Wasserbade, so scheidet sich ein Öl aus, welches bald krystallinisch erstarrt. Rhombische Tafeln, F. 139—140°. Aus der Mutterlauge scheidet sich beim Konzentrieren eine zweite krystallinische Substanz aus. F. 95° unter Zers. Beide Verb. sind Oxime. Die mit dem F. 95° entspricht der Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N} + \text{H}_2\text{O}$, ist also ein *Ketoterpinoxim*, das zweite (F. 139—140°) hat die Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}$ und ist ein Dehydratationsprod. des ersteren. Es bildet sich auch beim Erhitzen des Isonitramminoxims in angesäuertem wss. Lsg. neben *Oxydihydrocarvon* und dem *Methylketon der Homoterpenylsäure*. — *Einw. von Mineral-säuren auf das Oxim $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}$* . Sättigt man seine Lsg. in Eg. mit HBr, so fällt beim Abkühlen das Oxim zunächst unverändert aus. Läßt man jedoch die Lsg. zunächst 1 Stde. stehen und kühlt dann mit Eis ab, so erhält man keine Fällung. Die Fl. hat keine reduzierenden Eigenschaften mehr, entwickelt mit Alkalien NH_3 . Durch Ausschütteln mit Ä. erhält man ein farbloses Öl, welches mit der Zeit erstarrt. Aus W. monokline Prismen, F. 63°. Liefert ein *Semicarbazon*. Farblose Blättchen, F. 200°. Die Verb., die der Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3$ entspricht, charakterisiert sich dadurch als *Methylketon der Homoterpenylsäure*. Bei der Einw. von HBr auf das Oxim wird also nicht Hydroxylamin abgespalten, sondern es findet Ringschließung statt, durch Umlagerung bildet sich eine Iminoxyssäure, aus der schließlich das Ketolacton und NH_3 entstehen.

In besserer Ausbeute erhält man das Ketolacton, wenn man HCl in die benzolische Lsg. des Oxims leitet. Es fällt eine krystallinische Substanz $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N} \cdot \text{HCl}$, also das *Chlorhydrat des unveränderten Oxims*. Läßt man in dem mit HCl gesättigten Bzl. einige Tage stehen, so scheidet sich das Lacton als ein dickes Öl aus, welches über Kalk getrocknet wird. Krystallisieren aus verd. NH_4Cl -Lsg. — *Pernitrosylderivat des Oxims*, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3$. Suspendieren des Oxims in Äthylnitrit und in verschlossenem Kolben stehen lassen bei 8—9°. Allmählich tritt Lsg. ein. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels verbleibt ein farbloses Öl, welches bald krystallinisch erstarrt. F. 68—70°. L. in k. A. und Ä. und in sd. PAe., unl. in 20%ig. NaOH. Gibt nicht die LIEBERMANNsche Rk., färbt sich nicht mit FeCl_3 . Liefert mit wss. Lsg. von Hydroxylamin und Semicarbazid ein Oxim und ein Semicarbazon. Behandelt man die Lsg. mit NH_3 , Harnstoff, Soda, so bildet sich das *Keton* $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (Formel V.). Man erhält es auch durch Einw. von KMnO_4 auf das Oxim. Neutralisieren mit Na_2CO_3 und Übertreiben des Ketons mit Wasserdampf. Farblose, glänzende Blättchen, l. in k. A., Ä., Bzl. und PAe., wl. in W. Es besitzt einen schwachen Geruch nach Cineol. Es reagiert rapid mit Hydroxylamin in wss. Lsg. und liefert ein krystallinisches *Semicarbazon*, $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}_3$, F. 220°. — *Oxydation des Ketons $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$* . KMnO_4 in 1%ig. H_2SO_4 bildet das oben-

genannte *Methylketon der Homoterpenylsäure*, $C_{10}H_{16}O_3$. In alkal. Lsg. ist die Rk. sehr träge, sogar beim Erhitzen. Es bildet sich in geringen Mengen das Methylketon. Wird die Reaktionslg. sodann mit verd. H_2SO_4 angesäuert, so erhält man durch Ausschütteln mit Ä. prismatische Krystalle, F. 196–197°, welche als *Cineol-säure* (Formel VIII.) charakterisiert wurden. (Gazz. chim. ital. 42. I. 1–10. 17/2. 1912. [4/7. 1911.] Florenz. Chem. Generallab.) GRIMME.

Benjamin T. Brooks, *Neue ätherische Öle der Philippinen*. (Vgl. S. 246.) *Ylang-Ylang* ist das auf den Philippinen in der Hauptsache gewonnene Öl. Unters. von BACON (Philipp. J. 5. (1910). 257; C. 1911. I. 147) haben ergeben, daß auch andere ätherische Öle dort mit Erfolg hergestellt werden können.

I. Öl von *Michelia Champaca* L. Die Pflanze wird mit Erfolg auf den Philippinen angepflanzt. Die Blütezeit dauert von Mitte Juni bis Ende Oktober. Der Baum mißt 20–50 cm im Durchmesser. Die Champacablüten müssen gleich nach dem Pflücken verarbeitet werden, da dieselben durch Lagern stark leiden; es tritt sehr schnell eine Braunfärbung der gepflückten Blüten ein, die durch die Ggw. eines oxydierenden Fermentes hervorgerufen wird. Diese Eigenschaft ist allen Gardeniarten eigen. Ölproben hatten folgende Eigenschaften: $D_{20}^{30} = 0,904$ u. 0,9107, $n_D^{30} = 1,4640$ u. 1,4688, EZ. 124 u. 146, AZ. 199. Phenyläthylalkohol, Cineol, Isoeugenol, Benzylalkohol sind vom Vf. nachgewiesen. Die chemischen und physikalischen Daten des Öles sowie von *Michelia longifolia* Bl. vgl. S. 246.

II. Öl von *Toddalia Asiatica* (L.) Kurz. (T. *Aculeata* Pers.) Die Blätter ergeben bei der Destillation ein Öl in nur 0,08%ig. Ausbeute, es enthält eine nach Campher riechende Verb. von F. 96,5 bis 97°, von sehr unstabilem Charakter. Der Geruch erinnert nach 24-stündigem Stehen an ein Gemisch von Lemongraßöl u. Campher. $D_{20}^{30} = 0,9059$, $n_D^{30} = 1,4620$. *Linalool* ist in der Hauptsache vorhanden.

III. Öl von *Clausena Anisum-olens* (Blanco) Merr. 16 Kilo Blätter ergaben bei der Wasserdampfdestillation eine Ausbeute von 185 g Öl. Die Ausbeute beträgt 1,2%. $D_{20}^{30} = 0,963$, $n_D^{30} = 1,5235$, VZ. = 3,6, $\alpha_D = \pm 0$. Das Öl besteht in der Hauptmenge bis zu 93% aus *Methylchavicol*. In geringer Menge ist *Linalool* vorhanden. Die Ggw. von *Methylchavicol* in einer *Rutaceae* ist neu.

IV. Öle von *Limnophila*arten. Die *Limnophilae*, eine Art der *Scrophulariaceae*, ergeben ein an Rosmarin erinnerndes Öl in 0,2%ig. Ausbeute. Die Dichte von 0,850 läßt die Anwesenheit von sehr viel Terpenen vermuten. Zu einer näheren Unters. war nicht genügend Material vorhanden.

V. Öl von philippinischen Citrusarten. Vers., italienische Citronen auf die Philippineninseln zu verpflanzen, sind nicht von Erfolg gekrönt gewesen. Die Gewinnung von Pomeranzenschalenöl aus zwei Varietäten — naranjita und cajel — ist möglich. Die Ölausbeute aus unreifen Früchten ist größer als aus reifen. Das Gewicht der reifen Orangen beträgt 160 g, das der Schale 40 g. Die Schale gibt beim Auspressen mit der Hand 0,5 g Öl und 2 ccm wss. Lsg., die beträchtliche Mengen von reduzierenden Zuckerarten enthält. Ein Glykosid konnte nicht nachgewiesen werden. Konstanten des frischen Naranjitaöls: $n_D^{30} = 1,4700$, $[\alpha]_D^{30} = 90,85$, EZ. 8,0. Nach einigen Tagen scheidet sich aus dem Öl ein Stearopten vom F. 116–117° aus (aus verd. A. umkrystallisiert). Der Rückstand beim Verdunsten beträgt 2,25–2,4%. Die Konstanten sind dem des italienischen Pomeranzenschalenöls ähnlich. Der Gehalt an *Limonen* beträgt 92%. Cajel ergibt eine viel schlechtere Ausbeute an Öl. $n_D^{30} = 1,4675$, $D_{20}^{30} = 0,8390$, VZ. 8,5. — Öl von *Citrus decuma* Murr. Die Blätter ergeben 1,7% eines ätherischen Öls von sehr angenehmem Geruch. $D_{20}^{30} = 0,8709$, EZ. 10, $[\alpha]_D^{30} = 22,90$, $n_D^{30} = 1,4644$. Mit 70%ig. A. ist das Öl mischbar. Unter 1% sind in dem Öl Aldehyde enthalten, und zwar *Citral*; 25% des Öls besteht aus *Dipenten* und 15% aus *Linalool*. — Öl von *Citrus hystrix*. D.C.

Der Geruch des Öls erinnert nach SCHIMMEL (Geschäftsbericht 1901. I. 2) an Bergamot. Das Öl, welches auf den Philippinen gewonnen ist, erinnert an das aus den Blättern von *Citrus decuma* Murr. erhaltene (s. o.). Die Ausbeute des aus den Blättern gewonnenen Öls beträgt 0,08%. D_{30}^{30} 0,9150, $n_D^{30} = 1,4650$, $[\alpha]_D^{30} = -10,50$, EZ. 50,2.

VI. *Ylang-Ylang-Öl*. Verss. des Vf. haben gezeigt, daß bei der Gewinnung des Öls durch Wasserdampfdestillation keine wesentliche Verringerung des Estergehaltes eintritt. 5 g Öl werden mit 15 ccm W. 5 Stunden auf 105—110° erhitzt, die Verringerung der Esterzahl beträgt nur 2—4. Die EZ. von reinem Benzylacetat (8 g) verringert sich bei gleicher Behandlung um 22. Bei 15 untersuchten reinen Ölen betrug die EZ. 83,2—151.

Verss. über die Anpflanzung von *Acacia Farnesiana* (L.) Willd sind noch nicht abgeschlossen.

Aus einer Art der *Andropogon* ist ein Öl von angenehmem Geruch destilliert. D_{30}^{30} 0,8777, $[\alpha]_D^{30} \pm 0$, $n_D^{30} = 1,4868$. Gehalt an Aldehyden, hauptsächlich Citral 72% (Semicarbazon F. 155—160°), außerdem enthält das Öl ca. 12% Geraniol. (The Philippine Journ. of Science 6. 333—51. [August 1911]. Manila. P. J. Bureau of Science, Lab. of org. Chem.) STEINHORST.

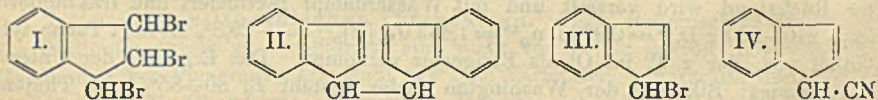
Robert Evstafieff Rose und Carl Livingston, *Das Blätteröl der Washington Ceder (Thuja plicata)*. Unterss. über das Blätteröl der *Washington Ceder (Thuja plicata)* sind mit Ausnahme der Arbeit von BRANDEL (Pharmaceut. Review 26. 248; C. 1908. II. 947) nicht veröffentlicht. Die Vf. gewannen bei der Destillation mit Wasserdampf bei 100° aus den Blättern und Zweigen ein klares, lichtgelbes Öl in 1%ig. Ausbeute, von dem charakteristischen Geruch der Cedernzweige. D_{20}^{20} 0,913; $n_D^{20} = 1,4552$; $[\alpha]_D^{20} = -4,77$; SZ. = 0,518; EZ. = 2,28; VZ. = 2,8; AZ. = 8,8. S und N sind nicht vorhanden. Die Analyse macht die Anwesenheit von fast nur $C_{10}H_{16}O$, einem bicyclischen Keton, wahrscheinlich. Phenole sind nicht anwesend. Das Öl löst sich in 70%ig. A. und allen wasserfreien organischen Lösungsmitteln. 4% des Öls sieden bei 40 mm unter 100° und bestehen hauptsächlich aus *Pinen*. D_{20}^{20} 8,851; $n_D^{20} = 1,4609$; $[\alpha]_D^{20} = +36,8$. Die Hauptfraktion (85%) siedet bei 40 mm von 103—104°. D_{20}^{20} 0,9152; $n_D^{20} = 1,4530$; $[\alpha]_D^{20} = -11,58$. Der Hauptbestandteil des Öls ist *Thujon*, und zwar die α -Modifikation. Die Fraktion vom K_p_{40} 100 bis 103° (D_{20}^{20} 0,8975; $n_D^{20} = 1,4549$; $[\alpha]_D^{20} = -0,62$) enthält *Fenchon*. Der Rückstand (D_{20}^{20} 0,980) ist dunkelbraun gefärbt, und der Geruch erinnert an gebackene Pflaumen. Der Rückstand wird verseift und mit Wasserdampf rektifiziert und fraktioniert. Kp_{757} 210—220°; $D_{25}^{25} = 0,9266$; $n_D^{25} = 1,46207$; $[\alpha]_D^{25} = +29,8$. Es liegt Tanacetylalkohol vor, der z. T. im Öl als Essigester vorkommt. Das Ergebnis der Unters. ist folgendes: Blätteröl der *Washington Ceder* besteht zu 80—85% aus *Thujon*, zu 3—5% aus *Pinen*, zu 1—3% aus Tanacetylalkohol, zu 1—2% aus Tanacetylacetat. (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 201—2. Februar. [12/12. 1911.] Seattle, Univ. of Washington, Chem. Abt.) STEINHORST.

E. F. Harrison und P. A. W. Self, *Das Öl von Asa foetida und die Wertbestimmung der Droge*. (Vorläufiger Bericht.) Nach eingehender Schilderung der einschlägigen Literatur schildern Vf. ihre eigenen Verss. mit 15 verschiedenen Sorten von *Asa foetida*. Bestimmt wurden Trocknungsverlust, Harz, Öl u. Asche. W. wurde durch Trocknen bis zum konstanten Gewicht im Wassertrockenschrank bestimmt. Zur Best. des äth. Öles wurden 100 g der Droge mit W. emulgiert, auf 400 ccm aufgefüllt und aus dem Glycerinbade mit strömendem Dampf destilliert. Das Destillat wurde mit PAe. ausgeschüttelt und letzterer verdampft. Vom Öl wurde die D., der Brechungsindex bei 20°, die spez. Drehung und der Gehalt an

Schwefel bestimmt. Seine Best. nach CARIUS lieferte nur wenig brauchbare Resultate. Deshalb wurde folgende neue Methode ausgearbeitet: 0,5 g Öl wurden in einem 150 ccm-Kolben mit Kühler mit 5 ccm W. u. tropfenweise mit 5 ccm HNO_3 (D. 1,42) versetzt. Nach Beendigung der ziemlich stürmischen Rk. wurden durch den Kühler 3 g fein gepulvertes KBr zugegeben, 10 Minuten gekocht, abgekühlt und eine möglichst konz. Lsg. von 5 g NaOH zugefügt. Abdampfen in Pt-Schale zur Trockne und veraschen, Rückstand in W. lösen, HNO_3 u. HNO_2 mit HCl abdampfen u. die Sulfate wie gewöhnlich bestimmen. Es zeigte sich, daß der Gehalt an Schwefel mit der D. des Öles steigt. Die erhaltenen Werte sind in mehreren Tabellen zusammengestellt. Für garantiert echte *Asa foetida* ergab sich ein Ölgehalt von 5,8—16,4% mit einer D. von 0,915—0,993, dem gegenüber Gehalte an Schwefel von 17,5—37,8% stehen. Der Brechungsindex schwankt zwischen 1,4942 u. 1,5250, die Drehung zwischen $+6,58^\circ$ bis $-35,55^\circ$. Von den als Verfälschungsmittel in Betracht kommenden Harzen enthält *Olibanum* 10%, *Galbanum* 22% und *Ammoniacum* ca. 2% Öl. Alle 3 Öle sind schwefelfrei, dementsprechend ist die D. viel geringer, ebenso der Brechungsindex, die Drehung dagegen stets stark positiv. (Pharmaceutical Journ. [4] 34. 205—8. 17/2.) GRIMME.

L. Mascarelli, B. Toschi und T. Zambonini, *Einige neue Derivate des Diphenylmethans*. (Gazz. chim. ital. 42. I. 75—82. 17/2. 1912. [28/8. 1911.] Bologna. Allgem. chem. Univ.-Lab. — C. 1910. II. 1914.) GRIMME.

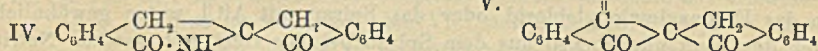
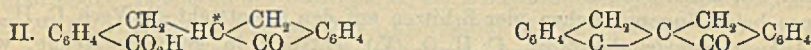
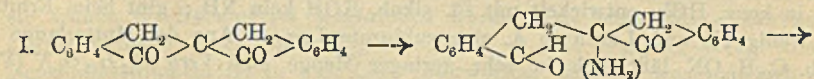
V. Grignard und Ch. Courtot, *Über einige neue α -Indenderivate*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 272; C. 1911. I. 885.) Die Methode von BODROUX, Einw. des Halogens auf die Mg-Verb., eignet sich zur Darst. der α -Halogenderivate des Indens nicht. So reagiert Brom mit der Lsg. des α -Indenmagnesiumbromids unter B. von *Tribromindan- α,β,γ* (I), farblose Stäbchen aus A., F. 133—134°. Das in ziemlicher Menge entstehende ölige Nebenprod. enthält vielleicht etwas α -Brominden und neben dem obigen Tribromindan ohne Zweifel ein Stereoisomeres desselben. — Jod bildet mit dem α -Indenmagnesiumbromid in Ggw. von Toluol α,α -*Diindenyl* (II), farblose Krystalle, F. 99—100°, ll. in Ä., wl. in Lg., liefert mit Brom in Chloroformlsg. bei 0° 2 Tetrabromide, von denen das eine, in Chlf. unl., bei 222—224° (MAQUENNEScher Block) unter Zers. schm., das andere, in Chlf. l., aus A. + Bzl. in kleinen Prismen vom F. 138—139° kristallisiert.



Jodecyan bildet mit dem α -Indenmagnesiumbromid wie das Jod, teilweise wenigstens, α,α -Diindenyl, dagegen erhält man durch tropfenweises Eintragen der α -Indenmagnesiumbromidlsg. in eine auf 0° abgekühlte, äth. Lsg. von Bromcyan α -*Brominden* (III.), gelbliche Fl., Kp.₂₂ 126°, welches durch Anlagerung von Brom leicht in das obige Tribromindan übergeht. Der Körper ist sehr reaktionsfähig. — Chloreycyan reagiert im umgekehrten Sinne unter B. von α -*Indennitril* (IV.), Kp.₁₄ 140—142°. Dieses läßt sich nur dadurch ohne Verharzung verseifen, daß es nach PINNER in das Chlorhydrat des Iminoäthers und dieser in den *Inden- α -carbonsäureäthylester*, Kp.₈ 140°, verwandelt wird, welch letzterer dann durch Verseifung die α -*Indencarbonsäure* vom F. 160° liefert. — Das Na-Derivat des Indens reagiert in analoger Weise, aber mit wesentlich niedrigeren Ausbeuten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 361—64. [5/2.*]) DÜSTERBEHN.

E. Léger, *Über die Konstitution der Chrysophansäure*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 151. 1128; 153. 114; C. 1911. II. 1346.) Nachdem sich aus den Arbeiten von O. FISCHER, FALCO und GROSZ und denjenigen von OESTERLE ergeben hatte, daß die Chrysophansäure als ein Rhein zu betrachten ist, in welchem die COOH-Gruppe durch die CH₃-Gruppe ersetzt ist, gelangte man zu dem Schluß, daß diese CH₃-Gruppe in der 3-Stellung sich befinden muß. Um die Richtigkeit dieser Auffassung zu beweisen, unterwarf Vf. die *Tetranitrochrysophansäure* der Einw. von HNO₃, in der Hoffnung, auf diese Weise zur Chrysaminsäure und darauf durch Sprengung des Anthrachinonringes zur Trinitro-2,4,6-m-oxycbenzoesäure zu gelangen. Der Vers. ergab, daß hierbei Chrysaminsäure nicht gebildet wird, wohl aber *Trinitro-2,4,6-m-oxycbenzoesäure*, F. 186,7° (korr.), in einer Ausbeute von 13,74%, wenn HNO₃, D. 1,5, verwendet wird. Hieraus ergab sich, daß die Tetranitrochrysophansäure und das Tetranitroaloemodin eine sehr ähnliche Konstitution besitzen und insbesondere die NO₂- u. OH-Gruppen in diesen beiden Verb. die gleichen Plätze einnehmen. Es ist dies ein indirekter Beweis für die Richtigkeit der obigen Chrysophansäureformel. Die Einw. von schm. KOH erbrachte den direkten Beweis. Wird die Chrysophansäure 7 Stdn. mit KOH auf 250–260° erhitzt, so verwandelt sie sich zum größten Teil in ein schwarzes Pulver, aus welchem Vf. ein Phenol, eine nach Essigsäure riechende S., Oxalsäure, eine geringe Menge von Oxy-4-m-phthalsäure-1,3 u. eine beträchtliche Menge von s. *Oxy-m-phthalsäure*, F. 308,5° (korr.), sowie eine in W. sl. S., die ebenso wie ihr K-, Ba-, Sr- u. Ca-Salz nicht kristallisierte, u. deren Lsg. selbst in starker Verdünnung durch FeCl₃ violettrot gefärbt wurde, isolieren konnte. Durch die B. der s. Oxy-m-phthalsäure ist also bewiesen, daß die Chrysophansäure das Dioxy-1,8-methyl-3-anthrachinon ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 281–83. [29/1.*]) DÜSTERBEHN.

Herrmann Leuchs und Dan Radulescu, *Über die Darstellung und die Reaktionen des Bis- α -hydrindon-(β,β)-spirans*. (Vgl. RADULESCU, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1018; C. 1911. I. 1748.) Vf. erörtern zunächst die verschiedenen möglichen Methoden, Spirane mit Hilfe der Malonester darzustellen und erwähnen verschiedene früher dargestellte Prodd., die bei der Zusammenstellung der Spirane (vgl. FECHT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3883; C. 1907. II. 1493) übersehen worden sind. Vf. beschreiben in vorliegender Arbeit die Darstellung und die Rkk. des Bis-(1)-hydrindon-(2,2)-spirans (I). Der mit Alkali entstehenden S. schreiben Vf. die Formel II. zu. Die Rk. mit alkoh. Ammoniak verläuft nicht in analoger Weise unter B. des entsprechenden Amids, sondern unter folgender Deutung des Reaktionsverlaufes, den Vf. mit allem Vorbehalt geben:



unter B. des (1)-Hydrindon-(3,4)-dihydroisochinolin-(2,3)-spirans (III). Vielleicht findet auch bei der Oximierung ein ähnlicher Vorgang statt, indem das primär

entstehende Monoxim sich in ein Derivat des Hydroisocarbostyrils oder Carbo-
styrils IV. umwandelt.

Dibenzylmalonsäureester, Kp_{23} 234—235°. Gibt bei der Verseifung in h. A. mit KOH auf dem Wasserbade neben Dibenzylessigsäure (sll. in Lg.) Dibenzylmalonsäure: Prismen, aus W. + HCl, F. 175°, kaum l. in sd. Lg. (Kp . 90°), l. in k. W. ca. 1,3:100, in h. 2,4:100, fällt aber auf Zusatz von sehr wenig HCl sofort aus; gibt in Chlf. oder $POCl_3$ mit PCl_5 bei 0° *Dibenzylmalonylchlorid*, $C_{17}H_{14}O_3Cl_2$, Kp_{17} 216—218°, Kp_{32} 232—235°, Nadeln oder Prismen, F. 68—69°, sll. in organ. Mitteln, etwas schwerer nur in PAe. — Das Chlorid gibt in Ä. mit NH_3 das *Amid* $C_{17}H_{18}O_2N_2$, Nadeln, aus A., F. 198—199°. — Das *Anilid* bildet aus A. Nadeln vom F. 196—197°. — *Bis-(1)-hydrindon-(2,2)-spiran*, $C_{17}H_{12}O_2$ (I.), B. aus Dibenzylmalonylchlorid im schwachen Vakuum bei 250—270° oder besser bei der Dest. unter 12 mm Druck bei Ggw. von 1—2% $AlCl_3$; Nadeln, aus sd. Lg., die sich später in massive, prismatische Körner umwandeln; F. 174°; swl. in sd. Lg., zll. in h. A., Amylalkohol, h. Chlf., Bzl., Essigester, Aceton, Eg., wl. in w. Ä., PAe.; Kp_{12} 255 bis 257° (korr.); erwies sich als optisch-inaktiv. Gibt mit überschüssigem Phenylhydrazin ein *Bisphenylhydrazon*, $C_{19}H_{14}N_4$, Prismen, aus A., F. 200—201°, ll. in Aceton, zll. in Chlf., l. in konz. HCl mit gelber Farbe unter Zers., unl. in verd. SS. und Alkalien. — Mit Hydroxylamin gibt das Spiran neben anderen Prodd. eine *Verb.* $C_{17}H_{13}O_3N$ von der Zus. eines Monoxims (vgl. die Einleitung u. Formel IV.), Blättchen, aus 80 Volumteilen Bzl., F. 214—215°, zll. in h. A., Essigester, Ä., wl. in h. Bzl., kaum l. in sd. W., sll. in Chlf., Aceton, swl. in h. Lg.

Säure $C_{17}H_{14}O_3$ (II.), B. aus dem Spiran in absol. A. mit 1,25 Mol. $\frac{10}{1}$ -n. NaOH bei Siedetemp.; oktaedrische Krystalle, aus h. Bzl., F. 140—142°; entwickelt gegen 220° ein Gas; sll. in h. Eg., Essigsäure, A., Essigester, Aceton, Chlf.; bildet daraus Prismen; zll. in Ä., h. Bzl., swl. in h. W. Na-Salz, $C_{17}H_{13}O_3Na$: Prismen, sll. in W., swl. in h. Aceton, absol. A., l. in gewöhnlichem A., bleibt beim Erhitzen mit 3 Mol. $\frac{1}{1}$ -n. Lauge auf 100° unverändert. Die S. läßt sich durch Krystallisation des Brucinsalzes in Aceton in opt.-akt. Form gewinnen. Durch kurzes Erhitzen auf 220° oder längeres auf 170° wird die S. anhydriert unter Rückbildung des Spirans. Der *Methylester* der S., der nicht krystallisiert erhalten werden konnte, verwandelte sich gleichfalls bei der Dest. im Vakuum unter Abspaltung von A. zum größten Teil in das Spiran zurück. — *Verbindung* $C_{17}H_{13}ON$ (III.), B. aus dem Spiran mit bei gewöhnlicher Temp. gesättigtem, absol.-alkoh. NH_3 im Rohr bei 125—130° (6 Stdn.); farblose Tafeln oder Würfel, aus 10 Tln. sd. Eg., F. 246 bis 248° (Bräunung); l. in ca. 6 Tln. sd. Eg., bildet bei der Krystallisation durch Verdunstung Nadeln, die sich leicht in die erwähnten Krystalle umwandeln lassen; schwerer l. in h. Bzl., Chlf. und A., bildet daraus sechsseitige Tafeln; swl. in Ä.; zwl. in konz. HCl; entwickelt mit sd. alkoh. KOH kein NH_3 ; gibt beim Erhitzen mit wenig Na und Lösen in A. eine rubinrote Lsg. — Aus der Mutterlange der *Verb.* $C_{17}H_{13}ON$ läßt sich in sehr geringer Menge eine *Verb.* $C_{17}H_{15}O_3N$ (VI.?) isolieren; in etwas größerer Menge entsteht sie, wenn man das Spiran nur 2 Stdn. mit A. und NH_3 auf 105—115° erhitzt; Blättchen, von faßähnlichem Umriß, aus ca. 20 Vol.-Teilen h. Bzl., F. beim raschen Erhitzen 124—128° unter Gasentw.; ll. in Eg., A., zll. in Chlf., Aceton, wl. in Ä., ll. in konz. HCl; beim Verdünnen und ebenso beim längeren Stehen oder Erhitzen auf den F. entsteht die *Verb.* $C_{17}H_{13}ON$. — *Anhydrobishydrindonspiran*, $C_{34}H_{22}O_3$ (V.), entsteht in geringer Menge, wenn man das Dibenzylmalonylchlorid oder das Spiran mit $AlCl_3$ unter gewöhnlichem Druck destilliert und ebenso aus dem Spiran bei der Dest. mit geschm. Natriumacetat; hellrote Nadeln, aus Eg., F. 256—257°; unl. in PAe., wl. in Ä., h. Bzl., A. (mit rein gelber Farbe), mehr in w. Chlf., Aceton u. Eg.; l. in wss. Ammoniak mit blauvioletter Farbe, desgleichen in NaOH, unl. in Sodalsg., fällt beim Ab-

dunden oder Ansäuern unverändert wieder aus; die ammoniakalische Fl. entfärbt sich beim Erhitzen mit Zn-Staub. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 189—201. 10/2. [13/1.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.)
BUSCH.

E. Schulze und G. Trier, *Zur Frage der Identität des aus Melasse dargestellten Guaninpentosids mit dem Vernin*. Vff. sind der Ansicht, daß für die Annahme einer Verschiedenheit zwischen dem Vernin und dem von ANDRLÍK (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 35. 437; C. 1911. I. 1766) aus Melasseabfallaugen isolierten Guaninpentosid kein Grund vorliegt. Krystallwasserhaltiges Vernin, bezw. Guanosin (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 70. 143; C. 1911. I. 651) zeigt $[\alpha]_D^{20} = -8,4^\circ$ (0,1069 getrocknetes Prod. in 20 cem 1,5%ig. H_2SO_4). Die Differenz mit dem von ANDRLÍK gefundenen Wert $-13,95^\circ$ sagt bei der großen Verdünnung und der damit verbundenen Ungenauigkeit der Best. nicht viel aus. Die von ANDRLÍK für das Guaninpentosid angegebene Zus. $C_{10}H_{13}O_6N_5 + 2H_2O$ entspricht der von SCHULZE, CASTORO (Ztschr. f. physiol. Ch. 41. 455; C. 1904. I. 1656) für Vernin angenommenen. — Vff. kommen zu dem Schlusse, daß bis heute nur ein einziges in der Natur auftretendes Guaninpentosid bekannt ist, die Guanin-d-ribose, für die zweckmäßig der Name Vernin beibehalten wird. (Ztschr. f. physiol. Ch. 76. 145—47. 10/1. 1912. [22/10. 1911.] Zürich. Agrik.-chem. Lab. der Eidgen. Techn. Hochschule.) BUSCH.

M. Tswett, *Über Reicherts Fluoreszenzmikroskop und einige damit angestellte Beobachtungen über Chlorophyll und Cyanophyll*. Der Vf. hat Spirogyra-, Oscillaria- u. Helodeablätter im REICHERTSchen Fluoreszenzmikroskop (vgl. S. 187) betrachtet. Chloroplasten und Protoplasten (Oscillaria) leuchten in glühendem Carmoisinrot. Bei Spirogyra sp. u. Helodea fand der Vf. ein doppeltes rotes Band $\lambda = 685-670$ u. $\lambda = 660-650$. Das zweite, offenbar vom Chlorophyllin β herrührende ist sehr schwach. Die Hauptabsorption des Chlorophyllins α liegt in äth. Lösung bei λ 428—426, im Chloroplasten bei λ 445, im Bereich der im Fluoreszenzmikroskop verwendeten Strahlen. Das Hauptabsorptionsband des Chlorophyllins β liegt in äth. Lsg. bei λ 462—448, im Blatt oder bei Spirogyra auf der Linie F_1 , kann also im Wellenzuge der verwendeten Lichtquelle nicht mittönen. Das Oscillariaklumpchen fluorescierte in etwas höher temperiertem Rot (λ 670—630). (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 29. 744—46. 25/1. 1912. [27/12. 1911.])
BLOCH.

J. Grabowski und L. Marchlewski, *Zur Hämopyrrolfrage*. (Vorläufige Mitteilung.) Die Vff. prüften das kürzlich von KNORR und HESS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 275S; C. 1911. II. 1536) synthetisch hergestellte Dimethyläthylpyrrol auf die Fähigkeit, mit Diazoniumverbb. zu reagieren, u. zwar auf die gleiche Art, wie sie früher für Hämopyrrol beschrieben wurde. Das nach WILLSTÄTERS modifizierter Methode hergestellte Präparat wurde in äth. Lsg. der Wrkg. von 2 Mol. Benzoldiazoniumchlorid in wss. Lsg. unterworfen. Hierbei wurde jedoch ein ganz anderes Verhalten als im Falle des Hämopyrrols beobachtet (vgl. MARCHLEWSKI, RETINGER, Biochem. Ztschr. 10. 437; C. 1908. II. 419). Beim Durchschütteln, auch bei längerem, bildet sich nur eine dicke, orangegefärbte Abscheidung von seiden-glänzenden Nadelchen des Chlorhydrats des Benzolazodimethyläthylpyrrols, $(C_8H_{12} \cdot N \cdot N_2 \cdot C_6H_5)_2HCl$; dieses hat keinen F., es beginnt bei 120° sich zu zers. und schäumt bei ca. 155° auf. Eine Disazoverb. konnte auf keine versuchte Art erhalten werden. — Dieses Resultat beweist nach den Vff., daß Trisubstitutionsprodd. des Pyrrols nur mit 1 Mol. Diazoniumsalz zu reagieren vermögen. Die frühere Ansicht, nach welcher im Hämopyrrolabkömmling $C_8H_{11}N \cdot (N_2 \cdot C_6H_5)_2$ eine $N_2 \cdot C_6H_5$ -Gruppe an den Stickstoff gebunden ist, dürfte danach unwahrscheinlich sein. Dagegen spricht

auch seine große Stabilität gegen HCl, gegen H-Säure usw. — Die neuerlich versuchte *pyrogene Reduktion des Methyl-n-propylmaleinimids* (Formel nebenstehend; vgl. BURACZEWSKI und MARCHLEWSKI, Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1906. 13; C. 1906. I. 1748) ergab dieses Mal Azofarbstoffe vom Typus $C_{20}H_{22}N_2Cl$ und $C_{28}H_{32}N_2Cl$ in Form krystallisierter Chlorhydrate. Diese synthetischen Farbstoffe zeigen sowohl in salzsaurer als auch in neutraler Lsg. genau das gleiche Spektrum wie die aus dem natürlichen Hämopyrrol erhaltenen. Aus dieser Identität der spektralen Eigenschaften ziehen die Vff. den Schluß, daß das Hämopyrrolproblem vor allem in Bereich der β, β -Disubstitutionsprodd. des Pyrrols zu verfolgen ist. — Das Spektrum der Monoazopyrrole ist sehr verschieden von dem der Disazopyrrole. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 453—56. 24/2. [8/2.] Krakau.) BLOCH.

Richard Willstätter und Heinr. H. Escher, *Über das Lutein des Hühner-eidotters*. Die Einteilung der chemisch indifferenten Pigmente in petrolätherlösl. KW-stoffe (Carotingruppe $C_{40}H_{56}$) und in alkohollösl. Sauerstoffverb. (Xanthophyllgruppe $C_{40}H_{56}O_2$) (vgl. WILLSTÄTTER, MIEG, LIBBIGS Ann. 355. 1; C. 1907. II. 1079) bewährt sich bei der Ausdehnung der Unters. auf einige andere gelbe Pigmente pflanzlichen sowie tierischen Ursprunges. Während Vff. vor kurzem (Ztschr. f. physiol. Ch. 64. 47; C. 1910. I. 745) den Tomatenfarbstoff, das Lycopin als ein zweites Glied der Carotingruppe beschrieben haben, finden sie in vorliegender Arbeit in dem indifferenten Pigment des Hühneridotters ein Isomeres des Xanthophylls, das dem schon bekannten äußerst nahe steht. Der Farbstoff des Corpus luteum, worüber ESCHER eine Unters. begonnen hat, erweist sich als ein Vertreter der KW-stoffgruppe. — Vff. beschreiben die Isolierung des Hühneridotterfarbstoffes *Lutein*, wobei sich Aceton am geeignetsten erwies; die Beschreibung der Trennung von den farblosen Stoffen des Eidotters, namentlich von den Phosphatiden, Fetten u. dem Cholesterin ist aus dem Original zu ersehen; ausgehend von 6000 Hühner-eiern, betrug die Ausbeute an Rohprod. des Farbstoffes 4 g.

Das Lutein besitzt die Zus., die physikalischen, namentlich die optischen Eigenschaften des Xanthophylls der Chloroplasten, aber ist doch nicht mit diesem identisch; unterscheidend ist sein erheblich höherer F.; man kann es als ein Glied der Xanthophyllgruppe, als *Xanthophyll b* registrieren. Es bildet aus Methylalkohol Krystalle von der Zus. $C_{40}H_{56}O_2 + CH_3OH$, aus CS_2 bei langsamer Krystallisation Prismen, bei rascher ziegelrote Konglomerate mikroskopischer Spieße ohne Krystalllösungsmittel; der Krystallmethylalkohol wird im Vakuum über P_2O_5 erst in ca. 10 Tagen abgegeben, wobei der F., wohl infolge von Zutritt von O, um 12° sinkt; F. scharf bei $192-93^\circ$ (korr. $195-96$); *Xanthophyll* schm. nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei $170,5-171,5^\circ$ (korr. $173,5-174,5^\circ$); bei beiden wird der F., wahrscheinlich infolge beginnender Oxydation, leicht herabgedrückt. Das Lutein unterscheidet sich vom Carotin durch die Verteilung zwischen A. oder Holzgeist und PAe.; vermischt man die alkoh. Lsg. mit PAe. und fügt die eben zur Entmischung erforderliche Menge W. hinzu, so befindet sich das Lutein (wie das Xanthophyll) zum allergrößten Teil in der alkoh. Schicht; es ist sl. in Chlf., zll. (1 g in ca. 400 ccm) in w. CS_2 , viel schwerer in k., leichter l. in Bzl. und Ä. schon in der Kälte; fast unl. in k. PAe.; swl. in sd., zwl. in sd. Methylalkohol (1 g in ca. 1 l); es bildet aus Methylalkohol bei langsamer Abkühlung Prismen, oder rhomboedrische, fast würfelförmige Täfelchen, bei schneller Ausscheidung unscharf vierseitige Blättchen; die Krystalle sind u. Mk. in der Aufsicht bernsteingelb, in der Durchsicht bläulich gelb, die Farbe wechselt aber mit der Dicke; das aus Chlf. + PAe. gefällte feinkrystalline Mehl ist framboise bis zinnoberrot, das Pulver

ziegelrot bis mennigrot; es ist in verd. Lsgg. goldgelb, in CS_2 geht die Farbe mehr nach Rot. Es addiert in Ä. Jod unter B. von dunkelvioletten Spießen (u. Mk.).

Im Absorptionsspektrum der Lsg. in A. und CS_2 sind die Xanthophylle *a* und *b* vollkommen übereinstimmend. Die gefundenen Zahlen differieren etwas von den zu kurzen Angaben von WILLSTÄTTER, MIEG (l. c.) und werden durch die von den Verfassern ausgeführten Messungen verbessert. Lutein zeigt in A. ein Spektrum von zwei Bändern in der blauen und indigoblauen Region, außer der fast beim Beginn von Violett einsetzenden Endabsorption; *Carotin* weist die gleichen Absorptionsstreifen um ca. 4–8 $\mu\mu$ gegen Rot hin verschoben auf. In CS_2 unterscheiden sich die Xanthophylle charakteristisch von *Carotin* (vgl. l. c.); das Spektrum der Xanthophylle besteht aus zwei im Grün und Blau und zwar gleichfalls mehr gegen Violett (als beim *Carotin*) liegenden Absorptionsbändern, dazu kommt aber noch ein deutliches drittes Band im Indigoblau. (Ztschr. f. physiol. Ch. 76. 214–25. 10/1. 1912. [12/11. 1911.] Zürich. Chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) BUSCH.

L. Lewin und E. Stenger, *Spektrophotographische Untersuchungen über Urobilin* (mitgeteilt von L. Lewin). Allen als *Urobilin* bezeichneten Körpern kommt ein Streifen auf der Grün-Blaugrenze zu, und zwar bei 494 $\mu\mu$. Alkoholische u. saure was. Lsgg. verhalten sich in dieser Beziehung gleich. Die Lageschwankungen betragen nur 3 $\mu\mu$. Bei dem „Urobilin“ aus Hämatorporphyrin ist die Differenz 6 $\mu\mu$. Bei allen Urobilinen erfährt durch Alkalisierung ihrer Lsg. der „Urobilinstreifen“ eine Verschiebung nach dem roten Spektrumende zu. Auch diese Lageverschiebung zeigt innerhalb der zulässigen Messungsfehler einen konstanten Betrag. Die gleichsinnige Verschiebung des „Urobilinstreifens“ bei der Fluoreszenzrk. mit Chlorzink und Ammoniak in der alkoh. Lsg. ist gleichfalls nur auf eine Alkalisierung der Lsg. zurückzuführen. Die Lagewerte stimmen mit denen der nur alkalisierten Lsg. gut überein. — Das Hydrobilirubin nach HOPPE-SEYLER und das aus Hämatorporphyrin nach NENCKI u. SIEBER hergestellte Präparat enthalten noch einen unbekanntes Körper, dem zwei besondere Absorptionsstreifen bei 580, bzw. 628 $\mu\mu$ zukommen. Dadurch nehmen diese Präparate eine besondere Stellung ein. Eine Verschiedenheit des Hydrobilirubins gegenüber reinstem Urobilin wurde auch auf dem Wege der quantitativen Spektrophotometrie nachgewiesen. Dem letzteren kam ein dreifaches Extinktionsvermögen zu (vgl. CHARNAS, Biochem. Ztschr. 20. 401; C. 1909. II. 1357). (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 144. 279–86. 16/2. Berlin. Pharmakol. Lab. von L. LEWIN u. photochem. Lab. d. Techn. Hochschule.) RONA.

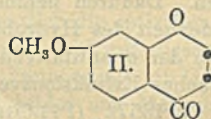
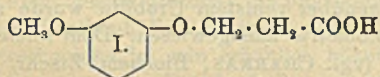
Carl Bülow, *Über die Konstitution der sogenannten Pyrazolincarbonsäuren* Ed. Buchners. Eine Erwiderung. Der Vf. verteidigt die von ihm (S. 353) vorgeschlagene Formulierung der Pyrazolincarbonsäuren gegen die Einwände BUCHNERS (S. 665). Für das Reaktionsprod. aus Diazoessigeste und Fumarsäureester wird als gleichberechtigt mit der „Azin“-formel die Formel $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{N}$ diskutiert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 528–33. 24/2. [31/1.] Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.) SCHMIDT.

G. Poma, *Das 2,6-Dimethylpyron als Lösungsmittel*. Das 2,6-Dimethylpyron besitzt eine hohe molekulare Gefrierpunktserniedrigung, die sich aus der Best. der Schmelzwärme zu 58,7, aus zahlreichen Gefrierpunktserniedrigungen indifferenten organischer Substanzen von genügender Stabilität zu 64,6 ergibt. Die Mol.-Geww. organischer Hydroxylverb., wie Benzoesäure u. Thymol, ergaben sich nicht höher als normale, was doch hätte der Fall sein müssen, wenn das γ -Dimethylpyron ein assoziierendes Lösungsmittel wäre wie etwa das Bzl. u. Naphthalin. Ja, sie waren

sogar etwas niedriger als die normalen Mol.-Geww., vielleicht infolge von B. ionisierter Salze der gel. Substanz mit dem Lösungsmittel. Die Mol.-Geww. einiger Elektrolyte ergaben sich, mit Ausnahme des LiCl, ziemlich erheblich unterhalb der theoretischen. Diese Tatsache ist für die substituierten Ammoniumjodide nicht in Übereinstimmung mit den für die molekulare Leitfähigkeit gefundenen Werten; dagegen bestätigen beim LiBr, LiCl, NaJ die kryoskopischen Messungen die Leitfähigkeitsmessungen. Bei LiCl hat man sogar Anzeichen für eine molekulare Assoziation. Das γ -Dimethylpyron selbst ist eine schwach assoziierte Fl., wie aus seiner spezifischen Oberflächenenergie und deren Temperaturkoeffizienten, sowie aus dem hohen Betrage seiner spezifischen Wärme hervorgeht. Es hat außerdem eine beträchtliche dissoziierende Kraft. Doch äußert sie sich im entgegengesetzten Sinne wie beim W., und so ist im Gegensatz zu diesem in der Reihe der Alkali-haloide der Dissoziationsgrad am größten beim NaJ, kleiner beim LiBr und am kleinsten beim LiCl. Vf. schließt hieraus, daß man den Dissoziationsprozeß nicht ausschließlich vom chemischen, sondern auch vom physikalischen Standpunkte betrachten müsse. Die neu bestimmten Konstanten des γ -Dimethylpyrons sind die folgenden: Spezifisches Gewicht bei $137^{\circ} = 0,9953$; bei $183^{\circ} = 0,9483$; spezifische Wärme der festen Substanz zwischen 0 u. $100^{\circ} = 0,368$; der fl. zwischen $152,3$ u. $183^{\circ} = 0,550$; Schmelzwärme in kleinen Calorien = 560; molekulare Gefrierpunkts-erniedrigung aus der Schmelzwärme = 58,7; aus kryoskopischen Messungen = 64,6; Oberflächenspannung bei $137^{\circ} = 30,76$; bei $183^{\circ} = 26,31$; molekulare Oberflächenenergie bei $137^{\circ} = 767,1$; bei $183^{\circ} = 677,5$; Temperaturkoeffizient der Oberflächenspannung = 1,94; molekularer Assoziationsfaktor = 1,21 (?). (Gazz. chim. ital. 41. II. 518—38. 5/12. [11/8.] 1911.)

BVK.

A. Tschitschibabin und I. Nikitin, *Über 3-Methoxybenzohydro- γ -pyron*. Vf. waren bestrebt, 3-Methoxybenzohydro- γ -pyron (II.) zu synthetisieren, da dasselbe in naher Beziehung zum Brasilin steht. — Verb. $C_{10}H_{12}O_4$ (I.), aus β -jodpropionsaurem Natrium und Monomethylresorcinatrium durch Eindampfen der wss. Lsg.



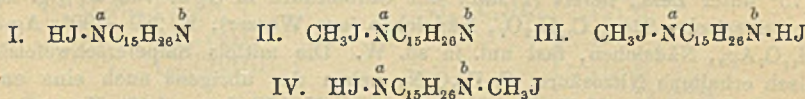
Ausbeute 8—10%. F. $82,5^{\circ}$; Nadeln aus Lg. — Ag- $C_{10}H_{11}O_4$, farbloses, krystall. Pulver, l. in h. W. — 3-Methoxybenzohydro- γ -pyron, $C_{10}H_{10}O_3$ (II.), entsteht beim Behandeln obiger S. in Benzollsg. mit P_2O_5 während 3-stdg. Kochen; dünne, farblose Nadeln aus h. W., F. 55° ; ll. in Ä., A., Bzl., Chlf., Essigester; wl. in Lg. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. 1185—89. 8/10. 1911. Moskau. Organ. Lab. d. Techn. Hochschule.)

FRÖHLICH.

E. Paternò und C. Maselli, *Organisch-chemische Synthese mittels des Lichtes*. VII. Mitteilung. *Photosynthese eines neuen Alkaloids aus Acetophenon und Ammoniak*. (Vgl. Gazz. chim. ital. 40. II. 532; C. 1911. I. 552.) Acetophenon wurde in Lsg. mit A., der mit NH_3 gesättigt war, mehrere Monate in verschlossener Flasche dem Lichte ausgesetzt. Die anfangs farblose Lsg. nimmt eine intensiv gelbe Färbung an. Beim Öffnen der Flasche wurde kein Druck wahrgenommen. Abdampfen auf dem Wasserbade u. das restierende Öl mit Wasserdampf destillieren. Es geht nur Acetophenon über. Das im Kolben verbleibende Öl wird vom W. befreit u. in sd. A. aufgenommen. Aus der filtrierten konz. Lsg. scheiden sich beim Abkühlen große, farblose, durchsichtige Krystalle u. ein weiches, gelbes Harz aus,

welches mit k. Ä. herausgelöst wird. Die Krystalle werden aus Bzl. umkrystallisiert. F. 227°. Sublimiert ohne Zers. Wl. in sd. W., l. in A. mit stark alkal. Rk., l. in k. Eg., in konz. H₂SO₄ mit gelber Farbe, die auf Zusatz von Kaliumbichromat in Smaragdgrün umschlägt. Bei einem zweiten 4-monatlichen Vers. wurden die Krystalle in verd. HCl aufgenommen. Das Salz ergab bei der Zers. wieder die Verb. vom F. 227°. Das in HCl unl. Harz wurde in Ä. + Lg. aufgenommen. Beim Abdampfen scheiden sich große Krystalle und Harz ab. Umkrystallisiert aus 1 A. + 3 Lg. F. 122°. Identifiziert als *Acetophenonpinakon*. Weitere Verss. der Vff. bezweckten die Ausbeute der neuen Verb. zu erhöhen. Jedoch gelang es nicht, höher als 20% zu gelangen. Das neue *Alkaloid*, dessen Zus. der Formel C₁₅H₁₈N₂ entspricht, bildet große, durchsichtige, trikline Tafeln. Die kristallographischen Abmessungen sind an einem Bilde erläutert, betreffs dessen auf das Original verwiesen wird. F. 227° ohne Zers. Wl. in sd. W., in k. Ä. u. k. PAe., zll. in A. mit stark alkal. Rk., l. in Essigsäure, H₂SO₄ u. HNO₃, mit HCl gibt es ein wl. Salz. Die Mol.-Gew.-Best. ergab im Mittel 274,0, der Theorie entspricht 262. — *Salze: Nitrat*. Weißes Krystallpulver aus W. F. 258° unter Zers. — *Chlorhydrat*. Weißes Krystallpulver, das bei 270° noch nicht schm., und bei 350° sich noch nicht zers. — *Chloroplatinat*. Fleischrote Blättchen. Zers. sich bei 260° ohne zu schm. — *Nitrosoderivat*. B. durch Einw. von 20%ig. KNO₂-Lsg. auf die Lsg. in Eg. Glänzende Blättchen aus w. Bzl. F. 218° unter Zers. Sll. in A. (Gazz. chim. ital. 42. I. 65—75. 17/2.; Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 21. I. 235—43. 18/2.) GRIMME.

Charles Moureu und Amand Valeur, *Die Frage der Symmetrie des Sparteins*. Vff. stützten bisher ihre Ansicht von der Symmetrie des Sparteinmoleküls auf folgende Beobachtungen. 1. Das Spartein, C₁₅H₂₆N₂, bildet zwei verschiedene Monojodmethylate, das α- und α', deren Jodhydrate, C₁₅H₂₆N₂·CH₃J·HJ, bei 220° unter Verlust von CH₃J zers. werden. Hierbei entsteht in beiden Fällen dasselbe Sparteinmonojodhydrat, welches auch durch Anlagerung von 1 Mol. HJ an Spartein erhalten wird. — 2. Das Sparteinmonojodhydrat, C₁₅H₂₆N₂·HJ, verwandelt sich beim Erhitzen mit CH₃J im Rohr auf 135° in ein Gemisch der beiden α- u. α'-Jodmethylatjodhydrate, C₁₅H₂₆N₂·CH₃J·HJ. — 3. Sieht man von der Hypothese der Möglichkeit eines gegenseitigen Austausches von CH₃J und HJ im Laufe dieser Rkk. ab, so kommt man notwendigerweise zu der Folgerung, daß das Spartein s. ist, und daß die Jodmethylate N-Stereoisomere sind. Vff. haben nach neuen Beweisen für die Richtigkeit dieser Schlußfolgerungen gesucht und zu diesem Zweck zunächst das *Isosparteïn* (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 1184; C. 1908. I. 651), welches notwendigerweise a. sein muß, denselben Rkk. unterworfen, welche sie zu der Annahme der Symmetrie des Sparteins geführt hatten.

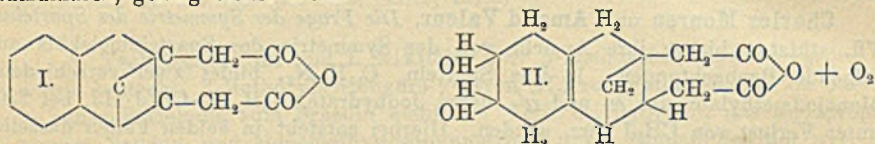


Betrachtet man das Isosparteïnmonojodhydrat, C₁₅H₂₆N₂·HJ, so ist es von vornherein klar, daß die HJ von dem am stärksten basischen N-Atom gebunden ist, von demselben, an dem sich das CH₃J in jedem der beiden stereoisomeren Jodmethylate angelagert hat. Bezeichnet man die beiden N-Atome des Isosparteins mit a u. b, so hat man für das Jodhydrat die Formel I., für das eine oder andere Jodmethylat die Formel II. und für deren Jodhydrate die Formel III. Die Einw. des CH₃J auf das Isosparteïnjodhydrat würde also, wenn es sich hier um eine einfache Anlagerung von CH₃J handelt, ein neues Jodmethylatjodhydrat IV. liefern.

Wenn man aber das eine oder andere, bereits bekannte Isosparteinjodmethylatjodhydrat erhält, so wird man daraus folgern müssen, daß eine Verdrängung der HJ durch das CH_3J stattgefunden hat. Letzteres ist in der Tat der Fall, denn bei der Einw. von CH_3J auf das Isosparteinjodhydrat im Rohr bei 135° entsteht kein neues Jodmethylatjodhydrat, sondern das bereits bekannte α -Jodmethylatjodhydrat des Isosparteins. — Der Beweis für die Symmetrie des Sparteins ist also nicht erbracht. Die Einw. des CH_3J auf die Jodhydrate des Sparteins und Isosparteins besteht also nicht in einer einfachen Anlagerung des CH_3J , sondern es ist anzunehmen, daß das CH_3J die HJ verdrängt, und diese sich an das am schwächsten basische, das CH_3J aber an das am stärksten basische N-Atom anlagert.

Die Schlußfolgerung, wonach das α - u. α' -Sparteinjodmethylat N-Stereoisomere sind, konnten Vff. dagegen durch direkte Verss. als zu Recht bestehend erweisen. Bei der Zers. der den Jodmethylaten entsprechenden quartären Ammoniumbasen durch Hitze liefern nämlich beide Ammoniumbasen u. a. α -Methylspartein. — Das zu den letzteren Verss. benutzte α' -Sparteinjodmethylat zeigte das $[\alpha]_D = -47^\circ 65'$. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 309—12. [5/2.*]) DÜSTERBEHN.

F. Angelico, *Über das Pikrotoxin*. (Forts. von Gazz. chim. ital. 41. I. 46; C. 1911. I. 1064.) Der Abbau von *Pikrotin* u. *Pikrotoxin* hat bisher zu der Reihe der folgenden Verb.: $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_4 \rightarrow \text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_6 \rightarrow \text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_6 \rightarrow \text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_7$ geführt. Für *Pikrotoxin* ist wohl eine Konstitution der Formel I. anzunehmen, *Pikrotin*, $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_7$, erscheint als ein Octohydronaphthalin der Formel II. u. *Pikrotoxinin*, $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_6$, als ein Hexahydronaphthalinderivat. Die Funktion der O_2 völlig aufzuklären, gelang bisher nicht.

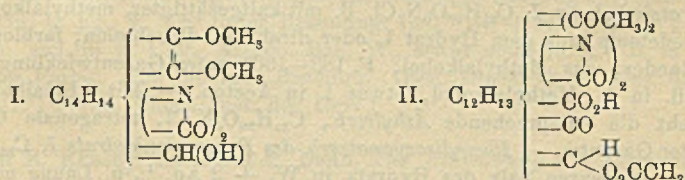


Experimenteller Teil. Einw. von HJ und rotem Phosphor auf *Pikrotin* und *Pikrotoxinin*, bzw. *Pikrotoxin* des Handels. Dabei wurde die *Säure* $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_4$, Krystalle (aus Bzl.), F. 135° , erhalten, ferner ließ sich neben anderen in ihrer Natur nicht aufklärbaren Prodd. das *Keton*, $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_3$, bzw. sein Oxim, F. 210° , isolieren. Dieses *Keton*, bzw. sein Monochlorprodukt, $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{Cl}$, liefert mit der dreifachen Menge PCl_5 auf dem Wasserbade eine *Verb.* $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{O}_3\text{Cl}_2$, Krystalle (aus A.), F. 168 — 169° . Die neben den SS. $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_6$ und $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_6$ entstehende *Säure* $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_4$ liefert mit KMnO_4 in alkal. Lsg. die *Säure* $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_7$, (s. u.). Beim Umkrystallisieren der S. $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_4$ ließen sich geringe Mengen der *Säure* $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_6$, Nadelchen (aus W.), F. 180° , gewinnen. Die zweibasische S. $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_7$, F. 175° unter Zers., liefert (1 Mol.) mit Chromsäure in Ggw. von 25%ig. H_2SO_4 die zweibasische *Säure* $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_7$, Nadelchen (aus Wasser), F. 289 — 290° ; Ag-Salz, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_7\text{Ag}_2$, Nadelchen, fast unl. in sd. W. Die mittels Salpeterschwefelsäuregemisch erhaltene Nitrosäure, $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{N}$, neben der übrigens auch eine andere *Verb.* (C 60,20, bzw. 60,69, H 6,20, bzw. 6,30, N 4,18, bzw. 4,46), Krystalle (aus A.), F. 86 — 87° , unl. in Alkali, entsteht, gibt in ammoniakalischer Lsg. mit H_2S am Rückflußkühler die *Aminosäure*, $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{N}$, H_2O , fast weiße, lange Nadeln, F. 175 — 176° , die mit KMnO_4 eine *Verb.* $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_6$, Nadelchen (aus Bzl.), F. 95° (Ag-Salz, $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_6\text{Ag}$) liefert. (Gazz. chim. ital. 41. II. 337—49. 8/11. [16/6.] 1911. Palermo. Chem.-pharmaz. Univ.-Lab.) ROTH-Cöthen.

James Johnston Dobbie und John Jacob Fox, *Die Absorptionsspektren von Chinin, Cuprein, 6-Methoxychinolin und 6-Oxychinolin*. Wie Chinolin u. Cinchonin

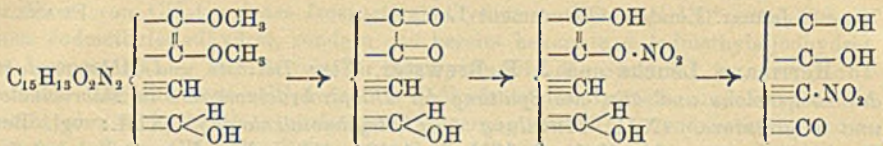
(Journ. Chem. Soc. London 99. 1254; C. 1911. II. 622) haben auch *6-Methoxychinolin*, Kp_{810} 254°, Kp_{220} 236—237°, und *Chinin* sowie auch *6-Oxychinolin* und *Cuprein* nahezu identische Absorptionsspektren. (Journ. Chem. Soc. London 101. 77—81. Januar. London. Government Lab.) FRANZ.

Herrmann Leuchs und J. F. Brewster, *Über Derivate und Abbauprodukte des Brucinolons und über die Spaltung der Dihydrobrucinonsäure in Isobrucinolon und Glykolsäure*. (XIV. Mitteilung über Strychnosalkaloide.) (XIII.: vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3049; C. 1911. II. 1943.) Vff. haben festgestellt, daß bei der Oxydation des Brucins (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1713; C. 1908. II. 75) neben der *Brucinonsäure* nur die sogenannte *Dihydrobrucinonsäure* sich als weiteres Prod. in geringen Mengen vorfindet. Wegen ihrer Schwerlöslichkeit ist sie nicht mit völliger Sicherheit aus der Brucinonsäure zu entfernen. — Vff. sind zu der Ansicht gekommen, daß die Dihydrobrucinonsäure mit der Brucinolsäure stereoisomer ist in bezug auf die sekundäre Alkoholgruppe; denn der hauptsächlichste Einwand hiergegen, daß nämlich die Dihydrosäure gegen wenig überschüssige, verd. NaOH in der Kälte beständig ist, während die Brucinolsäure dadurch glatt in Brucinolon und Glykolsäure gespalten wird, wird durch die Beobachtung der Vff. hinfällig, daß auch die Dihydrosäure, in der Kälte allerdings nur in geringer Menge, beim Kochen mit $1\frac{1}{2}$ Mol. Lauge aber in guter Ausbeute eine Spaltung in ein neutrales Prod. Isobrucinolon und in Glykolsäure, entsprechend der Gleichung: $C_{23}H_{20}O_8N_2 + H_2O = C_{21}H_{22}O_6N_2 + C_2H_4O_3 + H_2O$, erleidet. Demnach zeigen beide SS. wohl einen quantitativen Unterschied, verhalten sich aber qualitativ chemisch völlig gleich, und es liegt kein Bedenken mehr vor, sie als Stereoisomere anzusehen. Als wichtige Folgerung für das Brucin ergibt sich daraus die Annahme einer sekundären Alkoholgruppe auch für dieses, da ja die Dihydrosäure auch durch direkte Oxydation des Alkaloids entsteht. — Die Darst. der *Brucinolsäure* nach der früher gegebenen Vorschrift (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 774; C. 1909. I. 770) gab ein nur durch geringe Mengen Dihydrosäure verunreinigtes Prod. Die Spaltung derselben zur Darst. des *Brucinolons* wird besser mit 1,25 anstatt mit 1,5 Mol. NaOH ausgeführt; das reine Brucinolon ist farblos und zeigte nach dem Auskochen mit 30 Volumteilen absol. A. und Umkrystallisieren aus h. Eg. einen F. gegen 270°; auf verschiedene Weise gereinigte Prodd. zeigten $[\alpha]_D =$ ca. —34 bis —35°; dieser Unterschied mag bedingt sein durch größere Reinheit, vielleicht aber auch durch die nicht unbeträchtlichen Fehler der Ablesung oder die Einflüsse, die Lichtart und Konzentration auf $[\alpha]$ haben (vgl. Original).

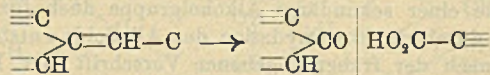


Die Formel des Brucinolons läßt sich nach Schema I. auflösen; die auch in der Brucinolsäure vorhandene sekundäre Alkoholgruppe wurde durch Darst. eines Acetylbrucinolons charakterisiert. Ebenso gab sich diese Gruppe im *Bisapomethylbrucinolon* (früher Desmethylbrucinolon genannt) durch die Aufnahme eines Acetylrestes zu erkennen, während zwei weitere in die aus den Methoxylgruppen entstandenen Phenolhydroxyle eintraten. — Die Einw. von konz. HNO₃ führte ebenso wie die der verd. zu einer Entmethylierung des Brucinolons, sekundär erfolgte aber unter Reduktion des zuerst entstandenen Chinons der Eintritt einer Nitro-

gruppe; gleichzeitig aber wurden, wie es scheint, zwei Wasserstoffatome wegoxydiert, die vermutlich der Alkoholgruppe entstammten. Diese Vorgänge werden durch das folgende Schema verdeutlicht:



In dem schon früher (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3703; C. 1909. II. 1877) dargestellten Brucinolonhydrat I, in dem eine Gruppe $\text{—N}\cdot\text{CO—}$ des Brucinolons (I.) zu $\text{—NHHO}_2\text{C—}$ aufgespalten sein soll, haben Vff. die Iimidogruppe charakterisiert, durch Wasserabspaltung beim Erhitzen unter Rückbildung des Ausgangsmaterials und zweitens durch ihre Vereinigung mit Phenylisocyanat unter B. einer Phenylureidosäure; die Carboxylgruppe des Brucinolonhydrats I wurde nachgewiesen durch Darst. eines Äthyl- u. Methylesters. — Ein Isomeres des Brucinolonhydrats I, das Brucinolonhydrat II erhielten Vff. aus dem früher (l. c.) beschriebenen, bei der Spaltung der Brucinolsäure entstehende Nebenprod. $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_6\text{N}_2$ (vgl. den experimentellen Teil); dieses Hydrat II. unterscheidet sich vom Hydrat I. durch die geringe Neigung zur Wasserabspaltung; die Ursache der Isomerie dieser beiden Hydrate sehen Vff. darin, daß bei ihnen verschiedene Säureamidgruppen des Brucinolons aufgespalten sind. — Nach der Charakterisierung der einzelnen Gruppen des Brucinolons in vorstehend beschriebener Weise, haben Vff. das Acetylderivat durch Oxydation weiter abgebaut. Anscheinend wird dabei unter Aufnahme von 3O folgende Gruppierung oxydiert:



unter B. einer Ketosäure (II.), aus der leicht CO_2 abgespalten werden kann.

Nitrobisapomethyldehydrobrucinolon, $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_7\text{N}_2$, B. aus Brucinolon in eiskalter HNO_3 (D. 1,4); orangegelbe, schildförmige Blättchen, aus konz. HNO_3 ; l. in starker HNO_3 u. HCl , swl. in h. Eg., W., A.; l. in Alkalien unter Dunkelfärbung und anscheinend unter Zers. — *Triacetylderivat des Bisapomethylbrucinolons*, $\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{O}_8\text{N}_2$, B. aus Bisapomethylbrucinolon mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf dem Wasserbade; vier- oder sechsseitige Blättchen, aus 50%ig. Essigsäure, F. 260—261°; sll. in Chlf., schwerer in Eg., Aceton, h. A., swl. in Ä., h. W. — *Salzsaurer Brucinolonhydratmethyl ester I*, $\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{O}_6\text{N}_2\text{Cl}$, B. mit kaltgesättigter, methylalkoholischer HCl bei Siedetemp. aus dem Hydrat I. oder direkt aus Brucinolon; farblose, tetragonale Oktaeder, aus Methylalkohol, F. 189—190° unter Gasentwicklung; sll. in Wasser, zll. in A., Methylalkohol, etwas l. in Aceton. — Mit äthylalkoholischer HCl entsteht die entsprechende *Äthylverb.*, $\text{C}_{23}\text{H}_{29}\text{O}_6\text{N}_2\text{Cl}$, tetragonale Oktaeder, F. 181° unter Gasentw. — *Phenylisocyanatverb. des Brucinolonhydrats I*, $\text{C}_{28}\text{H}_{29}\text{O}_7\text{N}_3$, B. aus dem salzsauren Salz des Hydrats in W. + 2 Äq. $\frac{1}{1}$ -n. Lauge mit 2 Mol. Phenylisocyanat bei 0°; weißes Pulver, aus Alkali + HCl , F. nach vorherigem Sintern ca. 192° unter Aufschäumen; ll. in A., Aceton, wl. in Bzl.; schm. in sd. W. und löst sich etwas; ll. in Laugen, unl. in verd. SS. — *Brucinolonhydrathydrochlorid I* gibt bei 250° unter vermindertem Druck *Brucinolon*, das so erhalten farblose Prismen, aus h. Eg., vom F. 267—268° bildete und $[\alpha]_D^{22} = -37,2^\circ$ (0,0961 g in 2,106 g Eg.-Lsg.). Es entstand auch aus dem freien Brucinolonhydrat I bei 135° im Vakuum über P_2O_5 und zeigte so $[\alpha]_D^{22} = -37,7^\circ$ (3,93%ig. Lsg. in Eg.).

Brucinolonhydrat II, $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_6\text{N}_2$, B. aus dem Nebenprod. $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_6\text{N}_2$ (vgl. die

Einleitung), das sich in 20 Tln. $\frac{5}{1}$ -n. HCl in der Kälte auch nach tagelangem Stehen nur zum kleinsten Teil löste, mit $\frac{5}{1}$ -n. HCl bei Wasserbadtemp. und Behandeln des Salzes mit $\frac{1}{1}$ -n. Lauge; farblose, sechseckige Prismen und rhomboedrische Krystalle, aus 25—30 Tln. h. W., sintert von 190° an und schm. unter Gasentw. gegen 240°; enthält ca. 4H₂O; ll. in Eg., wl. in A., swl. in Chlf.; ll. in Sodalsg., wird durch ganz verd. SS. gefällt, durch konz. HCl als Salz; das Sulfat ist anscheinend auch in $\frac{5}{1}$ -n. S. ll. C₂₁H₂₄O₆N₂·HCl: prismatische Säulen, aus W. + konz. HCl, enthält 2H₂O, die es bei 105° oder bei 78° im Vakuum über P₂O₅ verliert; sintert von 230° an, schäumt gegen 240° und ist bei 255° klar geschm.; l. in ca. 8 Tln. k. und 2 Tln. h. W.; ll. in konz. HCl, wl. in verd., kaum l. in Aceton, zll. in k. A. Das Hydrat ist in der Hitze ziemlich beständig u. gibt, wie auch das salzsaure Salz, erst beim F. unter Verlust von W. ein dem Brucinolon ähnliches Prod., das aber in Eg.-Lsg. schwache Rechtsdrehung zeigte. — Das Nebenprod. C₂₁H₂₄O₆N₂ verwandelt sich mit $1\frac{1}{2}$ Mol. Lauge bei Wasserbadtemp. zur Hälfte in Brucinolon.

Acetylbrucinolon, C₂₃H₂₄O₆N₂, B. aus Brucinolon mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat bei Wasserbadtemp.; farblose, sechseckige Prismen, aus 35 Vol.-Tln. A., F. 253—254°; sll. in Chlf., Eg., zll. in h. Aceton, A., Essigester, Bzl., wl. in h. W., swl. in Ä. — Gibt bei der Oxydation mit KMnO₄ in Aceton (12 Äquival. Sauerstoff) eine S. C₂₃H₂₄O₉N₂ und ein neutrales Prod. — Die Säure C₂₃H₂₄O₉N₂ bildet aus W. Prismen oder Zwillinge, aus A. auch Blättchen, sintert von 120° an, schm. unter Entw. von CO₂ bei ca. 160°, wird dann sofort wieder fest, färbt sich gelb von 240° an und schm. wieder gegen 275°; 0,5 g l. in weniger als 100 ccm h. W.; enthält 4H₂O; bei der Wasserbest. tritt schon bei 100° geringe Zers. ein; unl. in Lg., l. in w. Ä., wl. in h. Bzl.; zll. in Chlf. und h. Essigester, ll. in h. Aceton, A., sll. in Eg., aus dem aber bald eine etwas schwerer l. Form ausfällt; ll. in Bicarbonatlg., wird durch SS. wieder ausgefällt; wird durch Sodalsg. zers.; gibt mit k.^a konz. HNO₃ die rote Brucinrk. und mit FeCl₃ in A. eine tief braunrote Färbung. — Die S. gibt bei 160—180° unter Abspaltung von CO₂ die Verb. C₂₂H₂₄O₇N₂; rhomboedrische Krystalle, aus A., Prismen, aus W., F. ca. 281° unter Bräunung; unl. in Soda; l. in ca. 100 Vol.-Tln. sd. A., ungefähr ebenso in Aceton, wl. in W. und Ä., ll. in Chlf. und Eg. Gibt mit FeCl₃ in A. keine Färbung; zeigt die Brucinrk. mit HNO₃. — Die bei der Oxydation des Acetylbrucinolons entstehende neutrale Verb. C₂₃H₂₂O₆N₂ bildet hellgelbe Prismen, aus 400 Vol.-Tln. absol. A. oder Essigsäure, F. gegen 312°; swl. in W., Aceton, Bzl., Ä., ll. in Eg., Chlf.

Das aus Dihydrobrucinonsäure durch Spaltung mit NaOH (vgl. die Einleitung) erhaltene *Isobrucinolon* C₂₁H₂₂O₅N₂ bildet dreikantige, einseitig zugespitzte Prismen, aus 16 Tln. h. Eg., F. 308° unter Bräunung; $[\alpha]_D^{24} = +26,9^\circ$ (0,0803 g in 7,184 g Eg.-Lsg.); swl. in w. Chlf., Aceton, Bzl., W., etwas mehr in A.; ll. in konz. HCl mit gelber Farbe; gibt die rote Brucinrk. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 201—21. 10/2. [15/1.*] Berlin. Chem. Inst. der Univ.)

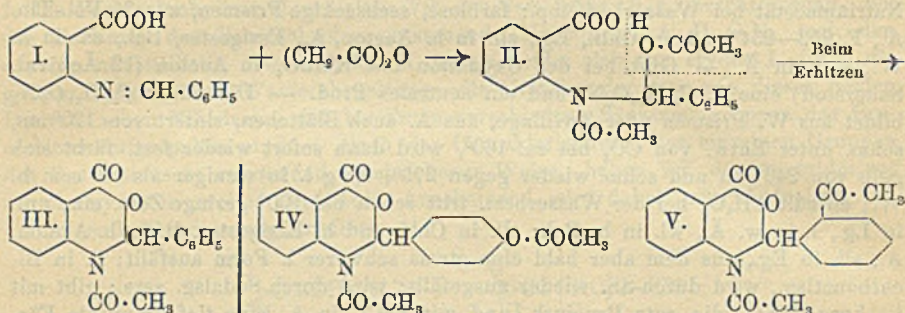
BUSCH.

John B. Ekeley und Paul M. Dean, *Die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf einige Benzalanthranilsäuren*. Anthranilsäure reagiert mit aromatischen Aldehyden unter B. von Benzalderivaten, die mit Essigsäureanhydrid eine Reihe von Oxazinen bilden. Der allgemeine Reaktionsverlauf ist der auf folgender Seite.

Vff. haben die Oxazine der Benzal-, m- und p-Nitrobenzal-, p-Oxybenzal-, Salicylal- u. Vanillalanthranilsäure näher untersucht. Gleichzeitig sind in einer Arbeit von WOLF (Monatshefte f. Chemie 31. 903; C. 1910. II. 1814) Benzalderivate hergestellt, jedoch nach anderer Methode.

Experimenteller Teil. *Benzalanthranilsäure*, C₁₄H₁₁O₂N (I.). Molekulare Mengen von Anthranilsäure und Benzaldehyd werden in benzolischer Lösung auf

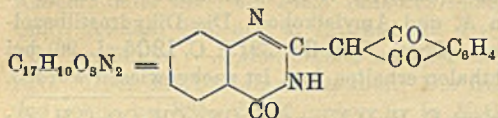
dem Wasserbade erwärmt. Durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Bzl. wird die Substanz rein vom F. 126° erhalten. — *Phenylacetketodihydrobenzmetoxazin* (III.), $C_{16}H_{13}O_3N$. Aus Benzalanthranilsäure u. einem Überschuß von Essigsäureanhydrid durch 4-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade über ein intermediäres Zwischenprod. (II.), welches nicht stabil ist. Farblose Prismen vom F. 108° aus Methylalkohol. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist das Oxazin l. — *m-Nitrobenzalanthranilsäure*, $C_{14}H_{10}O_4N_2$. Analog² der Benzalanthranilsäure erhalten. F. 202°, aus A. Hell strohgelbe Krystalle, die in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln l. sind. — *m-Nitrophenylacetketodihydrobenzmetoxazin*, $C_{16}H_{12}O_5N_2$. Aus m-Nitrobenzalanthranilsäure und überschüssigem Essigsäureanhydrid. F. 192°, aus Xylol; dicke, farblose Krystalle; l. in h. Xylol, in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln unl. — *p-Nitrobenzalanthranilsäure*, $C_{14}H_{10}O_4N_2$. Analog der m-Verb. erhalten. Strohgelbe Nadeln vom F. 164°. Löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. — *p-Nitrophenylacetketodihydrobenzmetoxazin*, $C_{16}H_{12}O_5N_2$. Analog der m-Verb. herstellbar. F. 199°; l. in h. Xylol, unl. in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.



p-Oxybenzalanthranilsäure, $C_{14}H_{11}O_3N$, wird auf analogem Wege erhalten. F. 207°. Citronengelbe Nadeln, die in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln l. sind. — *Acetyl-p-oxyphenylacetketodihydrobenzmetoxazin*, $C_{18}H_{15}O_5N$ (IV.), auf dem gleichen Wege wie die bisherigen Oxazine hergestellt. Das H-Atom der Hydroxylgruppe wird bei dieser Verb. durch Acetyl ersetzt. Farblose Prismen, F. 148°, aus Methylalkohol. — *Salicylalanthranilsäure*, $C_{14}H_{11}O_3N$. Orangefarbene Krystalle, die auf dem üblichen Wege erhalten sind, F. 195° aus A. In den üblichen organischen Lösungsmitteln l. — *Acetyl-o-oxyphenylacetketodihydrobenzmetoxazin*, $C_{18}H_{15}O_5N$ (V.), wird analog erhalten. Farblose Krystalle vom F. 162° aus Methylalkohol. — *Vanillalanthranilsäure*, $C_{15}H_{13}O_4N$, resultiert auf gleiche Weise bei der Einw. von Anthranilsäure auf Vanillin, F. 170° aus h. Bzl., citronengelbe Nadeln. Das *3-Methoxy-4-oxyphenylacetketodihydrobenzmetoxazin*, $C_{19}H_{17}O_6N$, resultiert analog den anderen Oxazinen in Form hellstrohgelber Krystalle vom F. 184°. (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 161–64. Februar 1912. [21/11. 1911.] Boulder, Colorado. Chem. Lab. d. Univ.)
STEINHORST.

Marston Taylor Bogert und Michael Heidelberger, *Untersuchungen über Chinazolone*. (28. Mitteilung.) Über 4-Chinazolone-2-phthalon und einige Derivate. (27. Mitteilung vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 949; C. 1911. II. 562.) Die bekannten *Chinophthalone* entstehen durch Kondensation von Chinaldin und Phthalsäureanhydrid u. existieren in zwei Modifikationen. Vff. haben die Kondensationsprodd. von Derivaten des 2-Methyl-4-chinazolin und Phthalsäureanhydrid studiert. Gleich den *Chinophthalonen* sind die erhaltenen *Phthalone* gelbe Farbstoffe, aber von geringerer Färbekraft.

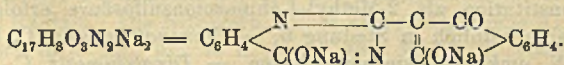
Experimenteller Teil. 4-Chinazolon-2-phthalon-(4-hydroxychinazolon-2-phthalon-2-indandionyl-4-chinazolon- β -(4'-chinazolonyl-2'-diketohydrinden) (s. nebenst. Formel). Aus äquimolekularen



Mengen von 2-Methyl-4-chinazolin u. Phthalsäureanhydrid durch Erhitzen auf ca. 200°. Bei 160° tritt Rk. ein. Die Reaktionsmasse wird zur Entfernung von unangegriffenem

Ausgangsmaterial und entstandenen Nebenprodd. mit 95%₁₀ig. A. gewaschen. Durch Zugabe von Na-Äthylat entsteht das orangefelbe Na-Salz. Um eventuell noch vorhandenes unsymm. Phthalon in die symm. Modifikation umzuwandeln, wird $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbade erwärmt. Durch Umkrystallisieren aus Eg. erhält man das reine Chinazolophthalon in Form von hellgelben, prismatischen Nadeln, zuweilen in Scheiben oder hexagonalen Platten. Beide Modifikationen haben den gleichen F., auch zeigen Gemische keine Veränderung desselben. F. 318° (korr.). Sl. in h. Phenylhydrazin; l. in Chlf., h. Eg., Anilin und Pyridin; swl. in A., Aceton, Amylacetat und Bzl.; in W. und Ä. unl. Die Verb. reagiert gemäß der Gruppe: $-\text{CO}\cdot\text{NH}- \rightleftharpoons -\text{C}(\text{OH})\text{:N}-$ als schwache S. In Ammoniak wird die Verb. gel., während sie in Alkalien, wegen der Schwerlöslichkeit des Alkalisalzes, swl. ist. Bei der Dest. über kaustisches Alkali oder CaO tritt Zers. ein. Gegen konz. SS. ist die Verb. ziemlich beständig. Beim 7-stdg. Erhitzen mit konz. S. unter Druck auf 190–220° bleibt das Phthalon bestehen, erst bei 270° tritt Zers. ein unter B. von Phthalsäure.

2-Methyl-4-chinazolophthalat, $C_{17}H_{14}O_5N_2 \cdot H_2O = C_6H_5ON_2 \cdot C_6H_4 \cdot (\text{COOH})_2$. Wird beim Erhitzen von Chinazolin mit einem Überschuß an Phthalsäureanhydrid gebildet. Das wasserfreie Salz schmilzt bei 171° (korr.) unter Entweichen von Gas. Wird die Substanz über ihren F. erhitzt, so bildet sich das Phthalon. Das Phthalat ist ll. in Eg.; l. in A., Aceton, Amylacetat, Nitrobenzol und h. W.; wl. in Chlf.; swl. in Ä. und h. Bzl.; unl. in CCl_4 und Lg. In Soda löst sich das Phthalat unter Aufbrausen. Aus der wss.-alkal. Lsg. wird mit CO_2 das 2-Methyl-4-chinazolon ausgefällt. Die Substanz ist ein schwach gelber Farbstoff und färbt Seide in wss. Lsg. schwach grünlichgelb. Aus den in A. l. Nebenprodd. ist eine krystallinische Substanz vom F. über 313° (unkorr.) u. eine amorphe vom F. 220–225° (unkorr.) isoliert; eine nähere Unters. konnte wegen Mangel an Material nicht angestellt werden. — Dinatriumsalz des 4-Chinazolon-2-phthalons:



Aus dem Phthalon und Natriumäthylat in Form eines orangeroten, mikrokristallinischen Pulvers; das Salz wird leicht schon durch die Feuchtigkeit der Luft in das Mononatriumsalz hydrolysiert. Durch Kochen mit W. entsteht das Phthalon. Mononatriumsalz, $C_{17}H_9O_5N_2Na$. Entsteht beim Kochen des Phthalons mit verd. NaOH. Das Salz stellt eine gelbliche, mikrokristallinische Substanz dar, die in W. swl. ist, beim Kochen mit W. bildet sich wiederum das Phthalon. Das Salz färbt Seide in wss. Lsg. schwach gelb. Da das Na-Salz von 2-Methyl-4-chinazolon farblos, das des Chinophthalons dagegen rot ist, muß man annehmen, daß das Na in den Chinazolonteil des Kernes eingetreten ist. Das Ag-Salz wird aus einer ammoniakalischen Lsg. des Phthalons in Form hellgelber, haarförmiger Nadeln erhalten.

4-Chinazolon-2-hydrindon, $C_{17}H_{12}O_2N_2 = C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} \text{N} \text{---} \text{C} \text{---} \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CO} \text{: NH} \quad \text{CO} \cdot \text{C}_6H_4 \end{array} \right\rangle$. Entsteht

(Journ. Americ. Chem. Soc. 25. 935; C. 1903. II. 1193). — *Pentabrom-2-methyl-4-chinazolon*, $C_6H_6ON_2Br_5$. Farblose, aus verd. A. umkrystallisierbare, prismatische Nadeln, unter Zers. bei $243,5^\circ$ (unkorr.) schmelzend. Ll. in Eg. und h. A.; wl. in Chlf., Aceton, Bzl. und k. A.; swl. in Ä.; unl. in Lg. In h. Lauge l. und mit CO_2 ausfällbar. — *Monobrom-2-methyl-4-chinazolonmonosulfosäure*, $C_6H_6O_4N_2BrS \cdot H_2O$. Über das Ba-Salz herstellbar. Die freie S. beginnt bei 200° zu sublimieren und schm. bei $285-286,5^\circ$ (unkorr.). In Methylalkohol, A. und W. ll.; unl. in Ä. Das Ba-Salz der S. wird aus dem von Di- u. Pentabrommethylchinazolin befreiten Filtrat durch Zusatz von $Ba(OH)_2$ erhalten. $(C_6H_6O_4N_2BrS)_2 \cdot Ba \cdot 4\frac{1}{2} H_2O$. Beim Trocknen bei 110° entweicht alles Krystallwasser bis auf 1 Mol. Die erste Modifikation wird in Form farbloser Nadeln erhalten. Das nur 1 Mol. Krystallwasser enthaltende Ba-Salz ist stark hyroskopisch.

4-Chinazolon-2-phthalin. Verss., *Phthalin* durch Erhitzen des 4-Chinazolon-2-phthalons zu erhalten, sind fehlgeschlagen. — *Bis-(4-chinazolon-2)- β -phthalin*, $C_{26}H_{17}O_2N_4 = C_8H_6ON_2 \cdot CH : C \left\langle \begin{array}{c} NH \\ C_6H_4 \end{array} \right\rangle C : CH \cdot C_8H_6ON_2$. Äquimolekulare Mengen von Phthalimid u. 2-Methyl-4-chinazolon werden mit wenig Zinkchlorid auf 220 bis 240° für einige Stdn. erhitzt. Orangebraune, amorphe oder mikrokrystalline M. Ll. in A., Ä., verd. Essigsäure, Essigester; letztere Lsg. zeigt grünliche Fluorescenz. Die Lsg. in verd. Essigsäure färbt natürliche und künstliche Seide stark gelb und Baumwolle mattgelb. — *4-Chinazolon-2- β -phthalin*, $C_{17}H_{11}O_3N_3 = C_8H_6ON_2 \cdot CH : C \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH$. Entsteht als Nebenprod. bei der Herst. des Bis- β -phthalins. Aus A. in Form sehr voluminöser Aggregate von orangebraunen, mkr. Prismen erhalten, dieselben sublimieren bei 250° u. schm. bei ca. 349° (unkorr.). Ll. in Nitrobenzol; wl. in Amylalkohol; swl. in Aceton, A. und Chlf.; unl. in W. u. Ä. Mit Natronlauge bildet sich ein orangebraunes, wl. Na-Salz.

Einwirkung von Bernsteinsäureanhydrid auf 2-Methyl-4-chinazolon. Äquimolekulare Mengen von Bernsteinsäureanhydrid u. 2-Methyl-4-chinazolon werden 3 Stdn. auf $220-230^\circ$ erhitzt. Eine Verb. $C_{13}H_{10}O_3N_2$ vom F. $274-277^\circ$ (unkorr. aus A.) wird erhalten in Form kurzer, farbloser, mkr. Prismen. Die Verb. gibt mit H_2SO_4 konz. eine farblose Lsg., desgleichen gibt die Verb. ein farbloses Na-Salz. Das Fehlen der Farbe läßt es fraglich erscheinen, ob ein Phthalon vorliegt. Für genauere Unters. fehlte die nötige Substanz. — *6-Nitro-4-chinazolon-2-phthalon*, $C_{17}H_9O_5N_3 = O_2N \cdot C_8H_4ON_2 \cdot C_6H_5O_2N$. Durch Erhitzen von Phthalsäureanhydrid und 6-Nitro-2-methyl-4-chinazolon auf 210° für 2 Stdn. erhalten. Die Reinigung erfolgt über das Na-Salz. Die Nitroverb. bildet okergelbe, kleine Krystalle, die über 355° schm. Swl. in h. Eg.; unl. in k. A., Ä. und W.; l. in Nitrobenzol. EIBNER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 3605; C. 1904. II. 1519) teilt mit, daß das von ihnen erhaltene Nitrophthalon beim Erwärmen mit verd. SS. oder Alkalien die Nitrogruppe abspaltet. Die Vf. konnten diese Eigenschaften bei der von ihnen hergestellten Nitroverb. nicht konstatieren. Das Na-Salz hydrolysiert sich beim Kochen der wss. Lsg. zum Phthalon. — *7-Acetamino-4-chinazolon-2-phthalon*, $C_{19}H_{13}O_4N_3 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_8H_4ON_2 \cdot CH : C_2O_2 : C_6H_4$, aus 7-Acetamino-2-methyl-4-chinazolon (BOGERT, AMEND und CHAMBERS, Journ. Americ. Chem. Soc. 32. 1311; C. 1910. II. 1616) und Phthalsäureanhydrid beim Erhitzen auf 220° (3 Stdn.). Voluminöse M. kleiner, glänzender, hellgelber Platten, die bis 356° (unkorr.) nicht schm. L. in Eg., h. Nitrobenzol, h. Amylalkohol; unl. in Ä. Eine Abspaltung der Acetylgruppe ist nicht gelungen. Das 7-Acetamino-2-methyl-4-chinazolon läßt sich leicht entacetylieren. — *2-Methyl-3-äthyl-4-chinazolon*, $C_{11}H_{12}ON_2 = C_2H_5 \cdot N \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N : C \cdot CH_3$, wird aus Acetantranilsäure und Äthylamin bei Ggw. geringer Mengen Alkali erhalten. Kleine, farblose Nadeln. F. 67° (korr.) aus A. Sll. in A., Ä., Aceton,

Chlf. und Bzl.; wl. in h. W. und PAe. Das *Chlorplatinat* bildet orangefarbene Nadeln, die sich etwa bei 229° (unkorr.) zers. Wl. in A. und W. Äthylamid der Acetantranilsäure, $C_{11}H_{14}O_2N_2 = C_2H_5NHCO \cdot C_6H_4 \cdot NHCOCH_3$. Wird als Nebenprod. bei der Herst. von 2-Methyl-3-äthyl-4-chinazolon bei Abwesenheit von Alkali erhalten. Durch fraktionierte Krystallisation aus verd. A. ist es leicht vom Chinazolon zu trennen. Umkrystallisiert aus A. wird es in Form durchscheinender prismatischer Platten vom F. 139,5–140,5° (korr.) erhalten. Ll. in A. und Chlf.; wl. in Ä., CCl_4 , Bzl. oder h. W. — 3-Äthyl-4-chinazolon-2-phthalon, $C_{19}H_{14}O_2N_2 = C_2H_5 \cdot C_6H_4ON_2 \cdot C_6H_5O_2$, wird beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von 2-Äthyl-4-chinazolon u. Phthalsäureanhydrid auf 200° (5 Stdn.) erhalten. Aus A. in Form schöner hellgelber, glänzender, prismatischer Nadeln mit schwach grünlicher Fluorescenz erhalten. F. 198,5° (korr.). Sl. in Chlf.; ll. in Eg.; l. in A. oder starker Essigsäure; wl. in Methylalkohol oder Aceton und swl. in Ä. Die Kondensationsprodd. von 2-Methyl-3-phenyl-4-chinazolon, 2-Methyl-3-acetamino-4-chinazolon und Phthalsäureanhydrid konnten wegen Mangel an Material nicht näher untersucht werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 183–201. Februar 1912. [25/12. 1911.] New-York City. HAVEMEYERS Lab. of Columbia Univ.) STEINHORST.

Physiologische Chemie.

Amedeo Herlitzka, *Über den Zustand des Chlorophylls in der Pflanze und über kolloidales Chlorophyll*. In dem aus Spinatblättern mit der BUCHNERSchen Presse unter Anwendung von Quarzsand und Kieselgur erhaltenen Preßsaft ist das Chlorophyll in einem anderen Zustande enthalten, als in den gewöhnlichen Lsgg. in organischen Lösungsmitteln. Dieser Zustand ist derselbe wie in der nach WILLSTÄTTER (LIEBIGS Anb. 350. 70; C. 1907. I. 273) bereiteten kolloiden Chlorophyllsg. Die kolloide Chlorophyllsg. stellt ein Dispersoid vor, während es noch fraglich ist, ob dasselbe für die alkoh., resp. acetonische Lsg. gilt. Das kolloidale Chlorophyll ist ein elektronegatives Kolloid, das nicht sehr beständig ist und leicht ausgeflockt werden kann. Der Unterschied zwischen dem Spektrum der (alkoh. usw.) Chlorophyllsgg. und demjenigen des Blattes, resp. des Preßsaftes ist in dem Umstand zu suchen, daß in letzteren das Chlorophyll sich im kolloidalen Zustand befindet. Damit kann jedoch noch nicht auf die Identität des Zustandes des Chlorophylls im Blatte und in der kolloidalen Lsg. geschlossen werden.

Der Preßsaft zeigt Katalase-, Oxydase- und Peroxydaseeigenschaften. In ihm ist nie die für Chlorophyllsgg. charakteristische rote Fluorescenz zu sehen, ebenso wenig im kolloidalen Chlorophyll (bemerkenswert für den Umschlag von der alkoh., resp. acetonischen zur kolloidalen Lsg.). Im auffallenden Licht ist die Farbe der kolloidalen Lsg. blutrot; durch Zusatz von W. verschwindet die rote Farbe, und die grüne kommt zum Vorschein. Aus der kolloidalen Lsg. kann das Chlorophyll nicht ausgeäthert werden. Im Preßsaft wie in der kolloidalen Lsg. wird das Chlorophyll bei der Kataphorese zur Anode übergeführt. Aus der kolloiden Lsg. wird es durch kolloidales $Fe(OH)_3$ niedergeschlagen; ausgesalzen wird es durch verd. $BaCl_2$ -, $MgSO_4$ - oder $(NH_4)_2SO_4$ -Lsg. Ultramikroskopisch untersucht, sieht man im kolloidalen Chlorophyll keinen roten Lichtkegel, dagegen viele sich lebhaft bewegende Körner. Auch die Lsgg. des Chlorophylls in Aceton und A. wurden ultramikroskopisch untersucht. (Biochem. Ztschr. 38. 321–30. 24/1. 1912. [13/11. 1911.] Physiol. Institut Turin.) BLOCH.

R. Chodat, *Neue Untersuchungen über die oxydierenden Fermente. IV. Die Kresoltzyrosinase, ein Reagens auf Peptide, Polypeptide, Eiweißstoffe und den Abbau*

der Eiweißstoffe durch Mikroorganismen. In Fortsetzung früherer Unterss. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 24. 172; C. 1907. II. 1429) beschreibt Vf. nochmals ausführlich die Darst. der Tyrosinase aus Kartoffelschalen und ihre Wrkg. auf *p*-Kresol in Ggw. von *Glykokoll* und anderen Aminosäuren, sowie auf Polypeptide allein und in Ggw. von *p*-Kresol, und auf Eiweißstoffe. Aus den durch die Tyrosinase bei den einzelnen Eiweißbausteinen erzeugten Färbungen läßt sich direkt nachweisen, daß die nativen Eiweißstoffe und die *Peptone Polypeptide sind*. Ebenso läßt sich aus dem Umschlag der Färbung in Blau mit rotem Dichroismus, die von den ersten Verdauungsprodd. der Eiweißkörper veranlaßt wird, mit Sicherheit die Ggw. von tyrosinhaltigen Peptiden, wie *Glycyltyrosin*, erkennen, schließlich auch Tyrosin selbst durch die schwarze Endfärbung. Auch andere Aminosäuren, wie *Alanin*, lassen sich durch die Endfärbung identifizieren. Die Peptide selbst teilt Vf. in zwei Klassen, je nachdem sie das Reagens nur rot oder als Endfärbung blau färben. Durch die Möglichkeit, die Spaltprodd. der Eiweißkörper mittels dieser Methode colorimetrisch zu erkennen, kann man die Tyrosinase auch anwenden, um den Eintritt der Eiweißverdauung zu konstatieren und so die Ggw. *eiweißspaltender Enzyme festzustellen*, ebenso wie die Wrkg. von Mikroorganismen, die z. B. Gelatine verflüssigen. Die einzelnen Farbrkk. sind bereits in der oben zitierten Arbeit angegeben und hier wiederholt. Bezüglich zahlreicher Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 33. 70—95. Dez. 1911. [15/1. 1912]. Genf. Botanisches Universitätsinstitut). LÖB.

Henry E. Armstrong, E. Frankland Armstrong und Edward Horton, *Studien über Kräuter. I. Lotus corniculatus, eine cyanhaltige Pflanze*. Die Unters. von *Lotus corniculatus* — es wurden Exemplare aus allen Teilen Europas untersucht — ergab, daß die Pflanze häufig, doch keineswegs immer, ein blausäurehaltiges Glucosid und gleichzeitig ein Enzym enthält, welches kräftig auf Linamarin und auf Prunasin (FISCHERS Glucosid), aber nur schwach auf Amygdalin einwirkt. Wahrscheinlich ist das Glucosid mit *Linamarin* und das Enzym mit *Linase* identisch. (Proc. Royal Soc. London, Serie B. 84. 471—84. 14/2. 1912. [23/11.* 1911.] South Kensington, London. City and Guilds College.) HENLE.

J. O. Matthysen, *Cytologische und anatomische Untersuchungen an Beta vulgaris, nebst einigen Bemerkungen über die Enzyme dieser Pflanze*. Vf. berichtet über Unterss. zur Erforschung der Kern- und Zellteilung bei der Zuckerrübe u. fügt einige Betrachtungen über den anatomischen Bau des Wurzelvegetationspunktes u. des Samens an.

Zum *Nachweise und der Identifizierung der Enzyme* in den verschiedenen Teilen des Rübengewächses werden die Pflanzenteile mit 96%ig. A. zu einem Brei zerrieben; hierdurch entsteht ein Nd. der Enzyme, während sich der Zucker auflöst. Die Ndd. werden zwischen Filtrierpapier getrocknet. Die rohen Enzympräparate läßt man auf bestimmte Stoffe einwirken in Ggw. von Chlf. zur Verhütung von Bakterienwachstum. Die Einw. geschieht am besten bei höherer Temp. (unter 50°) auf zur Identifizierung eines bestimmten Enzyms vorbereitete Gelatine- oder Agarplatten, am besten nach den Verf. von BEYERINCK. Zum *Nachweise von Diastase* dient eine Gelatineplatte (10%ig), die Amylum gel. enthält. Nach 3 bis 4 Tagen sind die auf die Platten gebrachten Enzympräparate von hellen Stellen umgeben, falls sie Diastase enthalten. Beim Übergießen mit Jodlg. färbt sich das unangegriffene Amylum blau; bildet sich hierbei um die farblosen Felder, die durch Einw. der echten Leukodiastase entstanden sind, ein roter Ring, so ist Erythrodiastase zugegen. Zum *Nachweise von Tyrosinase* wird eine Agarplatte mit $\frac{1}{20}$ % Tyrosin verwendet; ist das Enzym zugegen, so bildet sich an der Stelle der Einw.

(bei 24°) ein schwarzer Fleck. Zum *Nachweise von Invertin* dient eine Agarplatte (2°/ig) mit 15% Rohrzucker. Nach Einw. des Enzympräparates (bei 28° etwa 1½ Tag) wird die Platte nacheinander mit CuSO₄-Lsg. und 25–50°/ig. KOH behandelt. Das Cu(OH)₂ wird von der Rohrzuckerlsg. gel.; beim Erwärmen der Platte auf 60° bilden sich bei Ggw. von Invertin gelbe Flecken. Zum *Nachweise von Oxydase* dient eine konz., alkoh. Lsg. von Guajacharz, in der mittels W. das Harz als eine Suspension gefällt wurde. Zum *Nachweise der Katalase* wird eine Lsg. oder Suspension des Enzympräparates in W. mit einer Lsg. von H₂O₂ versetzt; bei Ggw. von Katalase tritt Gasentw. ein. — In der Zuckerrübe (Samen, alte Rübe, erwachsene und junge Blätter) wurden, ausgenommen in der jungen Wurzel, gefunden: Diastase, Tyrosinase, Invertase, Oxydase, Katalase; in der jungen Wurzel: Tyrosinase, Oxydase, Katalase. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1912. 137–51. Februar 1912. [Mai 1911.] Delft.) RÜHLE.

Gustav Gassner, *Vorläufige Mitteilung neuerer Ergebnisse meiner Keimungsuntersuchungen mit Cloris ciliata*. Unterss. der Keimungsverhältnisse der süd-amerikanischen Graminee *Cloris ciliata* (vgl. Ber. Dtsch. Botan. Ges. 28. 350) ergaben, daß für die Lichtkeimung der Körper drei Ursachen in Frage kommen, ungenügender Zutritt von O (unter natürlichen Verhältnissen durch die Spelzen), ungenügende Keimungstemperaturen u. ungenügende Nachreife. Die keimungsfördernde Wirkung der intermittierenden Temperaturen besteht nicht in einer Reizwirkung, sondern in einer Verbesserung der Sauerstoffverhältnisse bei gleichzeitig möglicher Anwendung hoher Keimungstemperaturen. Die Wirksamkeit der intermittierenden Behandlung zeigt sich an die Existenz einer den Sauerstoffzutritt erschwerenden Schicht gebunden, als welche bei den Scheinfrüchten von *Cloris ciliata* die Spelzen wirksam sind. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 29. 708–22. 25/1. 1912. [22/12. 1911.] Hamburg. Botan. Staatsinstitute.) KEMPE.

Oscar Loew, *Über die Assimilation von Nitraten in Pflanzenzellen*. In dem Referat auf S. 668 muß das Zitat in der 2. und 3. Zeile heißen: Biol. Zentralblatt 1890. Bd. 10. S. 383; ferner ist in Zeile 8 statt Stabilität: Labilität und in Zeile 12 statt umgelagert: umgewandelt zu setzen. (Redaktion.)

François Kövessi, *Einfluß ständiger elektrischer Ströme auf die Entwicklung der Pflanzen*. Vf. hat den Einfluß beständiger elektrischer Ströme auf die Entw. einer großen Anzahl von Pflanzen studiert und gefunden, daß die Elektrizität auf die *Keimung der Samen* und die *Entw. der Pflanzen* einen hemmenden und schädlichen Einfluß ausübt, daß aber die Wrkg. der Elektrizität abhängig ist von den physikalischen Eigenschaften der Elektrizität, den das Leben der Pflanze beeinflussenden physikalischen u. biologischen Faktoren, den zur Ernährung der Pflanze und zur B. des Milieus derselben dienenden und den durch die elektrolytische Zers. entstehenden chemischen Stoffen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 289 bis 291. [29/1.*].) DÜSTERBEHN.

Marin Molliard, *Ist der Humus eine direkte Kohlenstoffquelle für die höheren grünen Pflanzen?* Die Verss. mit natürlichem Humus gelangen zwar nicht vollkommen, weil es nicht möglich war, den Humus derart zu sterilisieren, daß er nachher keine CO₂ mehr entwickelte, sie bewiesen aber immerhin, daß, wenn die Humussubstanzen durch die grünen Pflanzen direkt assimiliert werden, dies nur in ganz unbedeutendem Maße geschieht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 291 bis 294. [29/1.*].) DÜSTERBEHN.

A. Guilliermond, *Über die Leukoplasten des Phajus grandifolius und ihre Identifizierung mit den Mitochondrien.* (Vgl. S. 587.) Vf. hat die Beziehungen zwischen den Leukoplasten und Mitochondrien von neuem an den Wurzeln von *Phajus grandifolius*, welche Leukoplasten von außerordentlicher Größe enthalten, studiert und bestätigt gefunden, daß die Stärke stets das Prod. der Tätigkeit von Mitochondrien ist. Das Gleiche gilt für die transitorische Stärke, welche in den Embryonen zu Beginn der Keimung erscheint, indessen sind hier die Mitochondrien derart klein, daß es schwierig ist, den Bildungsvorgang der Stärke zu verfolgen. Vf. modifiziert daher seine l. c. gezogenen Schlußfolgerungen hinsichtlich der SCHIMPERschen Leukoplasten dahin, daß er dieselben nunmehr für vollkommen identisch mit den Mitochondrien erklärt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 286 bis 289. [29/1.*]) DÜSTERBEHN.

Paul J. Hanzlik, *Über die Wiedergewinnung von Alkohol aus tierischen Geweben.* Die gebräuchliche Destillationsmethode ist in der Weise abgeändert worden, daß man vor der Dest. das Gewebe mit 50%ig. Phosphorsäure digeriert, wodurch das Gewebe erweicht und die Rückgewinnung des A. aus demselben erleichtert wird, und daß man das übergelassene alkohol. Destillat durch einen Wattepfropf filtriert, wodurch Fettsäuren und andere flüchtige Prodd. zurückgehalten werden. Um festzustellen, ob noch A. im Destillat enthalten ist, bringt man 1 ccm desselben in ein Reagensglas, schichtet 0,5 ccm einer Dichromat- H_2SO_4 -Lsg. darunter und beobachtet, ob noch ein blauer oder grüner Ring auftritt. (Journ. of Biol. Chem. 11. 61—65. Februar. Western Reserve University.) HENLE.

J. Feinschmidt, *Die Säureflockung von Lecithinen und Lecithineisweißgemischen.* Vorläufige Mitteilung. Die wss. Suspensionen der verschiedenen „Lecithinpräparate“ haben bei ganz bestimmten H^+ -Ionenkonzentrationen ein Flockungsoptimum, das mit dem isoelektrischen Punkt identisch ist. Dasselbe liegt bei ziemlich stark saurer Rk., je nach dem Lecithinpräparat zwischen ca. 10^{-2} u. 10^{-4} . Neutralsalze machen die Trübung der Suspensionen stärker, hemmen aber die eigentliche Flockung und machen ihr Optimum verwaschen. Durch Vermischen von Lecithin mit Eiweiß entsteht ein neuer Komplex, der erstens viel energischer und gröber ausflockt, zweitens das Optimum im Vergleich zum reinen Lecithin nur verwaschen zeigt und drittens nach der weniger sauren Seite hin verschoben hat. (Biochem. Ztschr. 38. 244—51. 24/1. 1912. [23/11. 1911.] Berlin. Biol. Lab. d. städt. Krankenhauses am Urban.) RONA.

E. Peyrega und F. Vlès, *Über ein bestrittenes Band im ultravioletten Spektrum des Oxyhämoglobinblutes.* Nach den mit verschiedenen Blutsorten erhaltenen ultravioletten Spektrogrammen ist es wahrscheinlich, daß das von SORET 1883 neben dem Band γ festgestellte Band γ' existiert. Seine Achse liegt ungefähr bei $333 \mu\mu$ in der Nähe von $Cd\ 12 = 328$. Es gehört wahrscheinlich dem Oxyhämoglobin selber und nicht einer Verunreinigung an. Im Plasmaserum ist es nicht enthalten. Andere Beobachter (GAMGEE, DHÉRE etc.) haben das Band nicht finden können, wahrscheinlich weil sie zu große Konzentrationsunterschiede benutzt haben. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 133—35. [15/1.*]) GUGGENHEIM.

L. Popielski, *Blutdruck und Ungerinnbarkeit des Blutes bei der Tätigkeit der Verdauungsdrüsen.* Die Verss. zeigen, daß Reizung der secretorischen Nerven, sowie Einführung gewisser, die Secretion erregender Körper, z. B. von $BaCl_2$, chemische Veränderungen im Blute bewirken, deren Ausdruck die Aufhebung der Gerinnungsfähigkeit ist. Letztere ist unumgängliche Bedingung für die Secretion,

die in physikalischer Beziehung einen Filtrationsprozeß darstellt. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 144. 135—51. 16/2. Lemberg. Inst. f. exper. Pharmak. d. Univ.) RONA.

Leonidas Doxiades, *Über die Glucose des Blutserums*. Vf. fand, daß das Drehungsvermögen einer 5—30%ig. d-Glucoselsg. zu- und das Drehungsvermögen abnahm, wenn man sie mit Blutserum vom Schwein wie auch vom Hammel in der Wärme stehen ließ. Es lag also die Möglichkeit vor, daß sich Maltose oder ein anderes neues Prod. von größerem Drehungsvermögen, als es der Traubenzucker besitzt, bildete. (Biochem. Ztschr. 38. 306—9. 24/1. 1912. [17/12. 1911.] Breslau. Chem. Lab. d. physiol. Inst.) RONA.

R. H. Kahn, *Zur Frage nach der Adrenalinämie nach dem Zuckerstiche*. Vf. faßt die Ergebnisse seiner Unterss. in folgenden Punkten zusammen. Die Unterss. der vasokonstriktorischen Wrkg. des Blutserums am LAEVENSchen Präparat ergibt eine befriedigende Konstanz der Wrkg. Viel weniger konstant, aber im allgemeinen geringer ist die Wrkg. des Hirudinplasmas. Denn es kommt einerseits starke vasokonstriktorische, andererseits erhebliche vasodilatatorische Wrkg. vor. Das Hirudin selbst bewirkt eine geringe Abschwächung der vasokonstriktorischen Wrkg. Weder das arterielle, noch das venöse Blutserum oder Plasma lassen nach dem Zuckerstiche eine Vermehrung der vasokonstriktorischen Wrkg. erkennen. Dasselbe gilt für hochgradig glykursorisch wirkende subcutane Adrenalingaben. Der negative Befund bezüglich des Zuckerstiches beweist bloß die Unmöglichkeit, eine Adrenalinämie nach diesem Eingriffe nachzuweisen, spricht aber in keiner Weise gegen die Möglichkeit ihres Vorhandenseins. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 144. 251—71. 16/2. Prag. Physiol. Inst. d. deutschen Univ.) RONA.

Edward C. Schneider, *Die hämagglutinierenden und präcipitierenden Eigenschaften der Bohne (Phaseolus)*. Die für die Unters. verwandten Bohnen, hauptsächlich Phaseolus multiflorus WILLDENOW, wurden grob zerkleinert, zwecks Entfernung des Öls mit Bzn. behandelt, sodann fein pulverisiert und das resultierende Mehl mit 2%ig. NaCl-Lsg. extrahiert. Durch wiederholte Dialyse wurden aus dem Extrakt verschiedene Proteinpräparate gewonnen, nämlich Phaseolin, Phaselin, ein Albumin u. eine Proteose. Man ließ diese Präparate auf verd. defibriertes Kaninchenblut einwirken; dabei zeigte die Proteose ausgesprochen hämagglutinierende Eigenschaften. Als ein Prod. der Autolyse kann das Hämagglutinin nicht betrachtet werden, denn es ließ sich ein agglutinierendes Präparat durch Extraktion des Bohnenmehls bei 80° gewinnen. Eingehendere Unterss. ergaben, daß das Hämagglutinin mit fortschreitender Entw. des Keimlings allmählich aus den Kotyledonen gleichzeitig mit dem aufgespeicherten Nährmaterial verschwindet. Extrakte aus den Wurzeln, Stengeln und Blättern der Bohnenpflanze zeigten keine agglutinierenden Eigenschaften. — Ein Zusatz von klarem Bohnenextrakt zu Kaninchenblutserum verursacht einen flockigen Nd. Diese Rk. zeigen nicht alle hämagglutininhaltigen Samen; sie scheint hauptsächlich dem Phaseolin der Bohne zuzukommen. (Journ. of Biol. Chem. 11. 47—59. Februar. Colorado Springs, Colorado.) HENLE.

Harry J. Corper, *Die Chemie der Hundemilz*. Es werden die Resultate der Analyse von 5 Hundemilzen mitgeteilt. Dieselben enthielten 75—77% H₂O; der Trockenrückstand bestand zu 12—15% aus ätherlösl. Material, welch letzteres wiederum zu ca. 1,5% des Gesamtrockengewichts aus Cholesterin, und zu 6—7% aus Lecithin bestand. Der in W. l. Gesamt-N betrug 0,45—1% des Trockengewichts der Milzen; der Gehalt an wasserlösl. P 0,3—0,5%. Purine wurden in der wasserlösl. Fraktion nicht gefunden. Der in W. unl. Teil des Milzgewebes enthielt, auf

Trockensubstanz berechnet, 0,3—1% Fe, 0,5—0,6% S, ca. 0,4% P, 0,2—0,4% Purin-N. Der Gesamt-N-Gehalt des unl. Anteils betrug 11—13% des Trockengewichts und setzte sich seinerseits zusammen aus 8,6% Amid-N, 5,8% Humus-N, 21,9% Diamino-N, 63,7% Monoamino-N. — Durch Hydrolyse von 1 kg feuchter Hundemilz mittels 5%ig. H_2SO_4 wurden erhalten: 1,1 g Guanin, 0,6 g Adenin, 0,15 g Hypoxanthin, 0,04 g Xanthin. — Die Autolyse von 1 kg feuchter Milz unter Luftabschluß in Ggw. von Toluol ergab 1,7 g Xanthin und 0,017 g Hypoxanthin. — Die Autolyse in Ggw. von Luft, ebenfalls unter Anwendung von Toluol, lieferte 1,7 g Harnsäure, 0,1 g Xanthin, 0,004 g Hypoxanthin. — Die Unters. auf Enzyme ergab die Ggw. von Xanthinoxidase, Adenase u. Guanase, wogegen eine Uricase nicht vorhanden war. (Journ. of Biol. Chem. 11. 27—35. Februar. Chicago. Pathol. Abt. d. Univ.)

HENLE.

Robert Levy, *Beziehungen zwischen Arachnolysin und den weiblichen Sexualorganen der Spinnen (Epeiriden)*. Das hämolytische Gift der Kreuzspinnenarten, das *Arachnolysin*, findet sich nur bei den Weibchen. Sein V. steht in engem Zusammenhang mit dem Geschlechtsapparat. Es ist vorzugsweise in diesem lokalisiert, die Giftmenge steht in direkter Beziehung zum Entwicklungsstadium der Genitalorgane. Beim Legen der Eier geht das gesamte Gift in die Eier über. Die junge Spinne enthält anfangs das Arachnolysin des Eies. Im Verlauf der Entw. verschwindet das Toxin. Erst bei der Entw. der Sexualorgane tritt es wieder auf. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 77—79. [8/1.*])

GUGGENHEIM.

M. E. Pennington und J. S. Hepburn, *Studien über Kükenfett*. Teil I. *Das Vorkommen und die Beständigkeit von Lipase im Fett des gewöhnlichen Huhnes (Gallus domesticus)*. Teil II. *Die Oxydation von Kükenfett mit Wasserstoffsuperoxyd*. Das Kükenfett wird nach der Extraktion auf den Gehalt an S. geprüft nach einer früher (Journ. Americ. Chem. Soc. 32. 568; C. 1910. I. 1755) von den Vff. veröffentlichten Methode. In zwei Tabellen sind die Ergebnisse der äußerst umfangreichen Unterss. zusammengestellt. *Lipase* kommt im rohen Kükenfett vor. Gleich nach dem Schlachten zeigt das Fett keine lipolytische Wrkg., die *Lipase* scheint demnach während des Lebens in der zymogenen Form zu existieren. Durch Liegen nach dem Schlachten beginnen die Enzyme tätig zu werden, was sich durch eine Erhöhung der SZ. des Fettes kundtut. Unter dem Gefrierpunkt tritt eine langsamere Wrkg. der Enzyme ein, als bei höheren Temp. *Lipase* kann noch im Fett, welches gefroren 89 Monate gelagert hat, nachgewiesen werden.

Wasserstoffsuperoxyd wirkt auf die Ammoniumsalze gesättigter Fettsäuren bei 100° unter CO_2 -Entw. und unter B. von niederen Fettsäuren und Ketonen ein. Zuweilen bilden sich auch Aldehyde. Das extrahierte Fett der zu untersuchenden Küken wird 7 Stdn. mit einer 3%ig. H_2O_2 -Lsg. auf dem Wasserbade gekocht. (2 Mol. H_2O_2 auf 1 Mol. Fettsäureradikal.) Das mit H_2O_2 behandelte Fett wird nach dem völligen Entfernen des Superoxyds wie gewöhnlich untersucht. Die SZ. des oxydierten Fettes liegt etwas höher, die Jodzahl schwankt, sie ist jedoch meist geringer, VZ. und HEHNERSche Zahl zeigen eine Vergrößerung. *Stearin-* u. *Oleinsäure* geben nach der Behandlung mit H_2O_2 eine Erhöhung der SZ. (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 210—22. Febr. 1912. [21/10. 1911.] U. S. Dep. of Agr. Food Research Lab. Bureau of Chemistry.)

STEINHORST.

Giuseppe Amantea, *Über das Vorkommen von Erepsin in den Organen und über die Verteilung desselben in der Schleimhaut des Verdauungskanalns*. In verschiedenen tierischen Organen und Geweben ließ sich die Anwesenheit von *Erepsin* nachweisen. Der Nachweis erfolgte durch Beobachtung der Peptolyse von Witte-

pepton mittels Formoltitrierung. Beim Hund fand sich am meisten Erepsin im Pankreas, dann folgen sukzessive Darmschleimhaut, Niere, Milz, Leber, Lunge, Muskel, Gehirn und Serum. An anderen Tieren (Vögel, Reptilien, Amphibien) ergaben sich mit Hinblick auf die einzelnen Organe nur geringe Unterschiede. — Dieselbe Methode gestattete auch die Feststellung der *Erepsinverteilung im Magendarmkanal*. Es findet sich vom Ösophag bis zum Rectum, am wenigsten in der Speiseröhre und im Magen, am meisten im Dünndarm. (Arch. d. Pharmacol. experim. 12. 562—71. 1.—15/12. 1911. Rom. Physiol. Lab. d. Univ.) GUGGENHEIM.

A. Bach, *Zur Kenntnis der Reduktionsfermente*. 3. Mitteilung. *Vorkommen eines Kofermentes der Perhydridase in tierischen Geweben*. (2. Mitteilung vgl. Biochem. Ztschr. 33. 282; C. 1912. I. 701.) (Vgl. Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 32. 27; C. 1911. II. 1356.) Nach den Verss. scheint die Leber (von Kaninchen) das an Koferment reichste, die Lunge das ärmste Gewebe zu sein. Das Koferment der Perhydridase ist kochbeständig, es ist durch A. nicht fällbar, dialysiert leicht u. wird durch Behandeln mit einem Luftstrom nicht zerstört. — Die Perhydridase kann nur *Aldehyde*, und zwar am besten die niederen Aldehyde der Fettreihe für Reduktionsprozesse verwerten; auf Aldoheptosen ist sie ohne Einw. Von Aldehydsäuren ist nur Glyoxylsäure verwertbar. Unter den vom Vf. eingehaltenen Versuchsbedingungen war Allantoin nicht in Glyoxylsäure und Harnstoff spaltbar. (Biochem. Ztschr. 38. 154—58. 6/1. 1912. [27/11. 1911.] Genf. Privatlab. des Vfs.) RONA.

Franz von Gröer, *Über die Prodigiosusgelatinase*. Vf. faßt die Ergebnisse seiner Verss. zusammen. Die wirksamsten Lsgg. der Prodigiosusgelatinase werden aus den Bouillonkulturen gewonnen, die durch Zentrifugieren von Bakterien zu befreien sind. Die Prodigiosusgelatinase ist gegen Säure- u. NaF-Zusatz sehr empfindlich. Die Widerstandsfähigkeit der Prodigiosusgelatinase gegen hohe Temp. ist eine sehr große, aber nicht vollkommene. Die Gelatine schützt das Enzym vor dem schädigenden Einfluß des NaF und der Temperaturerhöhung. — Die Reaktionsgeschwindigkeit scheint bei nicht zu kleinen Fermentmengen u. Anwendung 5%₁₀ig. Gelatine eine konstante zu sein. Durch Erhöhung der Reaktionstemp. um 10° nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit der Prodigiosusgelatinasewrkg. weniger zu, als nach der RGT-Regel verlangt wird. Die Best. der inneren Reibung ist eine für die Unters. von Gelatinasen sehr brauchbare Methode. (Biochem. Ztschr. 38. 252—84. 24/1. 1912. [6/12. 1911.] Breslau. Hygien. Inst. u. chem. Lab. d. physiol. Instituts.) RONA.

G. Schickele, *Untersuchungen über die innere Secretion der Ovarien*. I. *Das Vorkommen von gerinnungshemmenden Stoffen im weiblichen Genitalapparat und im Menstruationsblut*. Die Unterss. haben ergeben, daß Ovarien, Uterus u. Menstruationsblut ein gerinnungshemmendes Agens, ein Antithrombin von großer Wirksamkeit enthalten. Die Quelle des betreffenden Antithrombins ist im Ovarium zu suchen. (Biochem. Ztschr. 38. 169—90. 24/1. 1912. [29/11. 1911.] Straßburg i/E. Physiolog.-chem. Inst. u. Frauenklinik d. Univ.) RONA.

G. Schickele, *Untersuchungen über die innere Secretion der Ovarien*. II. *Das Vorkommen gefäßerweiternder Substanzen im weiblichen Geschlechtsapparat*. Nach intravenöser Injektion von mehreren ccm von Uteruspreßsaft tritt eine geringe Blutdrucksenkung ein; ebenso wirkt der Preßsaft vom Corpus luteum und vom Ovarium. Näheres vgl. Original. (Biochem. Ztschr. 38. 191—213. 24/1. 1912. [29/11. 1911.] Straßburg i/E. Physiol.-chem. Inst. u. Frauenklinik d. Univ.) RONA.

G. Schickele, *Zur Lehre von der inneren Secretion der Placenta*. Placentarpreßsft besitzt gerinnungshemmende u. blutdruckherabsetzende Wrkg. (Biochem. Ztschr. 38. 214—25. 24/1. 1912. [29/11. 1911.] Straßburg i/E. Physiol.-chem. Inst. Frauenklinik d. Univ.)
 RONA.

Georges Bohn, *Die Sensibilitätsschwankungen und ihre Beziehung zu Schwankungen des inneren chemischen Zustandes*. Veränderungen des chemischen Zustandes bedingen Veränderungen der Sensibilität. So werden nach LOEB kleine Crustaceen unter dem Einfluß von geringen Mengen SS. lichtempfindlicher. Nach Verss. des Vfs. verhalten sich Larven von Hummern ebenso gegenüber geringen Dosen von SS. oder Alkalien. Nach DRZEWINA (C. r. de la Soc. de Biol. 71. 554) bewirken kleine Quantitäten von KCN an Actinien, Convoluta, Mysis verminderte Lichtempfindlichkeit, an Copepoden und Hummerlarven negativen Heliotropismus. Die einheitliche Deutung des Vfs. reiht die Sensibilitätsbeeinflussungen in zwei Gruppen, in positiv und negativ phototropische. Den Sensibilitätsveränderungen liegen in allen Fällen chemische Ursachen zugrunde, und zwar den positiv phototropischen Oxydationsbeschleunigungen, den negativ phototropischen Oxydationshemmungen, bezw. Reduktionsförderungen. Die oxydativen und reduktiven Prozesse bewirken ein dynamisches Gleichgewicht, dem eine bestimmte Sensibilität entspricht. Bei der Beeinflussung dieses Gleichgewichts durch ein chemisches Agens hat man stets 2 Phasen zu unterscheiden. Z. B. ist die *Wrkg. der H-Ionen auf die Hummerlarven* in der 1. Phase oxydationsfördernd (positiv phototropisch), in der 2. oxydationshemmend (negativ phototropisch). Dasselbe Phänomen sieht man bei höher konstituierten Tieren und beim Menschen, jede Sensation löst nach einiger Zeit die antagonistische Empfindung aus (Wärme- und Farbeempfinden). Auch hier müssen in letzter Linie antagonistische chemische Rkk. (wie Oxydationen und Reduktionen) zugrunde liegen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 388—91. [5/2*].)

GUGGENHEIM.

Lafayette B. Mendel und **Morris S. Fine**, *Studien über Ernährung. V. Die Ausnutzung der Proteine des Baumwollsamens*. (Forts. von S. 736.) Es wurden Verss. über die Ausnutzung von Baumwollsamemehl im Verdauungstraktus des Hundes in der S. 90 angegebenen Weise angestellt. Die Ausnutzung des Baumwollsamens-N war eine schlechte. (Journ. of Biol. Chem. 11. 1—3. Februar. New Haven, Connecticut. YALE University.)
 HENLE.

Lafayette B. Mendel und **Morris S. Fine**, *Studien über Ernährung. VI. Die Ausnutzung der Proteine von extraktivstofffreiem Fleischpulver, und der Ursprung des Fäkalstickstoffs*. Vergleichende Unterss. über die Ausnutzung von Fleischpulver und von frischem Fleisch im Verdauungstraktus des Hundes haben ergeben, daß der Fleischpulver-N etwas weniger gut ausgenutzt wird als der N des frischen Fleisches, und daß die bei Verfütterung von Fleischpulver resultierenden Faeces relativ mehr N enthalten als die bei Fleischfütterung ausgeschiedenen. — Weiterhin wurde der Einfluß der Verfütterung von unverdaulichem N-freiem Material auf den N-Gehalt der Faeces untersucht. Wenn die Tiere außer Fleisch noch unverdauliche N-freie Substanzen per os erhielten, so nahm der N-Gehalt der Faeces zu; die Ausnutzung des Eiweiß-N wurde also bei gleichbleibender Nahrung eine schlechtere, wenn neben der Nahrung noch unverdauliche Substanzen verfüttert wurden.

Um den Gehalt von Faeces an Stoffwechsel-N und an unresorbiertem Nahrungs-N zu erfahren, kann man, wie folgt, vorgehen. 1. Man bestimmt das Volumen und den N-Gehalt der Faeces bei Verfütterung des zu untersuchenden Materials. — 2. Man gibt eine N-freie Diät, zu welcher man soviel unverdauliche N-freie Sub-

stanzen hinzufügt, daß Faeces von anähernd dem gleichen Volumen resultieren wie bei 1. — 3. Man subtrahiert den Fäkal-N bei 2. von dem bei 1.; die Differenz gibt an, wieviel N dem unresorbierten oder unverdauten Teil der Nahrung entstammt. (Journ. of Biol. Chem. 11. 5—26. Febr. New Haven, Connecticut. YALE University.) HENLE.

Hans Friedenthal, *Über die Anpassung des Menschen an die Ausnutzung pflanzlicher Nahrung.* Unterss. über die spezielle Anpassung des Menschen an die Ausnutzung roher pflanzlicher Nahrung fehlen bisher so gut wie ganz. Vf. zeigt, wie durch gründliche Zellertrümmerung trockener Grünpflanzen Vegetabilien für die Menschenernährung dienstbar gemacht werden können. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 144. 152—68. 16/2. Nikolassee bei Berlin.) RONA.

Adolf Herrmannsdorfer, *Über den Verlauf der täglichen Chlorausscheidung im Harn.* Die Hauptergebnisse der Unters. sind die folgenden. Die Chlorausscheidung des Vormittages ist stets gegenüber den erniedrigten Nachtwerten erhöht. Ca. $\frac{1}{2}$ Stde. nach der Nahrungsaufnahme sinkt die Kurve der Chlorausscheidung, was auf eine Verminderung der Blutchloride durch die HCl-Sekretion in den Magen zurückzuführen ist (Dauer ca. 1 Stde.); dann folgt eine Steigerung. Das ursächliche Moment für diese Steigerung ist der Kaligehalt der Nahrung. — Zufuhr einer NaCl-Lsg. hat gar keinen Einfluß auf den Verlauf der Kurve. Es tritt in diesem Falle, genügenden Wassergehalt des Körpers vorausgesetzt, Seroretention ein. — Durch den organischen Gehalt der Nahrung (Kohlenhydrat-, Fett-, Eiweißgehalt) wird der Kurvenzug nicht irgendwie bestimmt. Infolge des Kaligehaltes der Nahrung wird das mit derselben gleichzeitig eingeführte Chlor im wesentlichen noch am selben Tage oder innerhalb 24 Stdn. ausgeschieden. Die Wrkg. des K-Ions auf die Cl-Ausfuhr nimmt mit sinkendem Chlorgehalt des Körpers ab. Der Organismus hält, je ärmer er an Cl wird, dieses Element um so zäher fest. Chlor- und Wasserausscheidung gehen im großen und ganzen parallel zueinander. Abnorm große Eiweißgaben wirken infolge gesteigerter Diurese chlorausführend. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 144. 169—228. 16/2. Münster i. W. Physiolog. Inst. der Westfälischen Wilhelms-Univ.) RONA.

J. Winter, *Bemerkungen über die Acidität des Magens.* HCl- und Aciditäts-Bestst. im Magensaft eines Hundes, dem destilliertes W., Zuckerlsgg., Fleisch eingegeben wurde, führten zur Anschauung, daß die *Acidität des Magensaftes* in drei Reaktionsstufen erreicht wird. Die erste Phase, der Sekretionstätigkeit der Drüsen entsprechend, schließt die B. neutraler organischer Chloride in sich, die zweite besteht im Auftreten einer bestimmten Acidität, die 3. in Dissoziationsvorgängen und B. freier HCl. Zur völligen Entw. dieses 3-stufigen Reaktionsmechanismus bedarf es intensiver Verdauungsreize (N-haltige Nahrung). Bei schwachen oder ungenügenden Reizen (W., Zuckerlsg.) wird nur die eine oder andere Etappe erreicht. Man darf daher einen abnormen HCl-Gehalt nicht ohne weiteres als pathognomisch betrachten, sondern hat die näheren Umstände bei der Sekretion in Berechnung zu ziehen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 71—73. [8/1.*].) GUGGENHEIM.

Giovanni Piccoli, *Die Wirkung von Bierhefe auf die peptische Verdauung.* Koagulable Eiweißstoffe wurden der verdauenden Wrkg. frisch extrahierten Pepsins aus Schweinemagen unterworfen und festgestellt, in welchem Maße Zusatz von Preßhefe imstande ist, die — durch Verminderung des koagulablen Eiweißes gemessene —, verdauende Kraft zu unterstützen. Ein Zusatz von 0,5% Hefe, ber. auf die Verdauungsflüssigkeit, war ohne Wrkg. Es brauchte mindestens 2,5%₀₀,

um einen maximalen Effekt zu erzielen. Die günstige Wrkg. bestand auch noch bei einer Steigerung des Zusatzes auf 50‰. Die Hefe selber wird durch *Pepsin* verdaut, im Digestionsbrei jedoch weniger als bei unmittelbarer Einwrkg. Enthält die Verdauungsflüssigkeit 25‰ Hefe, so werden innerhalb 7 Stdn. bei 38° 21‰ der Hefe verdaut. — Für die Zymotherapie ergibt sich aus diesen Befunden, die Möglichkeit der *Beeinflussung der Eiweißverdauung durch Hefe*, u. zwar in optimaler Weise durch ca. 3 g (2,5‰ des auf 1200 g berechneten Chymus) für jede Verdauung. Die Hefe ist imstande, den Magen unverdaut zu passieren u. im Darne zymogene und die Entw. anderer, event. pathogener Keime, hemmende Wrkgg. zu entfalten. (Arch. d. Farmacol. sperim. 12. 505—32. 1. bis 15/12. 1911. Rom. Physiol. Inst. der Univ.)
GUGGENHEIM.

H. Labbé und L. Violle, *Ausscheidung des Aminosäurenstickstoffs beim pankreaslosen Hund*. Während ein normaler Hund bei Fütterung von 350 g magerem Fleisch pro Tag 0,06—0,07 g Aminosäuren-N (nach SÖRENSEN titriert) ausschied, betrug die entsprechende Ausscheidung beim pankreaslosen Tier im Mittel 0,32 g, also 416‰ des normalen Wertes. Ebenso ist das Verhältnis Aminosäuren-N zu Gesamt-N des Harns etwa auf das 4-fache erhöht. Beim pankreaslosen Hund scheint danach eine *Aminosäurenacidose* zu bestehen, derart, daß ein erheblicher Teil der Aminosäuren nicht völlig abgebaut wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 73—75. [8/1.*.]
GUGGENHEIM.

Otto Folin und W. Denis, *Proteinstoffwechsel unter Berücksichtigung der Blut- und Gewebeanalyse*. I. Mitteilung. Um Aufschluß über das Schicksal der aus dem Verdauungstraktus resorbierten Aminosäuren u. anderen Substanzen zu gewinnen, wurden Katzen in folgender Weise behandelt. Man entnahm Blut aus der Carotis und aus der Vena portae; alsdann wurden die Nierengefäße u. die rechte Arteria iliaca abgebunden, das rechte Hinterbein wurde außerdem von außen umschnürt; sodann wurde der Dünndarm unterhalb des Magens und oberhalb des Coecums abgebunden, u. man injizierte in ihn hinein 100 ccm einer w., 4‰ig. Harnstofflg. Nach $\frac{3}{4}$ -stdg. Einw. wurde wiederum arterielles und venöses Blut entnommen, der im Dünndarm noch vorhandene Harnstoff durch Auswaschen entfernt, u. es wurden aus beiden Hinterbeinen entsprechende u. gleich große Muskelstücke ausgeschnitten. Man ermittelte nun die Menge des zurückgewonnenen Harnstoffs, woraus die resorbierte Harnstoffmenge berechnet wurde, und bestimmte den Gehalt des arteriellen und venösen Blutes an Gesamtnichtprotein-N und an Gesamtharnstoff-N vor und nach der Injektion, und den Gehalt der Muskulatur des normalen u. des abgebundenen Hinterbeins an Gesamtnichtprotein-N u. Gesamtharnstoff-N. Ähnliche Verss. wurden ausgeführt unter Verwendung von Glykokoll, Hühnereiweiß und selbstverdaulichem Rinderpankreas an Stelle von Harnstoff. Stets war der Gehalt des Blutes an den verschiedenen N-Formen nach Ablauf des Verss., also nach Resorption der injizierten Substanzen, wesentlich erhöht, und der N-Gehalt der Muskulatur des normalen Beins war höher als der des abgebundenen, in welches die resorbierten Stoffe nicht gelangen konnten. Die Verss. lehren also, daß die aus dem Darmtraktus resorbierten Aminosäuren ins Blut übergehen und in den Muskeln aufgespeichert werden können. (Journ. of Biol. Chem. 11. 87—95. Februar. Boston, Massachusetts. HARVARD Medical School.)
HENLE.

G. W. Ellis und J. A. Gardner, *Der Ursprung und das Schicksal des Cholesterins im tierischen Organismus*. Teil VIII. *Der Cholesteringehalt der Leber von Kaninchen unter verschiedenen diätetischen Bedingungen und im Hungerzustand*. (Forts. von FRASER und GARDNER, Proc. Royal Soc. London, Serie B. 82. 559;

C. 1910. II. 1149.) Es wurde der Cholesterin- und Cholesterinestergehalt von 15 Kaninchenlebern bestimmt. Fünf der Tiere waren Neugeborene; von den übrigen 10 hatten einige längere Zeit vor ihrem Tode gehungert, andere waren zuletzt mit grünem Futter, andere mit durch Ätherextraktion von Fett und Phytosterin befreiter Kleie ernährt worden; wieder andere hatten neben extrahierter Kleie noch Cholesterin per os oder intraperitoneal erhalten. Der Gesamtcholesterin-gehalt der Lebern der mit Kohl oder extrahierter Kleie gefütterten Tiere betrug 0,07—0,09 g pro kg Körpergewicht; der Gesamtcholesteringehalt der Lebern der mit Kleie u. Cholesterin gefütterten Tiere betrug 0,125—0,128 g, der Gehalt der Lebern der Hungertiere 0,09—0,14 g pro kg Körpergewicht. Hunger u. Cholesterinverfütterung hatten also eine deutliche Vermehrung des Lebercholesterins zur Folge. Dies spricht für die schon früher ausgesprochene Hypothese, daß Cholesterin ein konstanter Bestandteil aller Zellen ist, und daß beim Abbau der Zellen während des Lebensprozesses das in ihnen enthaltene Cholesterin nicht als Abfallprod. ausgeschieden, sondern für den Aufbau neuer Zellen verwertet wird. (Proc. Royal Soc. London, Serie B. 84. 461—70. 14/2. 1912. [7/12.* 1911.] South Kensington, London. Physiol. Univ.-Lab.) HENLE.

L. de Jager, *Über den Einfluß von Magnesiumsalzen und Natriumsulfat auf die Harnacidität.* Die Einnahme von 6 g Magnesiumsulfat pro die (in vier Gaben) beeinflußt die Harnbestandteile sehr stark und ähnlich wie CaSO_4 , jedoch ist die Zunahme des Ammoniakgehaltes und des Gehaltes an freier Säure ebenso wie der Gesamtsäuregehalt noch größer als bei Zufuhr von CaSO_4 . MgO übt in den ersten Tagen eine alkal. Wrkg. aus, die aber bald durch die Wrkg. des Mg aufgehoben wird. Über die Deutung der Befunde und die Folgerungen für die Therapie vgl. Original. (Biochem. Ztschr. 38. 294—305. 24/1. 1912. [9/12. 1911.] Leeuwarden.) RONA.

Oscar Loew, *Über die Giftwirkung von oxalsäuren Salzen und die physiologische Funktion des Calciums.* Neutrales Kaliumoxalat wirkt auch auf die niedersten tierischen Formen giftig, ebenso auf die verschiedensten Pflanzenformen, ausgenommen die tiefstehenden unter den Algen und Pilzen, für die auch ein Calciumbedürfnis nicht existiert. Jene Giftwrkg. steht im Zusammenhang mit der physiologischen Bedeutung des Calciums. Beobachtungen an pflanzlichen Objekten zeigen, daß die Giftreaktion des Oxalates sich am Zellkern und an Chloroplasten äußert, woraus eine Bindung von Ca in diesen Gebilden abzuleiten ist. Physiologische Tatsachen stimmen dafür, daß eine Ca-Bindung im Zellkern auch bei den Zellen der tierischen Organismen vorhanden ist. (Biochem. Ztschr. 38. 226—43. 24/1. 1912. [1/12. 1911.] München.) RONA.

A. Nestler, *Die hautreizende Wirkung des Amberholzes (Liquidambar styraciflua L.).* Unter dem Namen von ostindischem Satinholz erhielt Vf. zwei ganz verschiedene Hölzer. Das eine, das echte ostindische oder asiatische Satin- oder Seidenholz, stammte von Chloroxylon Swietenia DC. aus Vorderasien und Ceylon. Es ließ sich weder mit ihm direkt, noch mit seinen Extrakten irgend eine hautreizende Wrkg. hervorrufen. Das andere Holz, das sog. Satin-Nußbaumholz, stammte vom nordamerikanischen Amberbaum, Liquidambar styraciflua L. Obgleich auch bei ihm keine direkte hautreizende Wrkg. nachzuweisen war, zeigte jedoch sein äth. Extrakt eine solche in starkem Maße. Alkoh., wss. und Chlf.-Extrakte zeigten wieder keine Wrkg. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 29. 672—78. 25/1. 1912. [9/12. 1911.] Prag.) KEMPE.

A. Mouneyrat, *Über die Giftigkeit der in der Therapie angewandten Arsenpräparate.* Die Toxizität von Dioxydiaminoarsenbenzol von Dioxydiaminodichlor-

arsenobenzol und von *Dioxydiaminodijodarsenobenzol* wurde an Kaninchen in zwei Versuchsreihen geprüft. In der 1. Reihe erhielten die Tiere während 2 Monaten in 12-tägigen Intervallen je 1 cg des Dinatriumsalzes (in 5 ccm Serum gel.) intravenös, ohne daß ein Todesfall eintrat. In der 2. Reihe wurden die Injektionen mit 0,25, 0,5, 0,75 und 1,25 cg pro kg in 5-tägigen Intervallen vorgenommen. Aus den Vers. ergab sich, daß bei gleichen As-Gaben die Giftigkeit größer wird, wenn die Intervalle zwischen den Einzelinjektionen kleiner werden. 0,5—1 cg sind bei gleichem Injektionsintervall sehr viel giftiger als $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{6}$ cg. Verschiedene Tiere besitzen eine verschiedene Empfindlichkeit. Die halogenierten As-Präparate sind giftiger als das Dioxydiaminoarsenobenzol. — As-Bestst. in den behandelten Tieren ergaben erhebliche As-Mengen in der Leber, in den Muskeln und namentlich in den Nervenzentren. Dies spricht für die Organotropie, speziell für die Neurotropie der mit einer NH_2 -Gruppe behafteten As-Derivate. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 284—86. [29/1.*]) GUGGENHEIM.

Aldo Patta und Piero Caccia, *Über das Tetrajodid der p-Aminophenylarsensäure*. Das früher (vgl. Estr. dal Boll. Soc. Med. Chir. di Pavia 1911; C. 1911. II. 1158) beschriebene *p-Aminophenylarsinsäuretetrajodid* wurde in Toxiditätsprüfungen an Kaninchen und Meerschweinchen mit *p-Aminophenylarsinsäure* u. dem *p-Aminophenylarsinsäuredijodid* von BERTHEIM (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1070; C. 1911. I. 1631) verglichen. Die innerhalb 24—48 Stdn. letale Dosis liegt beim Tetrajodid wie beim Dijodid für das kg Kaninchen zwischen 0,060—0,080 g, für 250—300 g Meerschweinchen bei 0,030 g. Die Symptome sind wenig charakteristisch: Appetitlosigkeit, Erbrechen, Diarrhöe, Albuminurie, Hämaturie, beim Tetrajodid lokale Ätzungen u. Nekrose. — *p-Aminophenylarsinsäure* ist für das kg Kaninchen in Gaben von 0,025 bis 0,030 pro kg tödlich, 0,010—0,015 werden sehr gut vertragen. Die größere Giftigkeit der halogenierten As-Präparate wird in Zusammenhang gebracht mit der infolge der Ggw. von J ermöglichten weitergehenden elektrolytischen Dissoziation des As. — Das *p-Aminophenylarsinsäuretetrajodid* zers. sich mit W. unter B. von *p-Aminophenylarsenoxyd* (vgl. EHRLICH, BERTHEIM, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 917; C. 1910. I. 1876). (Arch. d. Farmacol. sperim. 12. 546—54. 1—15/12. 1911. Pavia. Pharmac.-chem. und Med.-chem. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Maurice Arthus, *Schlangengiftintoxikation und Proteinvergiftungen*. Einige *Schlangengifte*, speziell das Toxin von *Crotalus adamanteus* vermögen am Kaninchen Effekte hervorzurufen, welche mit den, als ARTHUSSches Phänomen bezeichneten Intoxikationserscheinungen nach wiederholter subcutaner Einverleibung artfremden Eiweißes große Ähnlichkeit besitzen. Das gegen die artfremden Proteine sensibilisierte Kaninchen erwies sich in der Tat auch gegenüber den Schlangengiften anaphylaktisch u. umgekehrt, Sensibilisation mit Schlangengift bedingte bei nachfolgender Injektion von artfremdem Protein Auftreten des ARTHUSSchen Phänomens. Wie bei den Proteinvergiftungen ist das Vergiftungsbild bei den Schlangengiften polymorph, d. h. verschieden, je nach den Umständen der Vergiftung (Art der Einverleibung, Spezies und Zustand des Versuchstieres). Vf. schließt aus diesen Tatsachen, daß man bei den Schlangengiften 2 Komponenten annehmen müsse. Davon ist die eine, das eiweißartige Gift, in allen Schlangengiften enthalten und in den Giften von *Naja bungarus*, *Bungarus coeruleus*, *Haplocephalus custus* u. *Pseudechis porphyriacus* von der anderen curareartig wirkenden Komponente begleitet. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 79—81. [8/1.*]) GUGGENHEIM.

Torsten Thunberg, *Die Rolle der Sulfhydrylgruppe bei der Umwandlung des Jodoforms innerhalb des Organismus*. Die Giftwrkg. einiger Stoffe — der brom-

sauren und jodsauren Salze — in Hinsicht der elementaren Atmung dürfte möglicherweise damit zu erklären sein, daß sie mit der Sulfhydrylgruppe reagieren. Diejenigen Eiweißstoffe, welche nach ALTENBURG (Arch. internat. de Pharmacodyn. et de Thérapie 8. 125) Jodoform zers. können, gehören zu denjenigen, welche nach ARNOLD (Ztschr. f. physiol. Ch. 70. 314; C. 1911. I. 902) die Nitroprussidrk. geben, also eine reduktionsfähige Sulfhydrylgruppe enthalten. Aus solchen Erwägungen heraus hat der Vf. untersucht, ob das Jodoform unter Einw. von sulfhydrylhaltigen Stoffen (Cystein, Thioglykolsäure u. Thiomilchsäure) Jod abspaltet. Er hat die Abspaltung bei allen diesen Stoffen bestätigt gefunden, am schnellsten erfolgte sie bei Einw. des Cysteins. Danach erscheint es sehr wahrscheinlich, daß die Sulfhydrylgruppe bei der Umwandlung des Jodoforms innerhalb des Körpers ein Rolle spielt. — In einem Nachtrag wird erwähnt, daß Cystein, auch Thioglykol- und Thiomilchsäure, wohl auch andere Thioverb., mit etwas Nitrit und einer S. eine hübsche rote Färbung geben. (Vgl. dazu BECKURTS, FRERICHS, Journ. f. prakt. Ch. [2] 74. 29; C. 1906. II. 751.) (Skand. Arch. f. Physiol. 25. 343—46. 30/12. 1911. Physiol. Inst. Univ. Lund.)

BLOCH.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Max Rubner, *Über die Beteiligung endocellularer Fermente am Energieverbrauch der Zelle*. An Hefezellen angestellte Verss. haben ergeben, daß diese nur dann Wärme entwickeln, wenn sie sich in Zuckerslg. befinden, und daß dabei nicht mehr Wärme gebildet wird, als der thermochemischen Berechnung mit Hilfe der Alkoholgärungsgleichung entspricht. Ein Teil des vergorenen Zuckers muß also dem Stoffwechsel der Hefe dienen, und es kann nicht, wie bisher angenommen wurde, die ganze Gärung auf Fermentwrkg. beruhen. Die überwiegende Menge der von der Hefe erzeugten Wärme ist auf vitale Prozesse zurückzuführen. (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1912. 124—33. 8/2. [1/2.*.]

HENLE.

Alfred Wločka, *Zusammenstellung und Wertbestimmung der für Futterzwecke bestimmten gekochten Hefe*. Die gekochte Hefe enthielt im Durchschnitt 85,71% W., 6,84% Rohprotein, 0,18% Fett, 5,89% N-freie organische Substanz, 0,44% Rohfaser und 0,94% Asche. Diese Werte entsprechen 17,86 Futterwerteinheiten. Im Vergleich mit anderen Futtermitteln stellt sich die Futterwerteinheit der Hefe fast am billigsten. (Wchschr. f. Brauerei 29. 59—60. 3/2. Lützenshena. Betriebslab. der Freiherrlich von STERNBURGSchen Brauerei.)

KEMPE.

Arthur Harden und Sydney G. Paine, *Die Wirkung gelöster Substanzen auf die Selbstvergärung der Hefe*. Wurde Hefe in eine molare NaCl-Lsg. eingebracht, so war die CO₂-Entw. eine wesentlich schnellere als beim Einbringen in reines W.; nach 60 Stdn. war aber in beiden Fällen gleich viel CO₂ entwickelt. Ähnlich wie NaCl wirkten zahlreiche andere Salze, wie KCl, LiCl, NH₄Cl, MgCl₂, CaCl₂, BaCl₂, Na₂SO₄, K₂SO₄, (NH₄)₂SO₄, MgSO₄ und die Na-Salze der Phosphor-, Hexosephosphor-, Arsen-, Essig-, Äpfel-, Citronen-, Milch-, Brenztrauben- u. Glycerinsäure. Wurde ein Gemisch von Hefe und Dextrose in NaCl-Lsg. eingebracht, so verlief die Gärung langsamer als in reinem W.; die durch NaCl und die übrigen Salze bewirkte Beschleunigung der Selbstvergärung beruht demnach nicht auf einer Anregung der Zymasewrkg., sondern auf einer wirksameren Tätigkeit der Glykogenase. Die Vergärung von Hefepreßsaft wurde durch NaCl nicht beschleunigt, sondern im Gegenteil verzögert. Harnstoff hatte keine beschleunigende Wrkg. auf die Selbstvergärung von Hefe; dagegen verlief die Selbstvergärung rascher, wenn

die Hefe durch partielles Trocknen wasserarm gemacht, oder wenn sie der Einw. von Toluol oder von wss., mindestens 15%ig, A. unterworfen wurde. — Die Verss. lehren, daß alle Substanzen, welche plasmolytisch auf die Hefezelle wirken, auch die Geschwindigkeit der Selbstvergärung derselben erhöhen. Die Wrkg. der Salze ist vermutlich das direkte Resultat einer auf Plasmolyse beruhenden Steigerung der Konzentration des Zellinhalts. (Proc. Royal Soc. London, Serie B. 84. 448 bis 459. 14/2. 1912. [7/12.* 1911.] LISTER Inst.)
HENLE.

Arthur Harden und Dorothy Norris, *Die bakterielle Erzeugung von Acetylmethylcarbinol und von 2,3-Butylenglykol aus verschiedenen Substanzen.* (Vgl. HARDEN und WALPOLE, Proc. Royal Soc. London, Serie B. 77. 399. 83. 272; C. 1906. I. 1560. 1911. I. 1309.) Es wurde die Einw. von *Bacillus lactis aerogenes* und von *Bacillus cloacae* auf Glucose, Fructose, Mannose, Galaktose, Arabinose, Isodulcit, Mannit, Adonit, Glycerin, Äthylenglykol und Acetaldehyd in der Weise untersucht, daß man eine 1%ig. Lsg. von WITTESchem Pepton mit 5% der zu untersuchenden Substanz versetzte, zwecks Neutralisierung etwa sich bildender SS. etwas CaCO_3 zufügte, mit *B. lactis aerogenes* oder *B. cloacae* inokulierte, die Kultur 3 Wochen lang bei 37° sich selbst überließ und das Reaktionsprod. analysierte. Aus Glucose, Fructose, Mannose, Galaktose, Arabinose, Isodulcit, Mannit und Adonit wurden unter der Einw. sowohl des *B. lactis aerogenes* wie auch des *B. cloacae* *Acetylmethylcarbinol* und *2,3-Butylenglykol* gebildet. Glycerin, Äthylenglykol und Acetaldehyd lieferten unter der Einw. des *B. lactis aerogenes* *2,3-Butylenglykol*, aber kein *Acetylmethylcarbinol*. (Proc. Royal Soc. London, Serie B. 84. 492—99. 14/2. [1/2.*] LISTER Inst.)
HENLE.

James Thompson, *Die Einwirkung von Bacillus cloacae auf Glucose und Mannit.* (Vgl. vorst. Ref.) Als Prodd. der Vergärung von *Glucose* oder *Mannit* unter der Einw. von *Bacillus cloacae* JORDAN wurden Äthylalkohol, Essigsäure, Milchsäure, Bernsteinsäure, Ameisensäure, CO_2 , H, *Acetylmethylcarbinol* u. *2,3-Butylenglykol* erhalten. (Proc. Royal Soc. London, Serie B. 84. 500—4. 14/2. [1/2.*] LISTER Inst.)
HENLE.

P. Chaussé, *Neues Unterscheidungsmerkmal zwischen Menschen- und Rindertuberkeln.* Inhalationsverss. an Katzen und Hunden mit tuberkulösem Sputum von Rindern u. Menschen stellten fest, daß diese fleischfressenden Haustiere gegenüber den Rindertuberkeln bedeutend empfindlicher sind als gegenüber den menschlichen Bacillen. Da sich Katze und Hund gegenüber der Tuberkulose analog verhalten wie der Mensch, kann man daraus auf eine große Empfänglichkeit des Menschen für Rindertuberkulose schließen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154 143—44. [15/1.*.] GUGGENHEIM.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

G. Rupp, *Die Maxquelle in Bad Dürkheim a. H.* Angabe einer vollständigen Analyse des W. Danach ist die Quelle, die im deutschen Bäderbuche bisher als „erdmuriatischer Kochsalzsäuerling“ bezeichnet war, zufolge ihres Arsengehaltes (0,017350 g As_2O_3 in 1000 g Mineralwasser) zu den starken Arsenquellen zu zählen. Sie wird hierin nur von der Arsenquelle in Roncegno in Südtirol übertroffen, die 42,6 mg As_2O_3 in 1 l enthält. (Ztschr. f. Unters. Nahrsgs. u. Genußmittel 23. 56—59. 15/1. 1912. [15/12. 1911.] Karlsruhe. GroBh. Lebensmittel-Prüfungsstat. d. Techn. Hochsch.)
RÜHLE.

Luciano Figorini, *Der „purgative Quotient“ der Mineralwasser von Aspio*. Die ausgeführten Bestst. des purgativen Quotienten, des prozentualen Verhältnisses zwischen dem mit 1 l Mineralwasser eingeführten Cl u. dem innerhalb der nächsten 5 Stdn. ausgeschiedenen, läßt in dem untersuchten *Mineralwasser* von Aspio ein sehr gutes purgatives W. erkennen. (Arch. d. Farmacol. sperim. 12. 493—98. 1.—15/12. 1911. Rom. Physiol. chem. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

S. Rothenfuß, *Nahrungsmittelchemie*. Bericht über den Stand im Jahre 1910. (Ztschr. f. angew. Ch. 25. 241—250. 9/2. 293—302. 16/2. 1912. [14/12. 1911.] München.) BLOCH.

W. Bremer, *Gewässerte Magermilch*. Bei zwei Proben Magermilch betrug die D. des Serums 1,0207, bzgl. 1,0250, der Aschengehalt des Serums entsprechend 0,6186, bzgl. 0,6882 g in 100 g. Es stellte sich heraus, daß beide Proben aus einer Molkerei stammten, die aus durch Maul- und Klauenseuche verseuchten Gehöften Milch bezieht und diese vor und nach der Entrahmung durch Einleiten von strömendem Dampf sterilisiert, ein Verf., das durch Erlaß des Preußischen Landwirtschaftsministeriums vom 12/4. 1911 (Gesetze u. Verordnungen, betr. Nahrungs- u. Genußmittel 3. 265) gestattet ist. JUCKENACK (Anmerkung l. e.) hat bereits darauf aufmerksam gemacht, daß durch das Kondenswasser leicht eine zu etwa 10% gewässerte, d. h. gefälschte Milch entstehen könne. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 23. 59—60. 15/1. 1912. [21/12. 1911.] Harburg a/E. Öffentl. Chem. Unters.-Amt d. Stadt.) RÜHLE.

E. Holl Miller, *Zusammensetzung australischer Milch (Viktoria)*. 11140 im Laufe eines Jahres untersuchte Proben Milch ergaben im Durchschnitt für:

	D.	Trocken- rückstand	Fett	Fettfreier Trockenrückstand
Morgenmilch	1,0304	12,62 %	4,07 %	8,55 %
Abendmilch	1,0310	12,96 „	4,23 „	8,70 „
im Mittel	1,0307	12,79 „	4,15 „	8,62 „

Die ärmste Milch wurde im Januar (entsprechend dem Juni in England) gefunden; der Unterschied zwischen dem Fettgehalte von Morgen- und Abendmilch betrug im Mittel 0,16% (nach RICHMOND in England 0,35%). Die *Aldehydzahl* wurde bei Verwendung von $\frac{1}{10}$ -n. Strontian zu 18,5, von $\frac{1}{10}$ -n. NaOH zu 17 gefunden, entsprechend den Ergebnissen von RICHMOND und MILLER (The Analyst 31. 224; C. 1906. II. 716). Das Verhältnis von Protein : Aldehyd wurde bei Verwendung von Strontian zu 0,173 gefunden; RICHMOND (The Analyst 36. 9; C. 1911. I. 1159) gab dafür 0,170 an. Der Gehalt an Asche betrug im Mittel zahlreicher Proben 0,72%, an Cl: 0,08%, CaO: 0,18%, P₂O₅: 0,21%. (The Analyst 37. 47—48. Februar 1912. [6/12.* 1911.]) RÜHLE.

E. Holl Miller, *Zusammensetzung australischer, gesüßter kondensierter Milch*. Bei 11 Proben schwankte der Gehalt an (%):

	von	bis
Trockenrückstand	67,53	76,80
Fett	9,05	11,41
Asche	1,82	2,11
Protein (N × 6,38)	8,95	10,25
Zucker, gesamt	47,16	59,91
Chlor	0,18	0,36
Säuregrad	43,8°	56,8°

Das Fett wurde nach dem von RICHMOND abgeänderten RÖSE-GOTTLEBSchen Verf. bestimmt. *Tyrosin* wurde, mit Ausnahme von 2 Proben, in allen Proben gefunden; es erscheint gewöhnlich im 3. bis 4. Monat nach der Herst. der Probe. 6 Monate alte Proben zeigen u. Mk. deutliche Büschel von Tyrosinkristallen, deren Größe und Zahl mit dem Alter der Probe wächst und einen Schluß auf letzteres zuläßt. (The Analyst 37. 49—50. Febr. 1912. [6/12.* 1911.]) RÜHLE.

E. Holl Miller, *Die Aldehydzahl von Butter*. (Vgl. RICHMOND, The Analyst 36. 9; C. 1911. I. 1159.) Es sollte ein Verf. zur schnellen Best. der Proteine in Butter gefunden werden. Es werden etwa 10 g Butter in einem Becherglase abgewogen und bei 60—70° geschmolzen; man fügt dann 25 ccm W. von etwa 65° und 1 ccm einer 0,5%ig. Lsg. von Phenolphthalein zu und schüttelt um. Nach dem Neutralisieren mit $\frac{1}{20}$ -n. Alkali fügt man 5 ccm starke Formaldehydsg. zu, schüttelt um und titriert mit $\frac{1}{20}$ -n. Strontian, bis wieder Rosafärbung der wss. Schicht eingetreten ist. Die Zahl der verbrauchten ccm $\frac{1}{20}$ -n. Strontian (= a ccm), nach Abzug der zum Neutralisieren der Formaldehydsg. verbrauchten, ist proportional dem Gehalte an Protein. Bei Verwendung von 10 g Butter gibt a ccm $\times 0,170$ den %-Gehalt an Protein. Vergleichsvers., bei denen der Gehalt an Protein auch nach KJELDAHL bestimmt wurde, gaben befriedigende Übereinstimmung. (The Analyst 37. 50—51. Februar 1912. [6/12.* 1911.]) RÜHLE.

A. Herzfeld und Hermann Zimmermann, *Methode zur Bestimmung des Krystallzuckers im Rohzucker*. Die Verff., die bisher zur Vorausbest. der in der Raffinerie zu erzielenden Ausbeute an festem Weißzucker aus einem gegebenen Rohzucker durch Best. des Krystallgehaltes dienten, werden zunächst kritisch besprochen und ihre Fehlerquellen erörtert. Bei dem von den Vff. ausgearbeiteten Verf., das auf gleicher Grundlage beruht, dient als Waschflüssigkeit eine bei bestimmter Temp. genau gesättigte Zuckerlsg., von der von Anfang an sogleich mindestens die zwanzigfache Menge des der Rohzuckerprobe anhaftenden Sirups verwendet wird. Unter diesen Bedingungen kann, sobald genau bei der Sättigungstemp. der Zuckerlsg. gearbeitet wird, kein oder nur sehr wenig Zucker ausfallen. Etwaige Veränderungen der Waschflüssigkeit wurden dadurch verhindert, daß sie in geschlossenen Flaschen durch Erhitzen unter Umschütteln hergestellt wurde. Nach Vollendung des Waschvorganges gelingt es nicht, den Sirup so weit abzuschleudern, daß die den Krystallen davon anhaftenden Mengen entweder vernachlässigt oder so weit verringert werden können, daß mit dem Nachwaschen mit Verdünnungsmitteln keine wesentlichen Fehler mehr verbunden wären. Die Menge des anhaftenden Sirups wechselt zu stark mit der Korngröße des Zuckers, der Art der Beschickung der Zentrifuge und der Schleuderung. Von der Erwägung ausgehend, daß, sofern beim Schleudern die Verdunstung vermieden wird, die Menge des dem Zucker nach Beendigung des Schleudervorganges noch anhaftenden Sirups aus der Wasserbest. des Schleudergutes berechnet werden kann, da der Wassergehalt der gesättigten Deckkläre genau bekannt ist, haben Vff. den Schleudervorgang durch Konstruktion einer geeigneten Apparatur derartig geleitet, daß während desselben keine irgendwie wesentliche Verdunstung von W. möglich ist. Diese Zentrifuge ist zu beziehen von E. COLLATZ & Co., Berlin N4, Kesselstr. 9. An Hand von Abbildungen wird die gesamte Apparatur nach Einrichtung und Handhabung beschrieben u. die Ausführung des Verf. erörtert. Die Grundlagen des Verf. werden eingehend diskutiert und das Ergebnis einiger Rohzuckeranalysen nach diesem Verf. angegeben. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1912. 166—83. Febr.) RÜHLE.

Agrikulturchemie.

U. Pratolongo, *Physikalisch-chemische Bodenuntersuchungen. I. Mitteilung. Über das Absorptionsvermögen des Bodens.* Aus der umfangreichen Arbeit des Vfs., die durch zahlreiche Tabellen erläutert ist, sich jedoch nicht im Rahmen eines kurzen Referats wiedergeben läßt, ergibt sich, daß das Absorptionsvermögen des Bodens nicht durch Annahme einer sich bildenden festen Lsg. erklärbar ist. (Staz. sperim. agrar. ital. 45. 5—55. Mailand. Landwirtsch.-chem. Lab. der Landw. Hochschule.) GRIMME.

S. L. Jodidi, *Die chemische Natur des organischen Stickstoffs im Boden.* Teil II. (Teil I: Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 1226; C. 1911. II. 1169.) Vf. hat seine früheren Unterss. über die Natur des organischen *Stickstoffs* im *Boden* fortgesetzt und ist zu dem Ergebnis gekommen, daß der Hauptanteil des säurelöslichen, organischen Stickstoffs aus Säureamiden, und zwar Mono- und Diaminosäuren herrührt. Die Monoaminosäuren haben den größten Anteil an dem Stickstoffgehalt des Bodens, es folgen die Säureamide und die Diaminosäure. Der aus Ammoniak herrührende N ist äußerst gering. (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 94—99. Januar 1912. [26/10. 1911.] Iowa Agr. Expt. Stat. Chem. Research Lab. Sect. of Agronomy.) STEINHORST.

Edmund C. Shorey, *Die Isolierung von Kreatinin aus Böden.* Vf. hat eine Reihe verschiedener Böden auf den Gehalt an *Kreatinin* untersucht. Die Isolation ist durch alkoh. oder wss. Extraktion leicht möglich; der Nachweis erfolgt durch die verschiedenen charakteristischen Rkk. von JAFFÉ, WEYL und SALKOWSKI und durch B. des Kreatininzinkchlorids. Verss., die nach der quantitativen Seite hin angestellt sind, ergaben, daß nicht alles Kreatinin dem Boden mit A. entzogen werden kann. Extrahierter Boden, der keinen Extrakt mehr gab, in dem Kreatinin nachweisbar ist, wird mit 10 mg Kreatinin versetzt und von neuem mit A. extrahiert. Nach 14 Stunden sind erst $\frac{3}{10}$ mg extrahiert und nach 7 weiteren Stunden keine mehr nachweisbare Menge. (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 99—107. Januar 1912. [2/11. 1911.] Washington, D. C. Bureau of Soils. Lab. of Fertility Investig.) STEINHORST.

S. A. Sewerin, *Die Mobilisierung der Phosphorsäuren des Bodens unter dem Einflusse der Lebenstätigkeit der Bakterien.* (2. Mitteilung.) Als Ergänzung zu den früher mitgeteilten Verss. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 28. Nr. 22/24; C. 1911. I. 252) werden zwei analoge Verss. mit vollständig gleicher Anordnung, wie jene, beschrieben. Ein Unterschied bestand bloß darin, daß die Böden bei diesen beiden Verss. absol. keinen Phosphorzusatz enthielten, denn es sollte ermittelt werden, welchen Einfluß das Bakterienleben des Bodens ausschließlich auf die durch keinen Phosphorzusatz maskierten Phosphorverbh. des Bodens selbst ausübt. Unter den innegehaltenen Versuchsbedingungen fand in dem sterilisierten und darauf mit seiner natürlichen Bakterienflora geimpften Boden, unter der komplizierten Einw. der letzteren, die Abnahme an II. P_2O_5 , sowohl mit, als auch ohne Phosphoritzusatz zum Boden statt. Eine jede der angewandten Bakterienart (B. radiceicola, B. pyocyaneus) erzeugt bei alleiniger Ggw. im Boden, unter den Bedingungen der Verss., in Abhängigkeit von ihren physiologischen Arteigenheiten gegenüber der P_2O_5 des Bodens einen gewissen bestimmten Effekt. Die einen von ihnen heben die Menge der II. P_2O_5 im Boden, die anderen hingegen drücken sie herab, wobei dieser Endeffekt in keinem bestimmt wahrnehmbaren Einklange mit der Menge der im Boden produzierten CO_2 und dem Vermehrungs-

grade der Bakterienart im Boden steht. Dieser Endeffekt kommt zustande durch eine komplizierte Wechselwrkg. dieser Erscheinungen sowohl, als auch anderer, die ebenfalls in engem Zusammenhange mit den physiologischen Arteeigenschaften der Bakterien stehen. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 32. 498 bis 520. 6/2. Moskau. Bakteriolog.-agronom. Stat. bei der K. russ. Akklimationsgesellschaft. f. Pflanzen u. Tiere.) PROSKAUER.

Giovanni Leoncini, *Einige Beziehungen zwischen den Aschenbestandteilen verschieden gedüngter Pflanzen*. Vorläufiger Bericht. Aus den Verss. des Vfs. ergibt sich, daß P_2O_5 am besten aufgenommen wird in Ggw. von Ca- und Mg-Salzen, weniger gut ist die Wrkg. in Ggw. von K-Salzen. Betreffs Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Staz. sperim. agrar. ital. 45. 55—75.) GRIMME.

Mineralogische und geologische Chemie.

Henry S. Washington, *Vorschlag einer Nomenklatur der Mineralien*. Vf. weist auf die Verbesserungsbedürftigkeit der mineralogischen Nomenklatur hin und schlägt eine neue Bezeichnungsweise vor, die sich auf die chemische Zus. gründet. Da für die Mineralien Strukturformeln zurzeit nicht durchführbar sind, stützt sich diese neue Bezeichnungsweise auf die Zus. der Mineralien aus S. und Base. Das Säureradikal einer Mineraliengruppe soll nun aus einer Wurzel gebildet werden, die dem gegenwärtigen Namen eines typischen Vertreters der Gruppe entliehen wird. An diese Wurzel wird zur Bezeichnung der Verb. dieselbe Endung gefügt wie in der anorganischen Chemie, also englisch ic für die Mineralsäure selbst, ide für Oxyd, Sulfid etc. und schließlich ate für die sulfosauren und analogen Salze und für die oxysauren Salze. Der basische Teil des Minerals soll durch die Anfangsilbe oder den vollen Namen des oder der positiven Elemente zum Ausdruck gebracht werden. Besser als durch eine ausführliche Erklärung dürfte das Vorgehen des Vfs. aus einigen Beispielen ersichtlich sein. Die Pyritgruppe wird als „Pyrides“ bezeichnet, worunter also die isometrischen, pyritoidrischen Mineralien der Zus. $R(S, As, Sb)_2$ zusammengefaßt werden, zu ihr gehören „Iron sulpyride“ (Pyrit, FeS_2) und unter anderen „Nickel arsenpyride“ (Chloanthit, $NiAs_2$). Weiter erhält die monokline Diopsiduntergruppe der Augite die Bezeichnung „Diopsidates“, zu ihnen gehören beispielsweise „Calciummagnesium diopsidate“ (Diopsid, $CaMgSi_2O_6$) und „Alfercalcium diopsidate“ [Augit, $mCaMgSi_2O_6 \cdot n(Mg, Fe)(Al, Fe)_2SiO_6$]. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 33. 137—51. Februar. Locust, N. J.) ETZOLD.

E. Dittler und C. Doelter, *Die Anwendung der Kolloidchemie auf Mineralogie und Geologie. Bauzit, ein natürliches Tonerdehydrogel*. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 9. 282—90. — C. 1912. I. 748.) GROSCHUFF.

Horace H. Poole, *Der Betrag der Wärmeentwicklung des Orangits*. (Vgl. Phyl. Magazine [6] 21. 58; C. 1911. I. 681.) Der Vf. fand, daß 1g Orangit (von ARENDAL) im Mittel 19.4×10^{-5} cal. pro Stunde entwickelt. Dieser Wert ist auffallend hoch, verglichen mit dem Wert, den man nach dem Thoriumgeh. des Minerals (36% Th) erwarten sollte. (Philos. Magazine [6] 23. 183—92. Jan. 1912. [5/10. 1911]. Dublin. Trinity Coll., Phys. Lab.) BUGGE.

Anstin F. Rogers, *Lorandit von der Ramblermine, Wyoming*. Mit Realgar und Baryt vergesellschaftet saß ein einzelner Krystall des seither nur von Allchar

in Mazedonien bekannten Minerals auf feinkörnigem Pyrit. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 33. 105—6. Februar. Stanford Univ. Californien.) ETZOLD.

U. Alvisi, *Beobachtungen über die Tätigkeit des Fluors in der Natur. I. Mitteilung: Fluor in symmetrischen Mineralien.* „Die drei Fürsten“ bei Freiberg. Vf. bespricht die Theorien über die B. der Fluorite u. berichtet über seine Verss. zur Aufklärung dieser Frage mit *Calciumfluorsilicat*: I. Die feingepulverte Substanz wurde im offenen Platintiegel bis zum Aufhören der Gasentw. geglüht. Das entweichende Gas ist HF (nachgewiesen durch Anätzen von Glas u. durch Fernambukpapier. Der Rückstand zeigte u. Mk. ein Gemisch einer durchsichtigen geschm. u. einer apaken M. Er entwickelte mit konz. H_2SO_4 HF und SiF_4 (nachgewiesen durch Trübung eines Wassertropfens am Glasstab). An HCl gab er CaO ab, durch Schmelzen mit K_2CO_3 wurde SiO_2 gel. Er besteht also aus einer Mischung von SiO_2 und CaF_2 . — II. Glühen bis zur Gewichtskonstanz. Gewichtsverlust 23,02%. Besteht der Rückstand aus Ca_2SiO_4 , so müßte der Glühverlust 52,72% sein, bei $CaSiO_3$ 36,10%, bei CaF_2 57,20% und bei $CaF_2 + SiO_2$ 24,01%. Die Differenz zwischen der letzten Zahl und dem gefundenen Werte erklärt sich durch eine Verunreinigung des Materiales mit F_2O_3 . Vf. folgert aus seinen Verss., daß dem Ca-Fluorsilicat nicht die einfache Formel $CaSiF_6$ zukommen kann. (Gazz. chim. ital. 42. I. 25—30. 17/2. 1912. [5/8. 1911.] Jesi. Chem. Lab. des Techn. Inst.) GRIMME.

T. H. Laby, *Das Alter der Erde.* Die vorliegende Arbeit ist ein zusammenfassender Vortrag, der vor der Australischen Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaft gehalten wurde. (Le Radium 9. 21—24. Jan. [20/1.] Wellington N.Z. Victoria Coll. Phys. Lab.) BUGGE.

U. Engler, *Das Bitumen.* Es wird zunächst die jetzige Auffassung der Stellung des Bitumens unter den natürlichen fossilen Organoiden (organische Reste, Faulschlamm, Bitumen) besprochen. Der zweite Teil der Abhandlung befaßt sich mit der chemischen Natur des Bitumens.

Druckdest. von Faulschlamm und einem mit Ä. extrahierten Fettwachs einer Algenwasserblüte ergab „Petroleum“. Bei Fäulnis von Wasserblütenschlamm reichert sich die Fettsubstanz beständig an. Nach Verss. von anderen und eigenen Verss. des Vfs. ist die *Bituminierung* dadurch bedingt, daß N-haltige Bestandteile, hauptsächlich Eiweißstoffe und deren Reste, ebenso Pflanzenzellstoffe u. deren Reste, die humosen Stoffe, sich zers. und verschwinden, während die Fett- und Wachsstoffe, vielleicht auch Harze, zurückbleiben oder doch in der Hauptsache sich nur unter Abgabe von CO_2 und wohl auch H_2O verändern, so daß das Verhältnis von C zu H gleich bleibt. Das Endprod. sind deshalb KW-stoffe. Das Bitumen der Sapropelgesteine zeigt ein hohes Verhältnis von H gegenüber C. — Im Lebenslauf des natürlichen Bitumens sind zwei Hauptperioden zu unterscheiden: Zuerst der Übergang der Fett-, Wachs- und Harzreste usw. unter allmählicher Desoxydation in einen relativen Dauerzustand, dessen Höchstpunkt sehr oft unl. hochmolekulares Bitumen mit mehr oder weniger Sauerstoffresten, auch Resten von N u. S bildet. Auch in dem Dauerzustand können, je nach äußeren Bedingungen, noch langsame Veränderungen, wie weitergehende Polymerisationen, Oxydationen, auch Desoxydationen usw. vor sich gehen. Alsdann folgt der Abbau dieser hochmolekularen Bitumen durch Wärmewrkg. (mit gleichzeitigem Druck) in l. Spaltstücke, deren letzte Stadien das Erdöl u. die nächstverwandten Substanzen bilden. Finden daneben oder nachher noch starke Oxydationswrkgg. statt, so bildet sich als Endprod. der Asphalt.

Danach wird eine *Systematik des natürlichen Bitumens* auf chemischer Grund-

lage gegeben. Es werden folgende Zustandsformen (mit den entsprechenden Übergangsformen) unterschieden: I. *Anabiten* (*ἀνά* hinauf), das noch im Werden begriffene Bitumen, wozu unter anderem Sappropelwachs, Seeschlickbitumen (Algenwachs), rohes Montanwachs und Pyropissit, auch Adipocire zu zählen sind. Ob Ozokerit dazu gehört, ist noch fraglich. Sie bestehen aus Wachsestern, freien SS. mit schon mehr oder weniger KW-stoffen; sie sind in Bzl., CS₂ und anderen organischen Fl. löslich. — IIa. *Polybitumen*, das durch Polymerisation und Kondensation unl. gewordene Endprod. des Anabiten. Hierzu müssen die meisten in Gesteinen verteilten Bitumen, so die in Bzl. unl. Teile des Bitumens der Bogheadkohle (schottische Schiefer), des Posidonomyenschiefers, des Menilitschiefers, des australischen Schiefers, des Schiefers von Autun usw. gerechnet werden. Sie bestehen aus hochpolymerisierten, hochmolekularen KW-stoffen, zumeist auch noch O-haltigen Verbb., die in gewöhnlichen Lösungsmitteln unl. sind, aber durch Erwärmen in Benzol ganz oder teilweise l. werden. — IIb. *Katabiten*, der in Zerfall begriffene l. gewordene Teil des Polybitumens, welcher auch direkt aus Anabiten unter Mitwrg. von Wärme entstehen kann. Es ist meist halbf. bis dickfl., geht beim Erwärmen durch Depolymerisation oder Spaltung in die niederer molekularen KW-stoffe des Erdöles über u. bildet den benzollöslichen Teil des Bitumens der Bogheadkohle (schottische Schiefer), des Posidonomyenschiefers, des Schiefers von Autun u. des Menilitschiefers. Den unl. Rest dieser Bitumen kann man durch nicht zu starkes Erwärmen in dasselbe Prod. (Katabiten) überführen (vgl. oben). Auch die dicken Bergteere, das Bitumen von Wels in Österreich, Malta u. a. m. gehören dazu. — III. *Egonobiten* (*ἐξγονος*, Sprößling) oder fertiges *Erdöl*, in der Hauptsache aus KW-stoffen bestehend, indessen immer noch Katabiten, meist auch noch kleine Reste von Anabiten (Fettsäuren u. Fettsäureester) enthaltend, von denen das letztere beim Erhitzen unter CO₂-Entw., das erstere durch Depolymerisation, bezw. Spaltung in die KW-stoffe des eigentlichen Erdöles übergehen. — IV. *Oxybitumen oder Asphalt*, durch Oxydation (u. Polymerisation) aus dem Egonobiten (Roherdöl) entstanden, kann auch direkt aus den übrigen Zwischenstufen entstanden sein. Zu derselben Kategorie gehören der Asphaltit, die Glanzpeche, wahrscheinlich auch der Albertit, Grahamit und Gilsonit.

Mit dem Namen *Bitumen* werden diese sämtlichen Übergangsformen zusammengefaßt. Die einzelnen Phasen der Gesamtmetamorphose können auch ineinander und übereinander greifen, u. in den einzelnen Bitumenarten können nicht bloß gewisse Mengen der benachbarten, nächstverwandten, sondern auch genetisch fernerstehende Arten enthalten sein. — Eine schematische Zusammenstellung im Original gibt ein Bild von den verschiedenen Übergangsformen, das von den tierischen und pflanzlichen Fett-, Wachs- (Harz-) usw. Resten über Sappropelfaulschlamm zu Anabiten schließlich Oxybitumen führt. (Chem.-Ztg. 36. 65—66. 18/1. 82—84. 23/1. [5/1.] Chem. Inst. Techn. Hochschule Karlsruhe.) BLOCH.

Walter Knoche, *Bestimmungen des Emanationsgehaltes im Meerwasser und der induzierten Aktivität der Luft an der chilenischen Küste. II.* (Vgl. S. 943.) Die induzierte Aktivität der Luft wurde nach der Drahtmethode von ELSTER und GETTEL gemessen. Auf Simultaneität aller Vorgänge wurde besonderer Wert gelegt. Die Tabellen enthalten die Werte von *A* (Voltabfall für 1 m Draht pro 1 Stde.) nach 3', 30', sowie die Zeiten, nach welchen *A* merklich gleich Null wird. Daneben befinden sich stets: geographische Länge und Breite, Datum, Tageszeit, Windrichtung und -stärke. Die Aktivität wird durch ein Kurvensystem unter Berücksichtigung der Zerfallskonstante der Ra-Emanation als Funktion der Entfernung vom Lande für verschiedene Windgeschwindigkeiten dargestellt. Aus den gefundenen *A*-Werten berechnen sich für die im Stillen Ozean herrschenden Wind-

geschwindigkeiten Werte der Aktivität auf dem südamerikanischen Festland, wie sie tatsächlich in den Anden gefunden worden sind. Vf. schließt daraus, daß die gefundene induzierte Aktivität terrigenen Ursprungs ist. (Physikal. Ztschr. 13. 152—57. 15/2. 1912. [Oktober 1911.] Santiago, Chile.) BYK.

Georg Berndt, *Luftelektrische Beobachtungen in Argentinien. II. Winter.* (Vorläufige Mitteilung.) (Vgl. S. 374.) Schilderung des meteorologischen Charakters des Winters in Argentinien. Bezüglich der Abhängigkeit von den meteorologischen Faktoren gilt wesentlich das früher Gesagte. Am stärksten ausgesprochen ist das Anwachsen der Ionisation mit steigender Temp. und Windstärke und ihre Abnahme mit wachsender Feuchtigkeit und Transparenz (Verwandlung in Langevinionen). Die südlichen Winde geben geringe Ionisation und großes Potentialgefälle. Beobachtungen der Niederschlags Elektrizität ergaben bis jetzt einen beträchtlichen Überschuß positiver Elektrizität. (Physikal. Ztschr. 13. 151—52. 15/2. 1912. [September 1911.] Buenos Aires. Instituto de Física del Instituto Nacional del Profesorado Secundario.) BYK.

Analytische Chemie.

Chemikerkommission des Vereins deutscher Eisenhüttenleute, *Über die Probenahme von Rohstoffen und Zwischenerzeugnissen auf den Hüttenwerken.*

a) W. Schäfer: *Über die Probenahme von Rohstoffen.* Vf. bespricht die Probenahme der auf der Hütte eingehenden Rohstoffen (Erze, Schlacken, Kiesabbrände, Kohlen, Koks, feuerfeste Steine, Schwefelsäure, Teer) für die analytische Unters. b) E. Corleis: *Über die Probenahme von Zwischenerzeugnissen.* Vf. bespricht die Probenahme von Zwischenerzeugnissen, die im Hochofen oder elektrisch gewonnen sind. — Hieran anschließend werden ferner Angaben aus der Diskussion über die Unters. von Raseneisenerzen, Magneteisensteinen, die Best. des Nässegehaltes, die Probenahme von Schmelzmaterialien, welche metallisches Eisen enthalten, die Graphitbest. im Gießereirohisen, die Unters. von Weißmetallen (Lagermetallen), Entnahme von Proben aus dem fl. Eisen- oder Stahlbade, die Probenahme von Fertigerzeugnissen und Beschlüsse über die Behandlung von Proben für Schiedsanalysen mitgeteilt. (Stahl u. Eisen 32. 53—58. 11/1. Rheinhausen u. Essen-Ruhr.)

GROSCHUFF.

Tafner, *Die möglichen Verunreinigungen der Reagenzien durch die Gefäße.* Die Glasur von Porzellengefäßen enthält immer sehr viel Luftbläschen mit einem mittleren Durchmesser von 50—70 μ , in denen stets Reste der zuletzt in dem Gefäß gewesenen Lsg. zurückgehalten werden. Eine Entfernung dieser Reste ist so gut wie unmöglich. (Ztschr. f. wiss. Mikroskop. 28. 286—88. 30/1. 1912. [30/3. 1911.] Besztercebánya.) KEMPE.

Ernst Murmann, *Kurze Bemerkungen aus der Laboratoriumspraxis. IV.* (Vgl. Österr. Chem.-Ztg. [2] 13. 227; C. 1910. II. 1777.) Zur Gewinnung von reinem, kalkfreiem Magnesiumsulfat eignen sich gut die Chloride und Nitrate. Ein 2-maliges Umkrystallisieren und Absaugen genügt, um selbst nur spektroskopisch nachweisbare Spuren von Kalk zu entfernen. Die käuflichen reinen Magnesiumpräparate, z. B. Magnesiumoxyd aus Nitrat, enthalten immer Kalk. — Die von E. DIEPOLDER (Chem.-Ztg. 34. 176; C. 1910. I. 1314) angegebene Filtriervorrichtung ist nicht neu. — Um Alkalisalze (Chloride oder Sulfate) ohne Spritzen zum Glühen zu erhitzen, bedeckt man die sie enthaltende Platinschale mit einer Quarzschale, die Höhlung nach oben, und erhitzt von oben her zum Glühen. — Ein klares Filtrieren bei sehr

feinen Ndd., außer bei HgS , wird dadurch ermöglicht, daß man nasse Schnitzel von gewaschenen Filtern zerstößt, mit viel W. aufschwemmt und, nachdem sich die groben Fasern abgesetzt haben, etwas von der feinen Trübung auf das Filter gießt. — *Schwefelwasserstoffwasser* und *Schwefelammonium* lassen sich monatelang aufbewahren, auch wenn nur ein Teil der Flasche gefüllt ist, wenn man diese mit einem Korkstopfen verschließt u. umgekehrt aufhebt. — An Stelle der bei manchen *Calorimetern* zum Aufhängen des Platintiegels angebrachten, sehr zerbrechlichen Specksteinkettenzylinder empfiehlt es sich, eine der Platinösen zur Isolierung mit geschm. Glas zu überziehen.

Die Fällung von *Bariumsulfat* aus alkal., $\text{Fe}(\text{OH})_3$ enthaltender Lsg. gibt zwar bei Verwendung von BaCl_2 einen eisenfreien Nd., versagt aber bei Bariumacetat, da der Nd. dann eisenhaltig wird, und reichliche Mengen von Bariumsalzen mitgefällt werden. — Zum *Anstreichen von Wasserbädern* hat sich Steinkohlenteer gut bewährt, nur darf er nicht auf das blanke Metall, sondern erst nach B. einer Oxydschicht aufgestrichen werden. — Über die Haltbarkeit von Kautschukröhren und -stopfen werden einige Beobachtungen mitgeteilt, aus denen die früher weit bessere Qualität des Kautschuks hervorgeht. — Zur Erzielung eines *regelmäßigen Kohlen säurestromes* aus den stählernen Flaschen ohne Reduktionsventil verstopft man die Ansatzröhre durch festgestampftes Papier auf mehrere cm Länge. (Österr. Chem.-Ztg. [2] 15. 20—21. 15/1. Pilsen.) HÖHN.

O. Johannsen, *Über Staubbestimmungen im Gichtgas*. Vf. teilt die Ergebnisse einer gründlichen und allseitigen Prüfung der Staubbestimmungsverf. u. ihre Anwendung bei der *Kontrolle der Reinigung von Gichtgas* mit. Bei sorgfältiger Ausführung geben alle gebräuchlichen Methoden richtige Ergebnisse; die Methode von MARTIUS (Stahl u. Eisen 23. 735; C. 1903. II. 693) empfiehlt sich aber durch ihre Zuverlässigkeit und leichte Ausführbarkeit. (Stahl u. Eisen 32. 16—19. 4/1. Brebach a. d. Saar. Chemikerkommission des Vereins deutscher Eisenhüttenleute.) GROSCHUFF.

P. Erculisse, *Die Änderung des kathodischen Potentials im Laufe der Elektrolyse*. Vf. wendet sich gegen die Theorie von A. FISCHER (Elektroanalytische Schnellmethoden, Stuttgart 1908) über die kathodischen Spannungsänderungen u. ihre Anwendung zur elektrolytischen Trennung von Metallen u. zeigt, daß sie nicht exakt, sondern nur angenähert gilt. Die Erscheinungen sind in Wirklichkeit viel komplizierter. In einem Diagramm wird die Änderung des kathodischen Potentials mit der Intensität und der Konzentration für gemischte wss. Lsgg. von CuSO_4 und H_2SO_4 bei konstantem Gehalt an SO_4 -Ionen nach Vers. des Vfs. demonstriert. (Bull. Soc. Chim. Belgique 25. 427—36. Dez. [15/11.*] 1911. Brüssel. Lab. de Chimie anal. de l'Univ.) GROSCHUFF.

Raphael Ed. Liesegang, *Das Verhalten minimaler Räume bei einigen Färbungen*. Beim Behandeln von Gehirnschnitten, die in Gelatine eingebettet waren, mit der CAJALSchen Methode, die in der Weise modifiziert war, daß der AgNO_3 -Lsg. vor Zusatz der Hydrochinonlsg. eine Lsg. von als Schutzkolloid wirksamem Gummi arabicum zugesetzt wurde, zeigten sich in den Gelatineteilen schwarzgefärbte Strukturen, die dadurch zustande gekommen waren, daß sich in den beim Gefrierprozeß gebildeten feinsten Spalten der Gelatine das Ag angesammelt hatte. Die Schutzkolloidwirkung der Gelatine fehlt in deren Spalten, so daß sich hier das kolloidale Ag leichter abscheiden kann. Die gleiche Schutzkolloidwirkung übt auch das Gel der organischen Substanz in histologischen Präparaten aus, wo man häufig die Abscheidung von Ag-Verbb. in minimalen Hohlräumen beobachten kann.

(Ztschr. f. wiss. Mikroskop. 28. 257—60. 30/1. 1912. [8/9. 1911.] Frankfurt a. M. Neurol. Inst.) KEMPE.

Bernhard Rawitz, *Farbversuche mit negativen Ergebnissen*. Durch Behandlung von Cochenille, Carminsäure, Hämatein oder Hämatoxylin mit wolframsaurem Na oder essigsäurem Al erhielt Vf. Farblsgg. von hervorragender Leuchtkraft, die aber mkr. Präparate garnicht oder nur wenig färbten, ein Verhalten, für das dem Vf. eine Erklärung fehlt. (Ztschr. f. wiss. Mikroskop. 28. 261—67. 30/1. 1912. [26/7. 1911.] Berlin. Pathol. Museum d. Univ.) KEMPE.

Dav. Carazzi, *Über das Abbleichen von mit Hämatoxylinlösungen gefärbten Schnitten* konnte Vf. entgegen der Ansicht von METCALF (Arch. f. Protistenkde. 13. 203) feststellen, daß das Abbleichen nicht durch die S. des zum Einschluß verwendeten Balsams, noch durch CO₂ der Luft hervorgerufen wird. Schnitte, die mit einer Hämatoxylinlsg. gefärbt waren, deren Zus. Vf. später (cf. nachfolgendes Ref.) angibt, zeigten kein Abbleichen. (Ztschr. f. wiss. Mikroskop. 28. 271—73. 30/1. 1912. [20/9. 1911.] Padua.) KEMPE.

Dav. Carazzi, *Eine neue Hämatoxylinlösung*. Die Lsg. hat folgende Zus.: Hämatoxylin 0,5 g, KJO₃ 0,01, Alaun 25,00, Glycerin 100,00, dest. W. 400,00. Zur Färbung von Schnitten ist eine Verdünnung mit der gleichen oder doppelten Menge W. angebracht. Die Lsg. ist sehr haltbar und von großer Färbungsintensität. (Ztschr. f. wiss. Mikroskop. 28. 273—74. 30/1. 1912. [20/9. 1911.] Padua.) KEMPE.

Philipp E. Browning, *Modifiziertes Verfahren zur Auffindung von Silicaten, Fluoriden und Silicofluoriden*. Schwarzes, feuchtes Papier läßt bei Berührung mit den Dämpfen von durch Einw. von HF oder einem Fluorid + H₂SO₄ auf ein Silicat gebildetem Siliciumfluorid den Kieselsäureniederschlag leicht erkennen. Nach diesem Verf. kann 1 mg Kieselsäure oder Fluor leicht aufgefunden werden. Bei kleinen Materialmengen empfiehlt es sich, die Substanz sehr fein zu pulverisieren und die H₂SO₄ vor dem Zusatz zu dem Gemisch von Fluorid und Silicat zu erwärmen. Bei Silicofluoriden verläuft die Rk. schon glatt in der Kälte. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 32. 249—50. Okt. 1911; Ztschr. f. anorg. Ch 74. 86—89. 30/1. 1912. [11/10. 1911.] New Haven, U. S. A. The Kent Chem. Lab. of YALE-Univ.) BUSCH.

Ottomar Wolff, *Die U. V. Filterlampe als wichtiges Hilfsmittel zur Bestimmung der Reinheit chemischer Produkte*. Viele im Handel befindlichen Sorten von Pottasche zeigen im ultravioletten Licht ein eigentümliches Verhalten. Einzelne Körner leuchten in intensiv rotem Licht, wenige hellblau, während die übrige M. des K₂CO₃ sich indifferent verhält. Vf. fand nun, daß als Träger des Leuchtvermögens der roten Teilchen allein das Kaliumsulfid anzusprechen ist. Reines, gegluhtes K₂S (nicht wasserhaltiges) zeigt Fluorescenz. Bemerkt sei, daß gegluhte heiße, in der Kälte rotleuchtende K₂CO₃ nicht leuchtet, daß aber mit der Abkühlung das Leuchtvermögen wiederkehrt; außerdem zeigen alle reinen K₂CO₃-Präparate beim Bestrahlen mit intensivem, ultraviolettem Licht eine grünlichweiße Phosphorescenz. Die U. V. Filterlampe von CARL ZEISS bietet ein einfaches Mittel zur schnellen Prüfung der K₂CO₃ auf K₂S. (Chem.-Ztg. 36. 197—98. 20/2. Jena. Techn. Chem. Univ.-Lab.) ALEFELD.

J. A. Siemssen, *Eine neue Reaktion auf Mercurisalze*. Das beim Versetzen von HgCl₂ mit Äthylendiamin entstehende weiße amorphe Salz ist ll. in SS., Laugen, in überschüssigem Äthylendiamin und KJ-Lsg. Es fällt in schwefelsaurer Lsg.

nicht aus, sondern nur in schwach salpeter- oder salzsaurer Lsg. (vgl. auch Chem.-Ztg. 35. 742; C. 1911. II. 640). (Chem.-Ztg. 36. 214. 24/2.) ALEFELD.

Harry J. Corper, Fehler bei der quantitativen Bestimmung des Cholesterins nach der Ritterschen Methode; der Einfluß der Autolyse auf Cholesterin. Unter Verwendung von reinem Cholesterin und von Ochsenmilz wurde die von RITTER (Ztschr. f. physiol. Ch. 34. 430; C. 1902. I. 783) angegebene Methode zur Best. von Cholesterin einer sorgfältigen Prüfung unterzogen. Es zeigte sich, daß die Verwendung von Na-Äthylat unvermeidliche Fehler mit sich bringt. Wird zu wenig NaOC_2H_5 angewandt, so erfolgt keine vollkommene Veresterung der Fette, und man findet zu viel Cholesterin; wird zu viel NaOC_2H_5 angewandt, wie dies in der Regel geschieht, so ist es nicht möglich, durch Ä. dem Salzgemisch das Cholesterin vollständig zu entziehen, und man findet zu wenig Cholesterin. — Der Gehalt der Hundemilz an Cholesterin scheint sich bei der Autolyse nicht wesentlich zu ändern. — Ochsenmilz enthält ca. 0,4% ihres Gewichts (auf feuchte Substanz berechnet) Cholesterin. (Journ. of Biol. Chem. 11. 37—45. Februar. Chicago. Pathol. Univ.-Lab.) HENLE.

C. Reichard, Über die Reaktionen der Milchsäure (α -Äthylidenmilchsäure). Vf. wurde zu der Bearbeitung der Rkk. der Äthylidenmilchsäure (Acidum laeticum purissimum albissimum) hauptsächlich durch den Umstand veranlaßt, daß ihr Auftreten in Verbindung mit dem Fehlen der normal im Magensaft vorkommenden HCl ein wichtiges Diagnosticum bei Magenkrebs ist. — Es wurde das Verhalten gegen doppelchromsaurer K, Ammoniumheptamolybdat, wolframsaurer Na, metavanadinsaures Ammonium, Ferro- und Ferricyankalium, nitroprussidwasserstoffsaurer Na, schwefelsaurer Cu, Ferrosulfat, salpetersaurer Quecksilberoxydul, Quecksilberchlorid, Formaldehyd, Vanillin, Resorcin, salpetersaurer Ag, basisches Wismutnitrat, salpetersaurer Co, schwefelsaurer Ni, Titansäure, α -Nitroso- β -naphthol u. schwefelsaurer α -Naphthylamin untersucht. — Besonders charakteristisch ist u. a. die Rk. mit molybdän-saurem Ammonium: ein Molybdänblau, das in Nickelgrün übergeht, u. die Chromreduktionsfärbung; Vers. mit milchsäurehaltigen Magenteilen ergaben sehr gute Resultate. — Erwähnt sei noch, daß die Metallsalze der Milchsäure ausgezeichnet ausgebildete Formen von Krystallen zeigten und in W. l. sind, die milchsäuren Alkalien jedoch sind amorph. (Pharm. Zentralhalle 53. 51—56. 18/1.) BUSCH.

Lewis Eynon und J. Henry Lane, Die Bestimmung des Furfurols mittels Fehlingscher Lösung. Vf. haben das Verf. von FLOHIL (Chemisch Weekblad 7. 1057; The Analyst 36. 161; C. 1911. I. 428) nachgeprüft zur Best. des Einflusses der Konzentration des Furfurols und des NaCl, und zur Best. der Genauigkeit des Verf. Im Gegensatz zu FLOHIL haben Vf. gefunden, daß das Reduktionsvermögen des Furfurols nicht unabhängig von der Konzentration ist, in der es zugegen ist; das Verhältnis Furfurol : Kupfer steigt von 0,376 : 1 auf 0,450 : 1, wenn der Gehalt an Furfurol im Reaktionsgemisch von 0,01 auf 0,05 g steigt. Statt die Menge des reduzierten Cu_2O direkt zu bestimmen, ist es auch, wie bereits FLOHIL angegeben hat, zulässig, das nicht reduzierte Cu nach SCHOORL (Ztschr. f. angew. Ch. 12. 633; C. 99. II. 405) jodometrisch zu bestimmen. Das NaCl ist ohne Einfluß auf das Reduktionsvermögen des Furfurols. (The Analyst 37. 41—46. Febr. 1912. [6/12.* 1911.]) RÜHLE.

Friedrich Obermayer und Robert Willheim, Über formoltitrimetrische Untersuchungen an Eiweißkörpern. 1. Mitteilung. Vf. bestimmten den „Aminoindex“ verschiedener Albumine und Globuline, indem sie die nach KJELDAHL gewonnene

Menge des Gesamt-N (ausgedrückt in cem $\frac{1}{4}$ -n. NaOH) durch den bei der Formel-titration gewonnenen N-Wert dividierten. (Über Methodisches bei der Formel-titration vgl. Original.) Die so gewonnene Zahl gibt an, auf wieviel Atome Gesamt-N durchschnittlich eine endständige NH_2 -Gruppe kommt. Die Unterss., die an aus Sera verschiedener Tiere durch Ammoniumsulfatfällung gewonnenen Eiweiß-körpern angestellt wurden, zeigten, daß in allen Fällen der Aminoindex des Glo-bulins ungleich größer ist als der des Albumins (so z. B. beim Pferd 13 und 21). (Biochem. Ztschr. **38**. 331—43. 24/1. 1912. [18/12. 1911.] Wien. Pathol.-chem. Lab. der Krankenanstalt Rudolfstiftung.) RONA.

J. König, W. Greifenhagen und A. Scholl, *Zur Kenntnis und Bestimmung der Kohlenhydrate*. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel **22**. 705—23. — C. 1911. II. 1270.) RONA.

Harry Koenigsfeld, *Untersuchungen über die physikalisch-chemischen Grund-lagen der Selwanowschen Lävulosereaktion*. Die Verss. des Vf. zeigen, daß außer der B. des ω -Oxymethylfurfurois aus Dextrose durch Einw. von SS. auch eine katalytische Umwandlung der Glucose zu Fructose hinzukommt, aus der dann erst sekundär der bei der SELWANOWSchen Probe wirkende Körper entsteht. Die Bedingungen der Rk.: Dextrose nicht über 2%, HCl nicht über 12,5%, Erhitzen nicht länger als 20—30 Sekunden, müssen erfüllt werden, da bei Nichtbeachtung derselben ein Übergang von Dextrose in Lävulose eintritt und so auch reine Dextroselsgg. eine positive SELWANOWSche Rk. geben. (Biochem. Ztschr. **38**. 310—20. 24/1. 1912. [18/12. 1911.] Augsburg. Inn. Abt. des städt. Krankenhauses.) RONA.

Percy H. Walker, *Die Vereinheitlichung der Methoden zur Bestimmung der re-duzierenden Zuckerarten*. Vf. hat die früher (Journ. Americ. Chem. Soc. **29**. 541; C. 1907. II. 270) veröffentlichten Tabellen über die Best. der *reduzierenden Zucker*, die einige Fehler enthielten, richtiggestellt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **34**. 202—9. Februar. Contracts Lab. Bureau of Chem. U. S. Dep. of Agriculture.) STEINHORST.

J. Tillmans und A. Splitzgerber, *Über die Bestimmung von Salpeter in Fleisch*. Die Ergebnisse der Unterss. sind, daß sich die Best. des Salpeters in Fleisch mit einer für die Praxis genügenden Genauigkeit mit Brucinschwefelsäure nach NOLL (vgl. TILLMANS, Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel **20**. 676; C. 1911. I. 347) u. mit Diphenylaminschwefelsäure nach TILLMANS (vgl. Vf., Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel **22**. 401; C. 1911. II. 1709) ausführen läßt. Die dazu nötige gut filtrierende, wasserklare, protein- u. fettfreie Lsg. wird gewonnen durch Vermischen gleicher Teile (je 50 cem) des Fleischsaugs (50 g Fleisch auf 1000 cem) und von HgCl_2 -Salzsäure bestimmter Konzentration und Filtrieren. In diesem Filtrate kann nach NOLL (l. c.) unter Verwendung einer Vergleichslsg., die 100 mg KNO_3 in 1 l enthält, der Salpetergehalt schnell bestimmt werden. Bei weiterer Verdünnung des Filtrats unter Zusatz von NaCl kann der Salpetergehalt ebenso einfach nach TILLMANS (l. c.) bestimmt werden. Die dazu nötigen Ver-gleichslsgg. werden durch Verdünnen von je 1, 2, bis 6 cem eine Lsg. von 0,1 g KNO_3 in 1 l unter Zusatz von 2 cem gesättigter NaCl-Lsg. und 10% Eg. mit W. auf 100 cem hergestellt. Bis zu einem Gehalte von etwa 1,5% Salpeter erhält man nach beiden Verff. befriedigende Werte. Bei höheren Gehalten kann beson-ders das Brucinverf. zur Orientierung dienen, zur genauen Best. das gasvolumetrische Verf. Das Brucinverf. eignet sich mehr für Einzelunterss., das Diphenyl-aminverf. mehr für Massenunterss. Die Brucinschwefelsäure muß stets frisch bereitet werden; das Diphenylaminreagens ist unbegrenzt haltbar. Vf. haben in

Fleischproben des Handels Salpetergehalte bis zu 0,4% beobachtet. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel **23**. 49–56. 15/1. 1912. [30/11. 1911.] Frankfurt a. M. Chem.-hyg. Abt. des Städt. Hyg. Inst. [Direktor: M. NEISZER].) RÜHLE.

Clarence E. May, *Phosphorwolframsäure als klärendes Agens bei der Harnanalyse*. Will man den Zuckergehalt eines Harns bestimmen, der außer Dextrose noch kleine Mengen Eiweiß enthält, so empfiehlt sich zur Beseitigung dieser letzteren folgendes Verf. Man säuert 50 ccm des zu untersuchenden Harns mit einigen Tropfen konz. HCl an, fügt 50 ccm einer 2%ig. Phosphorwolframsäurelsg. hinzu, verd. auf 150 ccm, filtriert, bringt 100 ccm des Filtrats in einen 200 ccm-Kolben, macht mit Barytwasser schwach alkal., verd. bis zur Marke, filtriert und analysiert das Filtrat in der gebräuchlichen Weise. (Journ. of Biol. Chem. **11**. 81–83. Febr. Indiana. Univ.) HENLE.

Th. Ekecrantz und K. A. Söderman, *Eine Modifikation der Rieglerschen Methode, die Harnstoffmenge im Harn zu bestimmen*. Vff. haben die genannte Methode (vergl. Ztschr. f. anal. Ch. **33**. 49; C. **94**. I. 399) mit der DUMASSEschen Methode der N-Best. in organischen Verb. kombiniert. Bei Ausführung der Best. benutzen sie den in Fig. 28 abgebildeten App., welcher bei *b* mit einem CO₂-Entwickler verbunden ist. Das in $\frac{1}{20}$ ccm geteilte Meßrohr *d* wird mit 50%ig. Kalilauge gefüllt. Zur Best. wird mit Hilfe einer Pipette 1 ccm Harn in das Gasentwicklungsgefäß *a* gebracht und CO₂ durch den App. geleitet, wobei der Hahn *e* geöffnet bleibt u. die Niveaugugel *f* soweit gesenkt wird, daß das Meßrohr nur eine geringe Menge Kalilauge enthält. Um die im Trichterrohr *c* eingeschlossene Luft zu entfernen, wird auch dieses mit CO₂ gefüllt, wobei sein Hahn auf einige Augenblicke zu öffnen und die Verb. mit dem Meßrohr geschlossen zu halten ist. Nachdem der App. von Luft befreit ist, was durch Füllung des Meßrohres mit Kalilauge zu kontrollieren ist, wird der Hahn *e* geschlossen. Der Scheidetrichter wird dann mit dem von RIEGLER vorgeschriebenen Reagens gefüllt, u. von diesem werden 2 ccm in das Gefäß *a* gebracht. Die Mischung von Harn u. Reagens wird mit einer sehr kleinen Bunsenflamme einige Sekunden im Kochen gehalten u. dann der entwickelte N durch einen schwachen Strom von CO₂ in das Meßrohr übergeführt. Die Prozentzahl *p* des Harnstoffs wird aus der Formel $p = 0,2141 \times v \times g$ erhalten, wo *v* = N-Volumen, *g* = Gewicht von 1 ccm N in mg bei herrschender Temp. und Druck ist. Für letzteren Wert ist eine Tabelle beigelegt. (Ztschr. f. physiol. Ch. **76**. 173–76. 10/1. 1912. [1/11. 1911.] Stockholm. Chem. Abteil. des Pharmaz. Inst.) KEMPE.

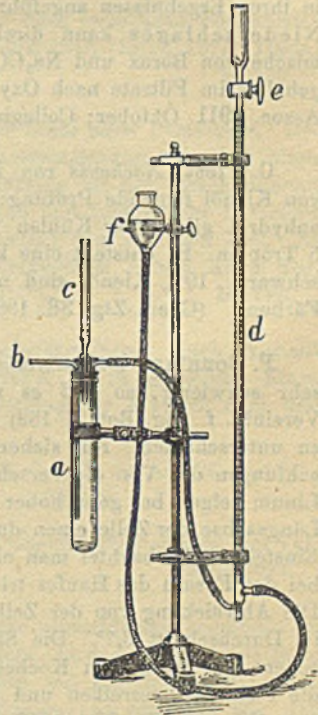


Fig. 28.

Louis E. Levi und August C. Orthmann, *Beitrag zur Analyse der Gerbstoffe*. Gestützt auf die Tatsache, daß gewisse Chromverb. bei Ggw. organischer Substanzen sich unter B. von Ndd. zersetzen, wurde versucht, ein Verf. zur quanti-

tativen Best. von Gerbstoffen auszuarbeiten. Nach Prüfung verschiedener solcher Verbb., die dem gewünschten Zwecke mehr oder weniger entsprachen, wurde in der Verb. $\text{Cr}_2\text{SO}_4 \cdot (\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{CrO}_4$ ein Reagens gefunden, das Gerbstoffe und Gerbsäure quantitativ fällt, nicht aber Nichtgerbstoffe. Zur Darst. dieses Reagens wird frisch bereitetes, von Sulfat und Chloriden freies $\text{Cr}_2(\text{OH})_6$ mit H_2SO_4 erhitzt bis zur Lsg., dann zur sd. Lsg. $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ gefügt, 5 Min. gekocht u. über Nacht der Ruhe überlassen. Dann wird filtriert, das Filtrat mit CrO_3 versetzt, gekocht und abgekühlt. Um zu einem Faktor für reine Gerbsäure zu gelangen, war es nötig, die Fällungsverss. mit reiner Gerbsäure anzustellen. Zur Reinigung der käuflichen Gerbsäure von Gallusgerbsäure wurde erstere mit Ä. wiederholt (etwa 15 g 15—20-mal mit je 75—100 ccm) ausgeschüttelt. Nach Verdunsten des Ä. u. 2-stdg. Trocknen bei 110° verblieb Gerbsäure, die bei Prüfung mit einer Lsg. von KCN keinen Gehalt an Gallusgerbsäure mehr erkennen ließ. Zur Best. des Faktors wurden nun 43,4 g des Reagens auf 2 l verd. und 5 g der reinen Gerbsäure in 500 ccm W. gel.; 20 ccm der ersten Lsg. wurden mit 10 ccm der zweiten Lsg. vermischt u. über Nacht (mindestens 12 Stdn.) der Ruhe überlassen. Dann wurde filtriert, der Nd. ausgewaschen und im Nd. der Gehalt an Cr_2O_3 bestimmt. Der mit 0,1 g Gerbsäure erhaltene Nd. enthielt 0,0663729 g Cr_2O_3 , entsprechend einem Faktor 0,0441571 g Cr_2O_3 für das hypothetische Monoglucosid $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_{14}$. Vergleichende Verss. zwischen diesem Verf. u. dem Hautpulververf. an verschiedenen Gerbextrakten (Quebracho, Kastanie, Sumach, Hemlock, Myrobalanen u. a. m.) werden in ihren Ergebnissen angeführt. — Die Bestimmung des Chromgehaltes des Niederschlages kann direkt erfolgen nach Schmelzen des Nd. mit einem Gemische von Borax und Na_2CO_3 und K_2CO_3 oder indirekt durch Best. des Chromgehaltes im Filtrate nach Oxydation mit Na_2O_2 . (Journ. of Am. Leather Chemists Assoc. 1911. Oktober; Collegium 1912. 33—40. 10/2.)

RÜHLE.

C. Piest, *Nachweis von Kienöl in Terpentinöl*. Vf. empfiehlt zum Nachweis von Kienöl folgende Prüfung: Man schüttelt 5 ccm des Öles mit 5 ccm Essigsäureanhydrid gibt unter Kühlen 10 Tropfen konz. HCl zu, nach dem Abkühlen noch 5 Tropfen. Es entsteht eine klare Lsg.; Terpentinöl bleibt wasserhell, Kienöl wird schwarz. 10% Kienöl sind noch deutlich nachweisbar, 5% geben eine dunklere Färbung. (Chem.-Ztg. 36. 198. 20/2. Hanau.)

ALEFELD.

P. Sonntag, *Die mikroskopische Unterscheidung der Hanf- und Flachsfaser* ist sehr schwierig, so daß es nach allen Autoren (vgl. z. B. KORN, Jahresber. d. Vereinig. f. ang. Bot. 7. 189) unmöglich erscheint, beide z. B. im Papierhalbstoff zu unterscheiden. Ein sicheres Unterscheidungsmerkmal ist nun nach den Beobachtungen des Vfs. die verschiedene Streifung der beiden Fasern. Präparate von Linum zeigen bei ganz hoher Einstellung eine rechtsläufige Streifung, die mit der Längsachse der Zelle einen durchschnittlichen Winkel von $10,21^\circ$ bildet. Bei tieferer Einstellung beobachtet man eine linksläufige Streifung mit steilerem Verlauf. Auch bei den Fasern des Hanfes tritt ein doppeltes System von schrägen Streifen hervor. Die Abweichung von der Zellachse ist aber nur sehr gering. Der Winkel beträgt im Durchschnitt $3,7^\circ$. Die Streifung tritt bei beiden Fasern bei dünneren Bastzellen erst nach dem Kochen in W. oder Essigsäure hervor. Vorteilhaft ist es, die Faser zu zerreißen und die Bruchenden zu beobachten. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 29. 669—71. 25/1. 1912. [6/12. 1911].)

KEMPE.

J. König, W. Greifenhagen und A. Scholl, *Zur Bestimmung des Leims*. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel 22. 723—27. — C. 1911. II. 1271.)

RONA.

Technische Chemie.

K. Rensch, *Jahresbericht über die Industrie der Mineralsäuren und des Chlorkalkes*. Zusammenfassender Bericht. (Chem.-Ztg. 36. 195—96. 20/2. 213—14. 24/2. 218—20. 27/2. 242. 2/3.)
ALEFELD.

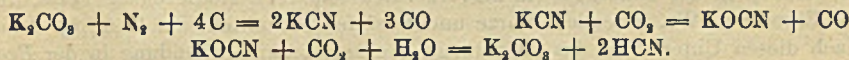
Theodor Meyer, *Turmsystem und Kammersystem*. Ein Vergleich der Gesteungskosten bei der *Fabrikation der Schwefelsäure*. Besprechung von HARTHANN'S Ansichten (vgl. S. 382). (Ztschr. f. angew. Ch. 25. 203—5. 2/2. 1912. [14/12. 1911.] Offenbach.)
BLOCH.

Paul Rohland, *Die Kolloidnatur des Zements und seine Schwindung*. (Vgl. Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 9. 21; C. 1911. II. 1493.) J. BIED und R. AMIC (Revue generale de la construction 1911) fanden, daß Einw. CO₂-haltiger oder feuchter Luft, Beimengung von Sand, Zusatz hygroskopischer Stoffe das Schwinden des Zements vermindert. Vf. setzt auseinander, daß diese Resultate sich nur durch die Annahme einer kolloiden Struktur des Zements erklären lassen. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 9. 307—8. Dez. [10/12.] 1911. Stuttgart. Inst. f. Elektrochem. u. techn. Chem. d. Techn. Hochschule.)
GROSCHUFF.

Bernhard Neumann, *Metallhüttenwesen*. Bericht über technische Fortschritte im Jahre 1910. (Ztschr. f. angew. Ch. 25. 193—202. 2/2. 1912. [13/12. 1911.] Darmstadt.)
BLOCH.

Robert Hadfield, *Über singhalesisches Eisen und Stahl alten Ursprungs*. Beschreibung der Eigenschaften und Angabe der Zusammensetzung von drei alten Eisenfragmenten aus dem Museum in Colombo. Auffällig ist der verschwindend geringe C-Gehalt, während der P-Gehalt zwischen 0,28 und 0,34%, der Si-Gehalt zwischen 0,11 und 0,26% liegt. Das spezifische Gewicht war 7,69 und 7,50. Es werden Photographien einiger angeätzter Stellen wiedergegeben. (Proc. Royal Soc. London. A. 86. 94—100. 31/1. 1912. [12/10. 23/11. 1911*].)
MEYER.

H. Kinder, *Über Kohlenstoffabscheidung in Hochofensteinen*. Nach Ansicht des Vfs. ist die Kohleabscheidung auf Zers. von HCN durch glühendes Eisen zurückzuführen. Die B. des HCN kann durch Vermittlung der Alkalien nach den folgenden Gleichungen erfolgen:



(Stahl u. Eisen 32. 231—32. 8/2. Duisburg-Meiderich. Chemikerkommission des Vereins deutscher Eisenhüttenleute.)
GROSCHUFF.

A. von Gumberz, *Ferrosiliciumexplosionen und ihre vermutlichen Ursachen*. Vf. berichtet über zwei Explosionen von Schlacken beim Abstich einer silicierten Charge. Da bei langsamem Erhitzen von *Ferrosilicium mit Kupferoxyd* in einem Quarzrohr bis zur Rotglut ebenfalls Explosionen auftraten, so vermutet Vf., daß die beiden erwähnten Unfälle auf das Aufsteigen von Ferrosilicium zur Schlackendecke und Rk. zwischen diesen zurückzuführen ist. (Stahl u. Eisen 32. 267—68. 15/2. Bismarckhütte. Stahlwerkskommission des Vereins deutscher Eisenhüttenleute.)
GROSCHUFF.

Portevin und Nusbaumer, *Über den Einfluß des Erhitzens auf kalt gehämmerte Reibungsbronzen (bronzes de frottement)*. Wenn man Zylinder aus Cu-Sn-Legierungen, die teilweise etwas P enthielten, mit bestimmten Drucken gegen eine Scheibe von hartem Stahl drückt, die sich 3200 mal in der Minute dreht, so wird der Bronzeyylinder unter denselben Temp.- und Schmierbedingungen stetig abgenutzt, und die in der Zeiteinheit abgenutzte Menge hängt in stetiger Weise von dem Drucke des Zylinders gegen die Stahlscheibe ab. In einigen Fällen trat aber die normale Abnutzung erst dann ein, als die Scheibe 2—3 Millionen Umdrehungen gemacht hatte. Vf. führen dies darauf zurück, daß diese Bronzen kalt gehämmert waren und dadurch eine *widerstandsfähige Oberflächenschicht* erhalten hatten. Dies ergibt sich auch aus der mkr. Untersuchung angeätzter Reibungsflächen. Während sowohl die abgeschliffenen als auch die widerstandsfähigen Bronzeflächen nach dem Anätzen sowohl den α -, als auch den δ -Gefügebestandteil erkennen lassen u. keinen Unterschied aufweisen, treten nach halbstündigem Erhitzen auf 600° Differenzen auf, die beim erneuten Anätzen wieder verschwinden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 213—15. [22/1.]) MEYER.

A. Herzfeld, *Bericht über die Prüfung des Brühdiffusionsverfahrens „System Elsdorf“ in der Zuckerfabrik Elsen im Rheinland durch das Institut für Zuckerindustrie*. Das Ergebnis ist, daß dieses Verf. während des eine Woche dauernden Vers. glatt und regelmäßig gearbeitet hat, und daß es dabei gelungen ist, den Diffusionsraum um mindestens 33% des ursprünglichen Schnitzelgewichts stärker auszufüllen als bei der alten Diffusion. Die gebrühten und vorgepreßten Schnitzel lassen sich gut auf der Batterie auslaugen. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1912. 152—66. Februar.) RÜHLE.

Louis Ammann, *Vergleich der Resultate, welche in den landwirtschaftlichen Zuckerrübenbrennereien nach dem Macerations- und Diffusionsverfahren erzielt werden*. Die Parallelverss. unter Anwendung der Maceration und der Diffusion ergaben, daß die Rübenschnitzel durch beide Verff. gleich vollständig ausgelaugt werden. Das Diffusionsverf. arbeitet indessen rascher und mit geringeren Flüssigkeitsmengen und ist daher für größere Betriebe angezeigt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 294—95. [29/1.*]) DÜSTERBEHN.

C. Bleisch, *Zur Frage der Aluminiumgär- und -lagergefäße*. Durch die Verss. von HEYN u. BAUER (Mitt. K. Materialprüfungs-Amt Groß-Lichterfelde West 29. 2; C. 1911. I. 913) dürfte eine gewisse Beunruhigung hinsichtlich der Verwendung von Al-Gefäßen in der Brauindustrie hervorgerufen sein. Vf. stellte daher Verss. über die Einw. von W., gärender Würze und Desinfektionsmitteln auf 99,5%ig. Al an. Nach diesen Unterss. ist das Al vorzüglich geeignet zur Verwendung in der *Brauindustrie*. Von den untersuchten Desinfektionsmitteln ist nur Formol für Al-Gefäße anwendbar. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 35. 49—53. 3/2.) KEMPE.

Joseph Wild, *Aluminiumgärgefäße*. Vf. bespricht die Verwendung von Gärgefäßen aus Al in der *Brauerei*. Nach seinen praktischen Erfahrungen haben sich die Al-Gefäße bei sachgemäßer Behandlung sehr bewährt. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 35. 61—65. 10/2.) KEMPE.

G. Bode, *Flaschenbieregeschmack*. Der fade, charakterlose Geschmack von Flaschenbieren wird durch schlechte Beschaffenheit der Flaschengummischeiden hervorgerufen. Er tritt stets nur bei faktishaltigen Scheiben ein. Es muß daher die Lieferung faktisfreier Scheiben, deren D. 1,25 nicht übersteigt, von den Gummifabriken gefordert werden. (Wechschr. f. Brauerei 29. 53—54. 3/2.) KEMPE.

Albert Hesse, *Bilder aus der Riechstoffindustrie*. Zusammenfassender Vortrag über die Entw. der Industrie der äth. Öle, gehalten auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Stettin im Juni 1911 und im Märkischen Bezirksverein am 18/10. 1911 im Hofmannhaus. (Ztschr. f. angew. Ch. 25. 337—65. 23/2. [20/12.*] 1911. Berlin.)
ALEFELD.

C. Wehmer, *Resistenz des Eichenholzes gegen Hausschwamm (Merulius lacrymans)*. Nach den Beobachtungen des Vfs. wird Eichenkernholz nie von Merulius angegriffen. Es scheinen hier wohl weniger physikalische als chemische Momente in Frage zu kommen. Die Eichenholzerstörungen in Bauten werden durch Polyporus hervorgerufen. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 23. 704—8. 25/1. 1912. [21/12. 1911.] Hannover. Bakteriolog.-techn. Lab. d. Techn. Hochschule.)
KEMPE.

Leopold Singer, *Die Industrie der Erdölraffination in den Vereinigten Staaten*. Bericht über den Stand im Jahre 1909. (Petroleum 7. 340—41. 3/1. Pardubitz.)
BLOCH.

Fr. Meurer, *Das Naturgas, seine Gewinnung und Verwertung im Industriegebiet von Pittsburg, Pennsylvanien*. Vortrag über dieses Thema. (Journ. f. Gasbeleuchtung 55. 180—87. 24/2. 1912. [25/8* 1911.] Cosschaude b. Dresden-Schweidnitz.)
BLOCH.

Patente.

Kl. 1a. Nr. 244609 vom 3/2. 1909. [12/3. 1912].

Edward James Horwood, Broken Hill, Austr., *Verfahren zur Vorbereitung gemischt-sulfidischer Erze zur mechanischen Aufbereitung durch Schwemmen*. Die Bestandteile des Erzes (außer Zinkblende) werden durch Sulfatisierung oder Oxydation so verändert, daß sie nicht mehr schwimmfähig gemacht werden können.

Kl. 8m. Nr. 244738 vom 2/8. 1910. [14/3. 1912].

(Zus.-Pat. zu Nr. 237368 vom 28/9. 1909; frühere Zus.-Patt. 239336, 239337, 239338, 239339, 241140, 241141, 241802 u. 242532; C. 1912. I. 454.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Herstellung von Indigofarbstoffen in fein verteilter Form*. In ähnlichem Sinne, wie es bei Indigweiß nach dem Verf. des Zus.-Pat. 241802 (C. 1912. I. 170) der Fall ist, u. mit ähnlichem Erfolg lassen sich auch Präparate aus Indigo durch Mischung, bezw. Einw. der im Hauptpatent genannten Körper herstellen.

Kl. 10a. Nr. 244646 vom 30/6. 1910. [14/3. 1912].

William Speirs Simpson, London, *Verfahren zum Entschwefeln von Kohle beim Destillieren im Vakuum*. In die Retorte wird bei hoher Temp. ihres Inhaltes Kohlenoxyd eingeführt.

Kl. 12a. Nr. 244534 vom 15/3. 1911. [12/3. 1912].

Camill Kohn, Rakonitz, Böhmen, *Destillationsapparat mit Einrichtung zur selbsttätigen Abführung der einzelnen Fraktionen*. Die Abführung wird dadurch erzielt, daß man in den Erhitzungsbehälter einen Zylinder mit einem Kolben einbaut, hinter dem je nach der Destillationstemp. Glycerin oder Quecksilber eingebracht wird. Durch die Erwärmung der zu destillierenden Fl. dehnt sich das

Quecksilber oder Glycerin, und der Kolben wird vorwärts bewegt. Hierbei wird die Bewegung mittels Zahnstange auf Zahnräder und von diesen auf ein drehbares Rohr, das mit einem Ablaßstutzen versehen ist, übertragen. Da nun die einzelnen Fraktionen verschieden hoher Wärme bedürfen, muß der Kolben je nach der Wärme einen kleineren oder größeren Weg machen, wobei auch der Ausflußschnabel um einen größeren oder kleineren Winkel sich dreht. Die Fraktionen müssen alle den Weg durch das Leitungsrohr u. den Entweichungsschnabel nehmen und werden von diesem immer in einen bestimmten Kühlraum geleitet.

Kl. 121. Nr. 244732 vom 7/1. 1908. [16/3. 1912].

Internationale „Wasserstoff“-Aktiengesellschaft, Berlin, *Verfahren zur Herstellung eines für die Gewinnung von reinem Wasserstoff im Dauerbetrieb geeigneten feinen, kohlenstofffreien Eisenschwammes*, dadurch gekennzeichnet, daß man grobstückiges Eisenerz mit Reduktionsgasen bei der erforderlichen Temp. behandelt, welche frei sind von KW-stoffen u. gegenüber dem Kohlenoxyd in überwiegender Menge Wasserstoff enthalten. Die Herst. des Eisenschwammes kann in eisernen, in einem Ofen befindlichen Retorten vorgenommen werden. Nachdem diese mit dem grobstückigen Eisenerz gefüllt sind, leitet man bei der erforderlichen Temp. (etwa 80°) Reduktionsgase durch, welche z. B. bis etwa 60% Wasserstoff, 35% CO und 5% N enthalten, z. B. gutes technisches Blaugas. Sobald die Reduktion beendet ist, ist der erhaltene *Eisenschwamm* für die *Wasserstoffdarst.* fertig. Ist die Zers. des Wasserdampfes fertig, so beginnt wieder die Reduktion. Das Eisenerz ist wochenlang brauchbar.

Kl. 121. Nr. 244778 vom 22/4. 1909. [14/3. 1912].

Saccharin-Fabrik, Aktien-Gesellschaft vorm. Fahlberg, List & Co., Salbke-Westerhüsen a. E., *Verfahren zur Herstellung eines in Wasser leicht löslichen sauren Natriumborats*. Gelangen auf ein Äquivalent Borax vier Äquivalente Borsäure zur Einw., so erhält man bei Einhaltung bestimmter Konzentrationen eine neue Verb. der Formel $\text{NaHB}_2\text{O}_7 \cdot 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, die direkt auskristallisiert und ihrer Zus. nach das saure Natronsalz der *Tetrabor säure* darstellt. Man kann dasselbe Salz auch aus freier Borsäure gewinnen, indem man auf diese eine entsprechende Menge Alkali (oder ein geeignetes Alkalisalz) einwirken läßt. Das Salz zeigt mit Phenolphthalein keine Rötung, liefert mit Silbernitrat einen weißen Nd., der sich beim Kochen nicht bräunt, zeigt eine Löslichkeit in W., welche diejenige des Borax u. die der Borsäure um das 15—25-fache übertrifft. Es bildet ein weißes, nicht hygroskopisches Krystallpulver von schwach saurem Geschmack. Es lassen sich Lsgg. in W. herstellen, die sirupös sind u. die desinfizierenden Eigenschaften der Borsäure in hohem Maße zeigen.

Kl. 121. Nr. 244779 vom 11/2. 1910. [14/3. 1912].

Julius Kersten, Crengeldanz, Bez. Dortmund, *Verfahren zur Herstellung von Alkalimetasilicaten* durch Aufslg. krystallisierter *Kieselsäure* in Alkalilauge unter Erhitzen, dadurch gekennzeichnet, daß hierbei unter wesentlich höherem als Atmosphärendruck gearbeitet wird. Bei Anwendung einer Natronlauge von 28° Bé. ist die Rk. beendet, wenn der Druck 1 Stde. lang etwa 25—30 Atmosphären beträgt. Die erhaltenen *Alkalisilicate* stellen eine amorphe, schneeweiße, spröde M. dar.

Kl. 121. Nr. 244839 vom 18/12. 1910. [15/3. 1912].

Demetrio Helbig, Rom, *Verfahren zur Darstellung von Sauerstoff aus Gemischen von Salzen der Überschwefelsäure, besonders Persulfaten des Kaliums und Natriums mit Oxyden, bezw. Superoxyden, besonders der Alkali- und Erdalkalimetalle*

oder mit den Hydraten dieser Stoffe. Es werden den Gemischen sauerstoffreiche Stoffe, besonders Alkalichlorate und Perchlorate zugesetzt, die bei der durch geeignete Mittel (Erhitzen an einer Stelle oder Einträufeln von etwas W.) eingeleiteten und von selbst durch die ganze M. sich fortpflanzenden Rk. unter vollständiger oder nur teilweise stattfindender Entw. ihres Sauerstoffgehaltes zur Zers. gebracht werden.

Kl. 12i. Nr. 244841 vom 17/12. 1910. [15/3. 1912].

Emil Collett und Moritz Eckardt, Kristiania, *Verfahren zur Reinigung von Röstgasen unter gleichzeitiger Nutzbarmachung des in diesen Gasen enthaltenen Schwefelsäureanhydrids*, dadurch gekennzeichnet, daß man die Röstgase, deren Sauerstoffgehalt entsprechend geregelt wird, auf gegebenenfalls gelöstes schweflig-saures Ammoniak unter Erwärmen einwirken läßt. Bei wiederholter Verwendung derselben Laugen kann der ganze Gehalt derselben an Ammoniumsulfid in Ammoniumsulfat übergeführt werden, so daß man als Nebenprod. praktisch reines Ammoniumsulfat erhält.

Kl. 12i. Nr. 244879 vom 25/11. 1910. [16/3. 1912].

Chemische Werke vorm. Dr. Heinrich Byk, Charlottenburg, *Verfahren zur Nutzbarmachung von Mutterlaugen der Persalzfabrikation* unter Gewinnung von festen haltbaren Persalzgemischen, darin bestehend, daß man die Mutterlaugen der Persalzarst. mit geringen Mengen einer Magnesiumverb. versetzt und zur Trockne eindampft. Die an sich unbeständigen Mutterlaugen erhalten durch Zusatz von wenig Magnesiumsalz einen solchen Grad von Beständigkeit, daß man sie einem stundenlangen Eindampfprozeß unterwerfen kann.

Kl. 12m. Nr. 244538 vom 10/11. 1910. [11/3. 1912].

Richter & Richter, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Gewinnung von Aluminiumsalzen*. Es werden unter Luftabschluß geglühte, bezw. einer trockenen Dest. unterworfen tonerdehaltige Mineralien (plastischer Ton o. dgl.) zweckmäßig in erhitztem Zustande der Säurebehandlung unterworfen, und zwar vorzugsweise unter gleichzeitiger Einführung von fein verteilter Luft.

Kl. 12o. Nr. 244602 vom 20/10. 1909. [12/3. 1912].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Treptow b. Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Essigsäureanhydrid*. Es wurde gefunden, daß man mit Vorteil bei der Herst. von *Essigsäureanhydrid* eine Lsg. von Sulfurylchlorid in Essigsäureanhydrid anwenden kann, wie man sie beispielsweise erhält, wenn Schwefeldioxyd und Chlor in den berechneten Mengen in Essigsäureanhydrid eingeleitet werden. Durch das Vorhandensein des Lösungs- und Verdünnungsmittels bewirkt man beim Mischen mit Acetat eine bessere Verteilung.

Kl. 12o. Nr. 244786 vom 5/10. 1911. [14/3. 1912].

Ernst Schliemanns Export-Ceresin-Fabrik, G. m. b. H., Hamburg, *Verfahren zur Darstellung eines Esters aus Montanwachs*. Raffiniertes *Montanwachs*, welches einen Gehalt von etwa 70% an freier *Montansäure* ($C_{28}H_{57}CO_2H$) besitzt (vgl. Patt. 101373 und 116453; C. 99. I. 864) gibt beim Erhitzen mit *Glycerin* in glatter Weise eine Verb., indem sich 2 Mol. *Montansäure* mit 1 Mol. *Glycerin* zu *Glycerindimontansäureester* kondensieren. Dieser Ester ist ein fast weißes, sehr hartes Wachs, F. 80–81°, Tropfpunkt über 100°, l. in den üblichen Fettlösungsmitteln. Aussehen u. Bruch ist ähnlich dem des Carnaubawachses, für welches der Ester als Ersatzmittel dienen soll, da er die Eigenschaft besitzt, die Schmelzpunkte niedriger

schmelzender Fette und Wachsarten in ähnlicher Weise zu erhöhen wie das Carnaubawachs.

Kl. 12. Nr. 244787 vom 11/12. 1910. [14/3. 1912].

Kontor chemischer Präparate Ernst Alexander, Berlin, *Verfahren zur Darstellung eines Acylderivats von Salicylsäurementholester*. *Methylsalicylat* wird mit einem Acetylierungsmittel behandelt. Die Acetylierung verläuft ohne B. von Menthen, wenn man Essigsäureanhydrid oder Acetylhalogenide als Acetylierungsmittel wählt; bei Verwendung von Eg. mit oder ohne Mineralsäurezusatz treten neben dem Reaktionshauptprod. geringe Mengen von Menthen auf. — *Acetylsalicylsäurementholester* ist geruch- und geschmacklos, zähflüssig; D.¹⁵ 1,0635; Kp.₁₄ 212—215°. Er soll als Antirheumatikum verwendet werden.

Kl. 12p. Nr. 244740 vom 18/9. 1910. [12/3. 1912].

(Zus.-Pat. zu Nr. 243069 vom 6/1. 1910; C. 1912. I. 619.)

Chemische Werke vorm. Dr. Heinrich Byk, Charlottenburg, *Verfahren zur Darstellung von in Wasser leicht löslichen Doppelverbindungen aus Aminoacylphenetidinen, Kaffein und Mineralsäuren*. Die Aminoacylphenetidine liefern analog den Dialkylaminodimethylphenylpyrazolonen mit *Kaffein* wasserl. Doppelverbb. Es ist auch hier, wie in dem Verf. des Hauptpatents, die Mitwirkung einer S., aber nicht einer aromatischen, sondern einer Mineralsäure erforderlich. Organische SS. sind nicht imstande, derartige Doppelverbindungen zu bilden. Die Darst. der Doppelverbb. geschieht, indem man äquimolekulare Mengen der Komponenten oder deren entsprechende Salze in wss. oder alkoh. Lsg. zusammenbringt oder auch unverdünnt zusammenschmilzt. Bei der Benutzung von Salzen wird nur eine der Basen als Salz angewendet. — Die Patentschrift enthält mehrere Beispiele für die Darst. der Kaffeinverb. von *Aminoacet-p-phenetidin*, $C_7H_5O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH_2$.

Kl. 12p. Nr. 244741 vom 8/10. 1910. [12/3. 1912].

Vereinigte Chininfabriken Zimmer & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Herstellung von Chininestern aromatischer Aminosäuren*, darin bestehend, daß man Chinin in üblicher Weise in die betreffenden Aminoacylderivate überführt. Man kann vorteilhaft so arbeiten, daß man zunächst nach einer der üblichen Methoden den Chininester der betreffenden Nitrosäure herstellt und den Nitroacylchininester dann durch Reduktion in den gewünschten Aminoacyl ester überführt. *p-Nitrobenzoylchinin* bildet schwach gelb gefärbte, geschmackfreie Nadeln, F. 154°; swl. in Ä. und k. A., ll. in h. A. und Bzl. — *p-Aminobenzoylchinin*, farblose Kryställchen (aus Ä.), F. 170°; in A., Chlf., h. Bzl. ll., in Ä. und Bzn. wl.; gibt gelbbraunen Herapathit. Das ll. saure, salzsaure Salz ist fast geschmackfrei. — *o-Nitrobenzoylchinin* krystallisiert aus A. in geschmackfreien Nadeln, F. 164,5 bis 166,5°; in W., k. A. und Ä. swl., in h. A. und Chlf. ll. — *o-Aminobenzoylchinin* krystallisiert aus Ä. in dicken Oktaedern, F. 135—137,5°; in A. u. Chlf. ll., in Ä. und Bzn. wl. Das saure, salzsaure Salz von der Zus. $C_{20}H_{23}N_2O_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot 2HCl$ bildet ein gelbes, in W. ll. Pulver, das fast geschmacklos ist u. anästhesierend wirkt.

Kl. 12p. Nr. 244788 vom 1/3. 1911. [14/3. 1912].

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Arylestern der 2-Phenylchinolin-4-carbonsäure*. Von den Estern der *2-Phenylchinolin-4-carbonsäure*, die als Mittel gegen Gicht und Gelenkrheumatismus Verwendung findet, sind bisher nur der Methyl- und Äthylester bekannt, die aber wegen ihres bitteren Geschmackes für therapeutische Zwecke nicht besonders ge-

eignet sind. Die Arylester dagegen sind völlig geschmacklos. Sie werden nach den für die Darst. von Estern üblichen Methoden gewonnen. — Der Phenylester schm. bei 132°; er ist unl. in W., l. in A. und Ä. — Der β -Naphthol-ester bildet gelbliche Krystalle, F. 130°; l. in Ä. und h. A., unl. in W. und in Alkali.

Kl. 12_q. Nr. 244603 vom 28/6. 1910. [11/3. 1912].

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Herstellung von Salzen des Phenylglycins*, darin bestehend, daß man auf die in bekannter Weise aus annähernd drei und mehr Molekülen Anilin auf 1 Mol. Chloressigsäure erhaltlichen fertigen Schmelzen, welche neben Phenylglycinanilinsalz Phenylglycinanilid enthalten, annähernd ein Äquivalent eines Alkali- oder Erdalkalihydroxyds oder eines Carbonats der erwähnten Basen, auf 1 Mol. der angewendeten Chloressigsäure berechnet, zur Einw. bringt, das Gemisch aus Phenylglycinanilinsalz u. Phenylglycinanilid von dem entstandenen Chlormetall abtrennt u. alsdann das chlormetallfreie Gemisch mit Alkalilauge in Phenylglycinalkalisalze überführt. Der Vorteil dieses Verf. besteht darin, daß man unmittelbar von den in einfacher Weise u. mit einfacher Apparatur erhaltenen Schmelzen ausgehend ohne besondere Operationen, wie Überführung des gesamten Glycins in das unl. Anilid oder Ausfällung des Glycins u. gesonderte Aufarbeitung des Anilids ausführen zu müssen, sofort reine und chloralkalfreie Salze des Phenylglycins erhält.

Kl. 12_q. Nr. 244789 vom 6/10. 1910. [15/3. 1912].

(Zus.-Pat. zu Nr. 224953 vom 10/6. 1909; C. 1910. II. 701.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Aminoxyderivaten des Arsenobenzols und dessen Homologen*. Behandelt man die in üblicher Weise erhaltlichen Diazoverbb. der 3-Nitro-4-amino-aryl-1-arsinsäuren mit Mineralsäure bindenden Mitteln, so entstehen durch Austausch der 3-Nitrogruppe gegen Hydroxyl neue Diazoverbb., die sich mit leicht reagierenden Azofarbstoffkomponenten, wie Resorcin, 2-Naphthol, 1-Amino-3-oxynaphthalin-4-sulfosäure, 1,8-Dioxynaphthalin-4-sulfosäure oder 1,8-Dioxynaphthalin-3,6-disulfosäure zu Azofarbstoffen kombinieren lassen. Unterwirft man diese von der m-Oxyphenylarsinsäure sich ableitenden Azofarbstoffe an Stelle der Nitroderivate von p-Oxyarylararsinsäuren nach dem Verf. des Hauptpatents der Einw. von starken Reduktionsmitteln, so erhält man neue therapeutisch wertvolle Verb. von hoher spirilloccider Wrkg., welche mit den entsprechenden Prodd. des Hauptpatents stellungsisomer sind. — Der aus 3-Nitro-4-aminophenyl-1-arsinsäure über die Diazoverb. nach Behandlung mit Natriumacetat dargestellte 2-Naphtholfarbstoff bildet kupferglänzende Krystalle; er liefert bei der Reduktion mit Natriumhydrosulfit 4,4'-Diamino-3,3'-dioxarsenobenzol. Dieses bildet ein gelbliches Pulver, in W. kaum l., in verd. Mineralsäuren und Alkalilaugen sl. Die mineralsaure Lsg. gibt mit Natriumnitrit eine kräftig gelb gefärbte Diazoverb., die mit einer sodaalkal. Lsg. von 1-Amino-8-oxynaphthalin-4-sulfosäure eine reinblaue Färbung erzeugt. Das in W. ll. Chlorhydrat liefert mit verd. Schwefelsäure oder Glaubersalz eine Fällung des swl. Sulfats.

Kl. 12_q. Nr. 244790 vom 22/10. 1910. [15/3. 1912].

(Zus.-Pat. zu Nr. 244953 vom 10/6. 1909; früheres Zus.-Pat. 244789; s. vorst. Ref.).

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Aminoxyderivaten des Arsenobenzols und dessen Homologen*. An Stelle der Azofarbstoffe können auch die aus ihnen gemäß Pat. 244166 (C. 1912. I. 960) erhaltlichen p-Amino-m-oxarylararsinsäuren mit starken Reduktionsmitteln

behandelt werden. Die Patentschrift enthält ein Beispiel für die Darst. von *4,4'-Diamino-3,3'-dioxyarsenobenzol* aus *p-Amino-m-oxyphenylarsinsäure* und Natriumhydro-sulfid in alkal. Lsg.

Kl. 17a. Nr. 244541 vom 22/12. 1910. [12/3. 1912].

Rudolf Mewes, Berlin, *Verfahren und Vorrichtung zur Erzeugung von Kälte*. Es werden Stoffe, wie Äthylchlorid, Phosgen, Allyl, Pentan, Petroläther etc. vom Kp_{760} zwischen $+40^{\circ}$ und -5° , in Dampfform aus einem Verdampfer abgesaugt und in einen Kondensator unter Druck gefördert, der verflüssigte Teil in den Verdampfer zurückgeführt, der im Kondensator noch nicht verflüssigte, unter Druck stehende Teil zum Betrieb eines die Vakuumerzeugung im Verdampfer unterstützenden Ejektors verwendet.

Kl. 17f. Nr. 244551 vom 1/9. 1910. [12/3. 1912].

Konrad Kubierschky, Eisenach, *Kühler*. Übereinanderliegende Rohrbündel werden an ihren Austrittsstellen mit vorgelagerten Wehren abgeschlossen, über die nur die in den Rohren sich vorwärts bewegenden Dämpfe abfließen können, während die in den Röhren kondensierenden Fl. vom Boden der Wehre durch enge Öffnungen, Schlitze, Löcher, Röhren usw. abgeführt werden.

Kl. 18b. Nr. 244612 vom 8/12. 1910. [14/3. 1912].

Carl Zoernsch, Cöln, und Theodor Recknagel, Alexandrinenthal b. Coburg, *Verfahren zur Herstellung von Stahl im Konverter*. Zum Zwecke der Herst. verschiedener Mengen von wechselnder Beschaffenheit werden Ofen, Mischer, Meßgefäß zu einem geschlossenen System hintereinander und die Konverter in Gruppen parallel an das Meßgefäß geschaltet. Will man in den parallel geschalteten Konvertern Einsätze verschiedener Zus. erzeugen, so können in das Meßgefäß Zusätze zu den einzelnen Einsätzen eingebracht werden, so daß sich für diese bestimmten Einsätze die Zus. beliebig abweichend von den übrigen Einsätzen bestimmen läßt.

Kl. 22b. Nr. 244652 vom 10/5. 1910. [11/3. 1912].

Farbwerke vorm. L. Durand, Huguenin & Co., Basel, *Verfahren zur Darstellung von violetten bis roten beizenziehenden Säurefarbstoffen*. Die in der Aminogruppe substituierten *Amino-m-oxybenzoylbenzoesäuren*, sowie *-benzoylpropionsäuren* reagieren sowohl mit den Mono-, als auch mit den Disulfosäuren von Resorcin und Pyrogallol in einem geeigneten Medium, wie Schwefelsäure oder Bisulfat, beim Erwärmen. Das geeignetste Kondensationsmittel ist Schwefelsäure. — In der Patentschrift sind die Farbstoffe aus *Resorcin-* und aus *Pyrogallolsulfosäure* mit *Dimethylamino-m-oxybenzoylbenzoesäure*, mit *Diäthylamino-m-oxybenzoylbenzoesäure*, mit *Monoäthylamino-m-oxybenzoylbenzoesäure* und mit *Phenylamino-m-oxybenzoylbenzoesäure*, sowie der Farbstoff aus Resorcinsulfosäuren und *Dimethylamino-m-oxybenzoylpropionsäure*, sowie ihre Färbungen auf ungebeizter Wolle, sowie auf chromierter Wolle und Baumwolle angeführt. Die Farbstoffe sind braunrote bis rote Pulver, in Form ihrer Alkalisalze in W. ll. mit roter bis fuchsinroter Farbe, mit Mineralsäuren aus diesen Lsgg. als rote Flocken oder als glänzende, braunrote, mit grünem Reflex schillernde Krystalle fällbar.

Kl. 22b. Nr. 244653 vom 18/11. 1910. [11/3. 1912].

(Zus.-Pat. zu Nr. 244652 vom 10/5. 1910; s. vorst. Ref.)

Farbwerke vorm. L. Durand, Huguenin & Co., Basel, *Verfahren zur Darstellung violetter bis roter beizenziehender Säurefarbstoffe*. Das Kondensationsprod. einer substituierten *Amino-m-oxybenzoylbenzoesäure* mit Resorcin (Pat. 108419;

C. 1900. I. 1183) läßt sich sulfieren, und es entsteht ein in Natriumacetat l. Farbstoff, der in seinen sonstigen chemischen und färberischen Eigenschaften mit dem Prod. übereinstimmt, das aus der entsprechenden Amino-m-oxybenzoylbenzoesäure und Resorcinmono-, bezw. -disulfosäure entsteht. Die Sulfonation der carboxylierten Rhodole des Pat. 123077, C. 1901. II. 798 (Farbstoffe aus substituierter Amino-m-oxybenzoylbenzoesäure und β -Resorcylsäure), ist in ähnlicher Weise möglich. Die Prodd. des Hauptpatents (substituierte Amino-m-oxybenzoylbenzoesäure, Resorcinmono-, bezw. -disulfosäure) lassen sich auch noch sulfonieren. Es entstehen dadurch Farbstoffe, die dem Ausgangsprod. gleichen, die jedoch aus einer Lsg. des Alkalisalzes, zum Unterschied vom einfach sulfonierten Rhodol, mit Mineralsäure nur schwierig ausfallen und dessen Alkalisalze außerordentlich ll. sind.

Kl. 22b. Nr. 244705 vom 7/2. 1911. [14/3. 1912].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Darstellung von Küpenfarbstoffen der Anthrachinonreihe. Es entstehen Küpenfarbstoffe, wenn man die Acridone, die sich von *Dianthrachinonylamin* ableiten, mit Ätzkalkalien erhitzt. Es sind dunkle Pulver, die mit Hydrosulfit braungefärbte Küpen und auf Baumwolle chlorechte olivenfarbige bis braune Färbungen geben. — Die Patentschrift enthält ein Beispiel für die Anwendung von *1-Anthrachinonyl-4-aminoanthrachinon 1,2-acridon*, welches durch Umsetzung von *4-Aminoanthrachinon-1,2-acridon* mit 1-Chloranthrachinon erhältlich ist.

Kl. 23b. Nr. 244564 vom 22/2. 1911. [11/3. 1912].

Frank William Harbord, London, Verfahren zur Abscheidung von festen Bestandteilen, insbesondere Paraffin, aus Petroleum, Schieferölen o. dgl. Nach der erfolgten B. der festen Bestandteile wird das Öl mit Luft oder einem anderen geeigneten Gase behandelt, wobei die Blasen von Luft oder Gas an die festen Teile, welche von der Fl. getrennt werden sollen, treten. Man läßt dann das Öl in der Mischung mit den festen Bestandteilen und dem Gase stehen. Die Gasblasen steigen durch die Fl. nach oben und nehmen Teile des festen Materials nach oben, so daß eine Art von Schaumdecke an die Oberfläche der Fl. tritt.

Kl. 26c. Nr. 244688 vom 31/8. 1910. [15/3. 1912].

Blangaspatentgesellschaft m. b. H., Augsburg, Verfahren und Vorrichtung zur Vermeidung von Verlusten an verflüssigbaren Gasen bei der Herstellung flüssigen Leuchtgases. Die komprimierten und vorgekühlten Gase werden in ein Dekantiergefäß geleitet, wo sich Fl. und Gase scheiden, worauf man die über der Fl. ausgeschiedenen permanenten Gase starker künstlicher Abkühlung aussetzt.

Kl. 29b. Nr. 244510 vom 25/1. 1911. [9/3. 1912].

(Die Priorität der belgischen Anmeldung vom 21/4. 1910 ist anerkannt.)

Godefroid Ditzler, Verviers, Belgien, Verfahren zur Gewinnung von Kunstseide, Films oder dgl. Produkten mittels einer ammoniakalischen Kupferoxyd-Celluloselösung. Kunstseidefäden oder Films verlieren mit der Dauer der Lufteinw. auf die Celluloselsgg. an Stärke, Zähigkeit und Elastizität. Es werden deshalb die Auflösung der Cellulose sowie alle übrigen Manipulationen bis zur Fällung der Lsg. unter Ausschluß jedweder Oxydation vorgenommen. Dieser Zweck wird praktisch durch Anwendung eines Vakuums, eines neutralen Gases oder einer isolierenden Fl. erreicht.

Kl. 30h. Nr. 244783 vom 17/11. 1908. [15/3. 1912].

Max Elb, G. m. b. H., Dresden, Verfahren zur Herstellung von klar bleibenden

Sauerstoffbädern. Es werden als Katalysatoren organische Manganosalze bei Ggw. von freier, organischer S. verwendet, z. B. weinsaures Mangan und Weinsäure, salicylsaures Mangan und Salicylsäure, ameisensaures Mangan und Ameisensäure, essigsaures Mangan und Essigsäure.

Kl. 30i. Nr. 244328 vom 2/5. 1911. [8/3. 1912].

Max Engling, Wien, *Vorrichtung zum Desinfizieren von Räumen mit einem Gemisch von Formaldehyd- und Wasserdampf*, bei welcher die Formaldehyddämpfe durch Einw. von Formalinlsg. auf Permanganat oder andere geeignete Reagentien entstehen, dadurch gekennzeichnet, daß ein das Reagens enthaltendes, zu erwärmendes Gefäß mit einem die Formalinlsg. enthaltenden Gefäß durch ein Rohr verbunden ist, das durch einen erst bei etwa 50° oder einer höheren Temp. schmelzenden Stopfen verschlossen ist. Erst wenn das Reagensgefäß hinreichend erwärmt ist, schmilzt dieser Stopfen und läßt die Formalinlsg. zu dem warmen Reagens gelangen, wodurch eine sehr energische Entw. von Formaldehyddämpfen hervorgerufen wird, die noch dadurch befördert werden kann, daß auch die Formalinlösung erwärmt wird.

Kl. 30i. Nr. 244329 vom 5/2. 1911. [7/3. 1912].

Erich Heinemann, Friedenau, und **Daniel Kirschner**, Berlin, *Verfahren zum Imprägnieren von mit Kautschukeinlagen versehenen Textilstoffen mit Superoxydsalzen*, dadurch gekennzeichnet, daß die Superoxydsalze, wie Perborate oder dgl., in Aluminiumsalzlgg. bei niederer Temp. gelöst, mit diesen Lsgg. die Stoffe getränkt und darauf getrocknet werden, während zum Schutz von an den Stoffen angebrachten Kautschukeinlagen der zum Aufstreichen benutzten Kautschuklsg. 5% Anhydroformaldehydanilin oder anderer ätherlöslicher Formaldehydverb. zugesetzt werden.

Kl. 30i. Nr. 244827 vom 23/2. 1908. [9/3. 1912].

Arthur Liebrecht, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Herstellung von Desinfektionsmitteln*, darin bestehend, daß man *Chlor-m-kresol*, F. 66°, durch Lsgg. von Seifen, Salzen sulfurierter Fette oder Fettsäuren in Lsg. bringt.

Kl. 39b. Nr. 244470 vom 10/3. 1911. [12/3. 1912].

William Marshall Callender, Beauregard, Guernsey, *Verfahren zur Herstellung von Gummifermenten aus dem Milchsafte von Gummipflanzen*. Es wird der Milchsafte der Einw. eines proteolytischen Fermentes unterworfen, das in alkal. oder neutraler Lsg. wirksam ist. Hierdurch wird es möglich, den Gummi aus der Lsg. sorgfältig auszufällen, ohne daß eine merkliche Menge des Gummifermentes mit dem Nd. ausfällt. Die besten Ergebnisse werden erzielt, wenn frisch von der Pflanze gewonnener Milchsafte, und zwar insbesondere solcher, der nicht sofort von selbst nach dem Abziehen von der Pflanze koaguliert, zur Anwendung kommt. Um eine möglichst große Ausbeute am Gummifermente zu erhalten, muß man vermeiden, den Milchsafte der Luft auszusetzen und die Temp. zu erhöhen. Zweckmäßig wird das Fermente aus der Ananas, das unter dem Namen *Bromelin* bekannt ist, verwendet.

Kl. 39b. Nr. 244712 vom 1/6. 1911. [16/3. 1912].

Henry Pierre Charles Georges Debange, Paris, *Verfahren zur Reinigung von Kautschuk*, darin bestehend, daß man einerseits die zu reinigende Kautschuklsg. und andererseits das reine Lösungsmittel der Dialyse unterwirft, indem man sie von beiden Seiten durch eine halbdurchlässige Membran zirkulieren läßt, die den Schwefel, die Harze und die sonstigen Verunreinigungen der zu reinigenden Lsg. hindurchläßt, in der letzteren aber den *Kautschuk* zurückhält.

Kl. 40 a. Nr. 244660 vom 30/12. 1910. [14/3. 1912].

Louis Baraduc-Muller, Paris, *Verfahren und Vorrichtung zur Absaugung der in Metallen, Metallegierungen, geschmolzenen Stählen und dergleichen enthaltenen Gase durch Einwirkung eines möglichst hohen Vakuums während der Flußperiode*. Es wird ein nahezu absol. Vakuum erzeugt, welches einer Quecksilberhöhe von etwa 1 mm entspricht und unter dessen Einw. die Gase noch während des vollen Flusses der Metalle abgesaugt werden. Dies wird dadurch erreicht, daß die Vakuumkammer zunächst der Einw. möglichst leistungsfähiger Pumpen, hierauf zur weiteren Herabsetzung des bereits erreichten minderen Druckes der Einw. von W., Dampf- oder Luftjektoren oder dgl. ausgesetzt wird, während gleichzeitig eine energische Abkühlung der abgesaugten Gase herbeigeführt wird.

Kl. 40 b. Nr. 244550 vom 7/9. 1910. [9/3. 1912].

Gaston Jacquier, Belgravia, Transvaal, *Gegen die Wirkung von Schwefelsäure, Cyanidlösung u. dgl. widerstandsfähige Legierung aus Aluminium, Wismut, Kupfer mit einem Zusatz von Silicium*, gekennzeichnet durch einen Gehalt von 92% Aluminium, 2% Wismut, 5% Kupfer, 1% Silicium.

Kl. 40 c. Nr. 243686 vom 11/8. 1908. [20/2. 1912].

Aktiebolaget Elektrometall, Stockholm, *Vorrichtung zum Schmelzen von Eisen und Stahl auf elektrischem Wege*. Es wird die elektrische Energie in Form eines Zweiphasen-Wechselstroms in der Weise zugeführt, daß die einen Polklemmen der beiden Phasen an je eine von zwei im Ofen herabhängenden Elektroden oder Gruppen von Elektroden angeschlossen sind, von welchen der Strom unter Lichtbogenbildung auf das Schmelzbad übergeht, während die anderen Polklemmen der beiden Phasen an die leitende Ofenfütterung angeschlossen oder in anderer Weise mit dem Schmelzbad in unmittelbaren Kontakt gesetzt sind, so daß der resultierende Strom von dem Schmelzbad durch die in unmittelbarer Verb. mit dem Schmelzbad stehenden Kontakte an die letzterwähnten, miteinander verbundenen Polklemmen übergeht. Es wird so ermöglicht, Zweiphasenstrom zu verwenden, ohne daß die Zahl der regulierbaren Elektroden über diejenige Zahl hinaus vermehrt zu werden braucht, welche bisher bei Öfen für Einphasenstrom gebräuchlich war.

Kl. 40 c. Nr. 244567 vom 22/4. 1911. [11/3. 1912].

Johann Matschek, Wien, *Verfahren zur elektrolytischen Abscheidung von Zinn und Rückgewinnung aus Weißblechabfällen*, dadurch gekennzeichnet, daß als Elektrolyt eine konz. Lsg. von oxalsaurem Ammonium dient, in welche Pinksalz, $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$, bis zur Sättigung eingetragen wurde, unter Hinzugabe von Eichenrindengerbsäure. Um höhere Stromdichten bei konstanter Badwrkg. zu ermöglichen, ist es zweckmäßig, den Bädern entweder einen Zusatz von Natriumsiliciumfluorid, bezw. SS ., ausgenommen Salpetersäure, vorzugsweise Kieselfluorwasserstoffsäure zuzugeben oder im Elektrolyten selber das Natriumsiliciumfluorid durch doppelte Umsetzung aus Borax und Kieselfluorwasserstoffsäure zu erzeugen.

Kl. 41 a. Nr. 244569 vom 4/10. 1910. [11/3. 1912].

(Die Priorität der französischen Anmeldung vom 27/10. 1909 ist anerkannt.)

Benjamin Bonjat, Paris, *Verfahren zum Beizen der Haare von Fellen für die Herstellung von Hutfilz durch Einwirkung von Salpetersäure*. Die Haare werden mit einer Lsg. von Zinnnitrat oder Zinknitrat behandelt.

Kl. 42 i. Nr. 244553 vom 18/1. 1911. [12/3. 1912].

Siemens & Halske, A.-G., Berlin, *Einrichtung zur Ermittlung und Überwachung*

der Konzentration von Farbstoff- und anderen Lösungen, bei welcher durch die Lsg. fallendes Licht ein unter der wechselnden Bestrahlung seine Eigenschaften änderndes elektrisches System beeinflusst und dadurch mittels einer Anzeigevorrichtung ein Maß für die Beschaffenheit der Lsg. ergibt. Von dem durch die Lsg. fallenden Licht wird ein Absorptionsspektrum entworfen, welches durch die B. wechselnder Absorptionsbanden eine Bolometer- oder Thermoelementenanordnung veränderlich beeinflusst.

Kl. 48 a. Nr. 244432 vom 26/1. 1911. [8/3. 1912].

Edward Frank Kern, New York, *Verfahren zum elektrolytischen Füllen von Zink*. Es kann ein dichter, zusammenhängender Nd. von Zink, welcher frei von Krystallen von Zinkverbb. oder dergl. ist, durch die Elektrolyse eines Bades erzielt werden, welches ein vorzugsweise mit Alkali- oder Erdalkalimetallen verbundenes Zinkchlorid zusammen mit Aluminiumchlorid, vorzugsweise in der Form eines Doppelchlorids von Aluminium und Alkali oder Erdalkalimetall, enthält. Diesem Bade können in bekannter Weise organische Zusätze, wie Traubenzucker, zugefügt werden.

Kl. 48 a. Nr. 244554 vom 20/3. 1909. [9/3. 1912].

Alfred Wilm, Schlachtensee b. Berlin, *Verfahren zum Veredeln von magnesiumhaltigen Aluminiumlegierungen*. Das Verfahren besteht darin, daß die Legierung nach der letzten im Laufe der Bearbeitung vorgenommenen Erhitzung noch einmal höheren Temp. von über 420° ausgesetzt und alsdann nach langsamem Erkalten oder Abschrecken einige Zeitlang selbsttätiger Veredelung überlassen wird.

Kl. 53 e. Nr. 244666 vom 11/3. 1911. [15/3. 1912].

Stanzwerk Oberscheden Jünemann & Co, Oberscheden, Hannover, *Verfahren und Vorrichtung zum Sterilisieren von Milch*. Die h. Milch strömt dauernd in einen Verteiler und aus diesem abwechselnd in einen von mehreren der zur Erhaltung der Temp. dienenden, beweglich angeordneten Behälter, wobei der wechselweise Ausfluß aus dem Verteiler und aus den Behältern durch die Bewegung der letzteren gesteuert wird.

Kl. 53 i. Nr. 244100 vom 20/9. 1910. [29/2. 1912].

Königswarter & Ebell, Linden vor Hannover, *Verfahren zur Gewinnung von haltbarem, entfärbtem, geruch- und geschmackfreiem Pflanzeneiweiß*, dadurch gekennzeichnet, daß man das gegebenenfalls neutral gemachte eiweißhaltige Material ohne Vorbehandlung in der Kälte mit neutralem Wasserstoffsperoxyd behandelt und während des ganzen Verlaufs der Rk. den neutralen Zustand der M. durch gelegentliche Zugabe eines Neutralisationsmittels aufrecht erhält.

Kl. 53 i. Nr. 244285 vom 5/10. 1910. [5/3. 1912].

Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei, Berlin, *Verfahren zum Darren von Hefe zwecks Gewinnung einer Hefe mit Röstaroma*. Es findet je nach dem Grade des zu erzielenden Röstaromas eine allmähliche Erwärmung der Hefe unter Regelung ihres Wassergehaltes statt. Es tritt z. B., wenn die Hefe bei der Temp. von etwa 60° noch einen Wassergehalt von 30% besitzt, und diese Temp. und Wasserverhältnisse einige Zeit festgehalten werden, beim darauffolgenden Abdarren bei 100° ein starkes Röstaroma zutage.

Kl. 55 b. Nr. 244669 vom 7/3. 1911. [14/3. 1912].

Fr. Julius Schreyer, Bremen, *Verfahren zur Gewinnung von Cellulose aus*

Holz, Stroh, Schilf und ähnlichen Stoffen. Es werden die zerkleinerten Rohmaterialien in dünnen Schichten ohne Umlauf der Kochlauge nur so lange gekocht, bis die Inkrusten nur gequollen oder teilweise gel. sind, worauf das Kochgut mit Lauge gelagert wird, bis die Inkrusten vollständig gequollen sind, um sodann durch Abschweben von der Faser entfernt zu werden.

Kl. 55b. Nr. 244816 vom 10/2. 1911. [16/3. 1912].

Erik Ludvig Rinman, Skutskär, Schweden, *Verfahren zur Gewinnung von Essigsäure und Ameisensäure aus Ablaugen der Natroncellulosefabrikation, die zuvor von Humusstoffen und Soda in Form von Bicarbonat befreit sind.* Die Laugen werden mit einer S. behandelt, die stärker als Kohlensäure ist, z. B. mit Oxalsäure, Chlorwasserstoffsäure oder Phosphorsäure, worauf man Essigsäure und Ameisensäure abdestilliert.

Kl. 89c. Nr. 244260 vom 18/11. 1908. [7/3. 1912].

Hermann Bosse, Hecklingen, Anhalt, *Verfahren zum Erhitzen frischer Rübenschnitzel über 65° C. zwecks Saftgewinnung.* Die Schnitzel werden frei fallend durch strömenden Dampf hindurchbewegt.

Bibliographie.

- Bernthsen, A.**, Kurzes Lehrbuch der Organischen Chemie. 11. Auflage, bearbeitet in Gemeinschaft mit **A. Darapsky**. Braunschweig 1911. 8. XXI u. 668 SS. Mark 12.
- Bertelsmann, W.**, Lehrbuch der Leuchtgasindustrie. Band II: Verwendung des Leuchtgases. Stuttgart 1911. gr. 8. XIV u. 371 SS. mit 308 Figuren. Mark 13.
Das jetzt vollständige Werk, 2 Bände, 599 und 385 SS. mit 12 Tafeln und 709 Figuren. Mark 33.
- Böttger, W.**, Stand und Wege der Analytischen Chemie. Stuttgart 1911. (Aus **MARGOSCHES'** Sammlung von Einzeldarstellungen auf dem Gebiet der Analyse.) gr. 8. 55 SS. Mark 1,80.
- Dannemann, F.**, Die Naturwissenschaften in ihrer Entwicklung und in ihrem Zusammenhange. (4 Bände.) Bd. III: Emporblühen der modernen Naturwissenschaften bis zur Entdeckung des Energieprinzips. Leipzig 1911. gr. 8. 406 SS. mit 1 Bildnis (v. **GAUSS**) u. 60 Figuren. Mark 9.
Band I u. II. 1910—11. 380 u. 433 SS. mit 2 Bildn. u. 966 Fig. Mark 19.
- Delbrück, M.**, und **Hayduck, E.**, Die Gärungsführung in Brauerei, Brennerei und Preßhefefabrik, auf Grund der Arbeiten und Erfahrungen des Instituts für Gärungsgewerbe in Berlin. Berlin 1911. gr. 8. X u. 225 SS. mit 6 Figuren. Leinenband. Mark 8.
- Föhr, K.**, Mineralogie für Ingenieure und Chemiker. Leipzig 1911. 8. Mit 145 Figuren. Mark 7.
- Gröger, A.**, Chemisch-technisches Vademecum für Zuckerfabrikanten. Teil III: 1906—10. Leipzig 1911. gr. 8. XII u. 697 SS. Leinenband. Mark 18.
Teil I u. II (1851—1905. 1901—1906.) 589 u. 359 SS. Leinenbd. Mark 25.
- Hammarsten, O.**, Textbook of Physiological Chemistry. 6. edition. London 1911. roy. 8. cloth. Mark 17,50.
- Harnack, E.**, Die Haupttatsachen der Chemie. Für das Bedürfnis des Mediziners zusammengestellt. 3., neubearbeitete Auflage. Leipzig 1911. 8. XI u. 192 SS. mit 3 Tafeln. Gebunden. Mark 3,50.

- Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften.** Begründet von J. LIEBIG und H. KOPP, herausgegeben von J. Tröger u. E. Baur. Für 1905—1908. Heft 32—34. Braunschweig 1911. gr. 8. Organischer Teil SS. 5281—5520 u. Anorgan. Teil 2161—2640. Mark 36. Heft 1—31. 1909—11. Mark 372.
- Königsberger, L., HERMANN v. HELMHOLTZ.** Volksausgabe. Braunschweig 1911. gr. 8. XII u. 356 SS. mit 2 Bildnissen. Leinenband. Mark 2,50.
Große Ausgabe. 3 Bände. 1902—1903. 387, 395 u. 152 SS. mit 9 Bildnissen u. 1 Facsimile. Mark 20.
- Kossowicz, A.,** Einführung in die Mykologie der Genußmittel u. in die Gärungsphysiologie. Berlin 1911. gr. 8. VIII u. 211 SS. mit 2 Tafeln u. 50 Figuren. Mark 6.
- Lodge, R. W.,** Notes on Assaying and Metallurgical Laboratory Experiments. 3. edition. London 1911. roy. 8. with figures. cloth. Mark 12,80.
- Ostwald, W.,** Denkschrift über die Gründung eines internationalen Instituts für Chemie. Leipzig 1912. 8. 31 SS. Mark 1,50.
- Poulenc, C.,** Les Nouveautés Chimiques pour 1911. Paris 1911. 8. 354 pg. av. 178 figures. Mark 3,20.
- Rambousek, J.,** Gewerbliche Vergiftungen, deren Vorkommen, Erscheinungen, Behandlung, Verhütung. Leipzig 1911. gr. 8. XV u. 431 SS. Mark 12.
- Rimbach, E.,** Praktisch-chemische Anfangsübungen für den Gebrauch im chemischen Institut der Universität Bonn. 2. Auflage. Bonn 1912. gr. 8. VII u. 173 SS. Mark 3,50.
- Scheid, K.,** Vorbereitungsbuch für den Experimentalunterricht in Chemie. Leipzig 1911. gr. 8. VIII u. 622 SS. mit 233 Figuren. Leinenband. Mark 14.
- Schmidt, E.,** Anleitung zur qualitativen Analyse. 7. Auflage. Halle 1911. 8. 104 SS. mit 6 Tabellen. Leinenband. Mark 2,80.
- Smith, E. F.,** Electro-Analysis. 5. edition. Philadelphia 1911. 8. XII and 332 pg. with 46 figures. leather. Mark 12,50.
- Sommerfeldt, E.,** Praktikum der experimentellen Mineralogie, mit Berücksichtigung der kristallographischen u. chemischen Grenzgebiete. Berlin 1911. 8. XI u. 192 SS. mit 1 Tafel u. 61 Figuren. Leinenband. Mark 4,80.
- Spencer, J. F.,** Experimental Course of Physical Chemistry. Part I: Statical experiments. London 1911. 8. 242 pg. cloth. Mark 3,70.
- Strasburger, E., Jost, L., Schenck, H., und Karsten, G.,** Lehrbuch der Botanik für Hochschulen. 11., ungearbeitete Auflage. Jena 1911. gr. 8. VIII und 646 SS. mit 780 zum Teil farbigen Abbildungen. Mark 8.
- Tannhäuser, F.,** Mineralogische Wandtafeln. (10 Tafeln, davon 8 in Farbendruck mit Erläuterungen.) Tafel 1—3: Kristallographie; Elemente u. Sulfide. Leipzig 1911. fol. auf Leinwand mit Stäben.
Preis der Tafel 1 u. 2 je 5 Mark, der Tafeln 3—10 je 8 Mark.
- Treadwell, F. P.,** Kurzes Lehrbuch der Analytischen Chemie. (2 Bände.) Bd. I: Qualitative Analyse. 7., vermehrte Auflage. Wien 1911. 8. XV u. 512 SS. mit 3 colorierten Tafeln u. 25 Figuren. Mark 10.
- Weigert, F.,** Die chemischen Wirkungen des Lichts. Stuttgart 1911, gr. 8. 114 SS. mit 2 Figuren. (Aus der HERZschen Sammlung chemischer und chem.-techn. Vorträge.) Mark 3,60.
- Werth, J. vom, Der Welt und ihrer Kräfte Ursprung. Grundlagen einer neuen Theorie.** Stuttgart 1911. 8. 64 SS. Mark 1,20.