

## Apparate.

A. H. Fiske, *Eine neue Silberspirale zur Verwendung bei der organischen Elementaranalyse.* Der Vf. empfiehlt ein leicht herstellbares, versilbertes Geflecht als Silberdrahtnetz. Man stellt ein sorgfältig gereinigtes Kupferdrahtnetz in eine Silbernitratlg., bis es sich gleichmäßig mit metallischem Silber überzogen hat, und erhitzt dann die Spirale so lange in der Gebläseflamme, bis der Überzug gerade zu schmelzen anfängt. — Läßt man die Kupferspirale nur zur Hälfte in die Silberlösung eintauchen und behandelt sie dann vor dem Reduzieren in der eben angegebenen Weise, so gewinnt eine für manche Fälle zweckmäßige metallische Vorlage, die gleichzeitig als Silber- und als Kupferspirale wirkt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 870 bis 871. 20/4. [16/2.] Chem. Lab. Harvard-Coll. Cambridge. Mass. U. S. A.)

BLOCH.

H. L. Bowman, *Eine einfache Form der Tiegelzange.* Die sehr einfache und zweckentsprechende Zange zeigt Fig. 50. Sie wird aus einem Eisendraht von etwa 0,09 Zoll Dicke oder einem Sofasprungfederdraht hergestellt; bei Anwendung von Nickeldraht muß die Dicke etwas größer genommen werden. Mit dieser Zange kann man nicht nur Platin- oder Porzellantiegel fassen und transportieren, sondern auch infolge des durch die Drahtenden gebildeten Ringes Uhrgläser, Schalen usw. wegtragen. (Chem. News 105. 169. 12/4. Univ. Museum Oxford.)

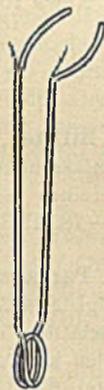


Fig. 50.

BLOCH.

Leonard P. Wilson, *Beschreibung eines Extraktionsapparates.* Der App., der an Hand einer Abbildung nach Einrichtung und Handhabung beschrieben wird, ist geeignet zum Extrahieren oder zur Herst. von Lsgg. mit nichtflüchtigen Fl., besonders wenn, mangels Kraft, Schüttelapparate nicht verwendet werden können oder, wenn bei konstanter oder höherer Temp. gearbeitet werden soll. Die Wrkg. des App. beruht auf der Erzeugung einer beständigen Zirkulation der extrahierenden oder lösenden Fl. mittels einer Vakuumpumpe durch oder über die zu extrahierende oder zu lösende Substanz. (Journ. Soc. Chem. Ind. 31. 97—98. 15/2. 1912. [14/12. 1911. \*].)

RÜHLE.

L. M. Dennis, *Einige neue Formen von Demonstrationsapparaten.* Vf. beschreibt App. zur Demonstrierung der Vereinigung von  $H_2$  und  $O_2$  und der Elektrolyse von  $HCl$ , ferner gibt der Vf. einige Ratschläge über die Handhabung des Projektionsapp. In bezug auf die Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 418—21. April 1912. [18/12. 1911.] Ithaca, N. Y. CORNELL Univ.)

STEINHORST.

H. Contzen, *Meßgeräte für Druck und Geschwindigkeit von Gasen und Dämpfen*. Vf. gibt einige Erzählungen zu dem Aufsatz von STACH (S. 309). (Stahl u. Eisen 32. 573—75. 4/4. Düsseldorf.) GROSCHUFF.

S. Sugden, *Über die Wirkung des „Luminator“, eines Apparates zur Behandlung von hartem Wasser*. In diesem App. fließt W. über eine polierte Aluminiumplatte. Das so vorbehandelte W. hinterläßt bei der Verdampfung einen weichen Schlamm statt der sonst sich absetzenden harten Schicht. Ein analytischer Unterschied zwischen so vorbehandeltem und nicht vorbehandeltem W. läßt sich nicht feststellen. Auch verliert die Aluminiumplatte nicht an Gewicht. — Die Luminatorbehandlung scheint den *Krystallwassergehalt von Calciumsulfat* zu beeinflussen, welches vielfach als die Ursache der B. der harten Schicht angesehen wird. Ein Stück polierter *Aluminiumfolie* wurde in eine gesättigte Lsg. von  $\text{CaSO}_4$  eingestellt; nach 1 Stde. wurde die Fl. eingedampft. Die lufttrockenen Krystalle, kleine Nadeln, enthielten einen niedrigeren Wassergehalt als der Formel  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  entsprach. Der niedrigste war 8,0%, was einem definierten *Hydrat* von der Formel  $3\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  entsprechen würde. Die Wrkg. des Al ist vollkommen katalytisch. (Chem. News 105. 161. 4/4. Sandyfield House. Bradford Road. Batley.) BLOCH.

## Allgemeine und physikalische Chemie.

J. Billiter, *Die Atomtheorie im Lichte der neueren Forschungsergebnisse*. Zusammenfassender Vortrag, gehalten in der außerordentlichen Generalversammlung des Vereines österreichischer Chemiker vom 16/12. 1911. (Österr. Chem.-Ztg. [2] 15. 72—78. 15/3.) BUGGE.

N. Parravano und G. Sirovich, *Thermische Analyse in quaternären Systemen*. II. (Vgl. S. 403 und 1077.) In Fortsetzung der früheren Unterss. wird hier gezeigt, wie man das Diagramm eines quaternären Systemes mit Hilfe von Schnitten darstellen kann, die durch eine Ecke gehen und einer Seite parallel sind. (Gazz. chim. ital. 42. I. 113—21. 11/3. 1912. [9/7. 1911.] Rom. Chem. Inst. d. Univ.) BYK.

E. Beckmann, *Essigsäure als ebullioskopisches Lösungsmittel*. (Versuche mit K. Haring, R. Hanslian und J. v. Bosse.) Die ersten Verss. des Vfs. hatten für Essigsäure die ebullioskopische Konstante  $K = 25,3$  ergeben (Ztschr. f. physik. Ch. 4. 550), spätere mit BERNHARD (Ztschr. f. physik. Ch. 57. 132; C. 1907. I. 21) dagegen  $K = 29-30$ , während R. MEYER u. JÄGER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 1559; C. 1903. II. 87) nach der von ihnen modifizierten LANDSBERGERSCHEN Dampfstrommethode den früheren Wert 25,3 bestätigten. Nunmehr mit elektrischer Heizung angestellte Verss. ergaben die Richtigkeit der höheren Konstante. — Auch ein hochkonz. Eg. trennt sich beim Sd. leicht in wasserreichere, niedriger sd. Anteile und in wasserärmere Rückstände; ein Präparat vom F.  $16,1^\circ$  ließ sich z. B. durch Fraktionieren in Anteile vom F.  $15,1-16,5^\circ$  zerlegen. Sobald in einem Siedeapp. die aufsteigenden Dämpfe in Stöpseln oder Verbindungsstücken festgehalten werden, muß sich der Kp. des Rückstandes ändern; am besten wird der App. aus einem Stück gefertigt, oder doch die Verb. einzelner Teile durch Glasschliffe hergestellt. — Für reine *Essigsäure* beträgt die *Konstante* bei 760 mm Druck  $k = 30,75$ , woraus sich die Verdampfungswärme  $w = 99,3$  cal. berechnet. Schon kleine Wassermengen drücken die molekulare Erhöhung stark herunter; bei Verwendung von Eg. zu Molekulargewichtsbest. empfiehlt es sich, vom eigenen Präparat zunächst die Konstante mit trockenem Benzil, Acetanilid, Diphenylamin etc. zu ermitteln und

dann die in Frage stehenden Bestst. anzuschließen. (Ztschr. f. anorg. Ch. 74. 291 bis 296. 27/2. 1912. [30/12. 1911.] Leipzig. Lab. f. angew. Chem. d. Univ.) HÖHN.

**Sven Odén, Über Stabilität und Dispersitätsgrad.** Der Vf. bespricht als eine zum Studium des Wesens der Stabilität vielleicht geeignete Methode die Kontrolle der Veränderungen bei Dispersitätsverminderung mittels fraktionierter Koagulation und behandelt die Beziehung zwischen der Stabilität gegen Elektrolyten und der Größe der einzelnen Teilchen, sowie der fraktionierten Koagulation von Solen, bei denen die Teilchengröße auf ultramkr. Wege geschätzt werden kann. Als solche wurden gleichkörnige Schwefelhydrosole u. reversible Silbersole nach CAREY-LEA verwendet. (Experimentelles darüber vgl. S. 1276 und Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 8. 186; C. 1911. II. 185.) Die Verss. zeigen klar, daß mit abnehmen-der Teilchengröße die Stabilität gegen den Koagulator deutlich vermehrt wird, und daß auf diesem Prinzip sich eine Trennungsmethode der verschiedenen großen Teilchen aufbauen läßt. Auch bei Prüfung gegen verschiedene Koagulatoren zeigt sich die Abnahme der Stabilität mit wachsender Teilchengröße wieder. Mit großer Koagulationswrkg. tritt diese Regelmäßigkeit jedoch weniger scharf hervor. Auch der reversible Charakter der Koagulation tritt mit steigender Koagulationsfähigkeit der Salze zurück. — Der Vf. weist auf die Bedeutung dieser früher in der Eiweiß-chemie benutzten, fraktionierten Koagulationsmethode auch für die anorganische Kolloidchemie bei reversiblen Koagulationsprozessen hin, bespricht die Ähnlichkeit ihrer Leistungen mit denen der Ultrafiltration und schließlich die energetischen Verhältnisse der Koagulationsprozesse. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 10. 119—24. März. [Januar.] Chem. Univ. Lab. Upsala.) BLOCH.

**Leon Weissmann, Über die Abgabe von elektrisch geladenen Teilchen durch einen glühenden Platindraht während der Katalyse von Knallgas.** Auf Grund gewisser Überlegungen haben HABER und JUST (Ann. der Physik [4] 30. 411; 36. 308; Ztschr. f. Elektrochem. 14. 275; Physikal. Ztschr. 12. 1035; C. 1910. I. 1821; 1911. II. 1571) Vorverss. angestellt, die darauf hindeuteten, daß sich Rök. finden lassen, welche positiv geladene Teilchen zur Aussendung bringen. In vorliegender Arbeit wird nun die Wrkg. untersucht, welche eine Änderung der Zus. strömenden Gases auf die Abgabefähigkeit eines Pt-Drahtes für Elektrizität bei etwas über 800°, vorzugsweise bei 850° hat. Namentlich wurde die Abgabefähigkeit für positive Elektrizität genauer untersucht. Es erwies sich, daß dieselbe nach dem Verschwinden in Luft durch Benutzung wasserstoffhaltigen Gases zeitweilig wieder hergestellt wird und umgekehrt. Die gleichzeitige Anwesenheit von Sauerstoff und Wasserstoff im vorbeiströmenden Gas wirkt wie ein rascher Wechsel wasserstoff- und sauerstoffhaltigen Gases, nämlich konservierend auf die Abgabefähigkeit für positive Elektrizität. Indessen tritt innerhalb der Grenzen, in denen man solche Mischungen ohne Flammenbildung verwenden kann, keine vollständige zeitliche Konstanz des positiven Effekts ein, sondern stets eine langsame Verminderung. Der Ersatz des Wasserstoffs oder des Sauerstoffs durch den indifferenten Stickstoff führt zu wesentlich verschiedenen Erscheinungen, so daß die katalytische Wrkg. des glühenden Drahtes sichtlich mit der Abgabe der positiven Elektrizität in enger Verb. steht. Indessen ist dieser Zusammenhang noch nicht als aufgeklärt zu bezeichnen, da die Wasserbildung aus Knallgas im Gegensatz zu dem positiven Effekte zeitlich völlig konstant bleibt. Die Abgabefähigkeit für die negative Elektrizität ist bei wasserstoffarmen Gemischen so klein, daß man den Effekt als positiv unipolar bezeichnen kann. Bei wasserstoffreichen Mischungen ist der Effekt bipolar, indem für positive und negative Träger eine Abgabefähigkeit von gleicher Größenordnung besteht. In diesem Gebiete lehrt die Beobachtung, daß die Katalyse,

bezw. die Ggw. von Sauerstoff neben Wasserstoff die abgegebenen Mengen negativer Elektrizität stark herabdrückt. (Ztschr. f. physik. Ch. 79. 257—78. 26/3. 1912. [31/7. 1911.] Karlsruhe i. B. Inst. für physik. Chemie u. Elektrochemie der Techn. Hochschule „Fridericana“.)

LEIMBACH.

C. Grieb, *Über die Abgabe von elektrisch geladenen Teilchen durch einen glühenden Platindraht während der Katalyse des Wasserstoff- und Kohlenoxydknallgases.* Es wurde nachgewiesen, daß die von WEISSMANN (s. voranst. Ref.) beschriebenen Erscheinungen nicht jeder katalytischen Vereinigung am Pt-Draht zukommen. Sie treten auf bei der Verwendung des Wasserstoffgases, bleiben aber aus bei dem Ersatz desselben durch CO. Auch wurde festgestellt, daß die negativen Effekte, welche man beim Anlegen von —480 Volt an den glühenden Draht in der Nähe von 1000° erhielt, gering und gegen die Vertauschung von Luft mit einem Gemisch aus 90 Tln. Luft und 10 Tln. CO nicht empfindlich waren. (Ztschr. f. physik. Ch. 79. 377—81. 26/3. 1912. [3/8. 1911.] Karlsruhe i. B. Inst. für physik. Chemie u. Elektrochemie der Techn. Hochschule „Fridericana“.)

LEIMBACH.

E. Rimbach und K. Weitzel, *Über die Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit einiger Elektrolyte in nichtwässrigen Lösungsmitteln.* Es wurde bestimmt die Leitfähigkeit verschieden konzentrierter Lsgg. von Nickelchlorid, von Manganchlorid und von Kobaltchlorid in Methylalkohol, Äthylalkohol und in Aceton bei Temp. von 0° bis meist 45°, u. daraus die Temperaturkoeffizienten sowohl nach der linearen Formel:  $\beta = \frac{A_2 - A_1}{A(t_2 - t_1)}$ , wobei  $A = \frac{1}{2}(A_1 + A_2)$  ist, als auch nach der quadratischen Formel:  $A_t = A_0 [1 + c(t - t_0) + c'(t - t_0)^2]$  berechnet. Es wird dann der Einfluß der verschiedenen Lösungsmittel auf den Temperaturkoeffizient der elektrolytischen Leitfähigkeit als Funktion des elektrolytischen Reibungswiderstandes der Lsg. und der Dissoziation des Elektrolyten mit der Viscosität des Lösungsmittels und ihrer Dielektrizitätskonstanten in Verbindung gebracht. Die aus der Viscosität und der DE. gezogenen Schlüsse auf die Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit werden durch die direkte Beobachtung in der Tat auch bestätigt.

Ein und derselbe Elektrolyt ergibt, in W. gel., einen höheren Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit, als in den anderen Lösungsmitteln. Der gleiche Elektrolyt weist in Methylalkohol u. in Äthylalkohol den nahezu gleichen Anstieg seiner Leitfähigkeit mit der Temp. auf, bei Aceton ist der Temperaturkoeffizient viel kleiner als bei Methyl- und Äthylalkohol. Gegenüber der annähernden Konstanz des Temperaturkoeffizienten bei der Verdünnung in wss. Lsg. findet sich bei den organischen Lösungsmitteln im allgemeinen eine Tendenz zum Wachsen der Koeffizienten mit steigender Verdünnung. Bemerkenswert ist noch, daß bei Kobaltchlorid die negativen Temperaturkoeffizienten in organischen Lösungsmitteln schon bei so niedrigen Temp. wie ca. 30° in der äthylalkoholischen, bei ca. 20° in Acetonlag. in Erscheinung treten. (Ztschr. f. physik. Ch. 79. 279—302. 26/3. 1912. [28/12. 1911.] Bonn. Chem. Inst. d. Univ.)

LEIMBACH.

Joh. Plotnikow, *Photochemische Studien. V. Lichtabsorptionsmessungen an Farbstoff- und Bromlösungen.* (IV. vgl. S. 704.) Es wurden die Absorptionsspektren von Brom und Zimtsäure in Bzl. bestimmt u. die Extinktionskoeffizienten von Brom in Wasser, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform für die 4 Linien des Hg-Spektrums 579  $\mu\mu$  (gelb), 546  $\mu\mu$  (grün), 436  $\mu\mu$  (blau) und 405—408  $\mu\mu$  (violett) gemessen. Dabei hat sich ergeben, daß das Brom dem BEERSchen Gesetz folgt. Es wird die Vermutung ausgesprochen, daß das Br-Spektrum in seinem

sichtbaren Teile aus zwei übereinandergelagerten Absorptionstreifen besteht. Ferner wurden die Extinktionskoeffizienten der wss. Farbstofflsgg. von *Erythrosin*, *Säuregrün*, *Guineagrün*, *Kaliumbichromat*, sowie der Farbstoffgemische: *Erythrosin + Kaliumbichromat*, *Säuregrün + Kaliumbichromat*, *Tropäolin + Erythrosin* bestimmt. Dabei hat sich ergeben, daß die Extinktionskoeffizienten eine komplizierte Funktion der Bestandteilekonzentrationen sind. *Chininsulfat* übt auf die Lichtabsorption von *Rhodamin* eine enorm große Wrkg. aus. Der Charakter des Einflusses ändert sich mit der Wellenlänge. Die Absorption der gelben und blauen Strahlen wird vergrößert, dagegen die der zwischen ihnen befindlichen grünen Strahlen stark vermindert. *Schwefelsäure* wirkt auf die Absorption des *Chininsulfats* im Violett ein. Bei sehr geringen  $H_2SO_4$ -Mengen erhält man die größte Absorption; dann nimmt sie ab, um bei stärkeren Konzentrationen wieder zuzunehmen. In gewissen Konzentrationsgrenzen scheint die Absorption annähernd konstant zu sein. *Jod* folgt in *Tetrachlorkohlenstoff* nur ungenügend dem BEERSchen Gesetz. Die Absorption ändert sich auch mit der Zeit. (Ztschr. f. physik. Ch. 79. 357—76. 26/3. 1912. [10/12. 1911.] Moskau. Organ. Lab. d. Univ.) LEIMBACH.

C. Bongiovanni, *Über das Drehungsvermögen der Elektrolyte*. Übersicht über die Unterss. betreffend den *Einfluß des Dissoziationsgrades auf das Drehungsvermögen der Elektrolyte*. Verss. von LANDOLT und THOMSEN, bei denen der Einfluß von SS. und Alkalien auf das Drehungsvermögen von Tartratlgg. geprüft wurde, hält Vf. nicht für stichhaltig, weil dabei chemische Rkk. in Lsg. möglich sind. Vf. selbst untersucht den Einfluß des Zusatzes von Elektrolyten mit einem gemeinschaftlichen Ion auf das Drehungsvermögen, wo chemische Veränderungen nicht zu befürchten sind. Z. B. wird eine 20%ig. Kaliumtartratlg. einmal mit W., einmal hingegen mit dem gleichen Volumen gesättigter Kaliumnitratlg. auf 100 ccm aufgefüllt und in beiden Fällen Leitvermögen und Drehungsvermögen bestimmt. Das Leitvermögen ist, wie vorauszusehen war, erheblich zurückgegangen; das Drehungsvermögen dagegen ist unverändert. Das gleiche Resultat ergab sich, als Kaliumnitrat durch Kaliumsulfat und Kaliumtartrat durch Seignettesalz ersetzt wurde. Ebenso verhalten sich die Systeme: Chininbisulfat-Kaliumsulfat, sowie Chinindichlorhydrat- $CaCl_2$  und Chininbisulfat-Chinindichlorhydrat. Im letzteren Falle ist das aktive Ion beiden Bestandteilen gemeinsam. Vf. schließt aus seinen Verss., daß nur starke chemische Veränderungen, insbesondere Komplexbildungen, auf das Drehungsvermögen wirken, nicht aber die verhältnismäßig wenig eingreifenden Veränderungen des elektrolytischen Dissoziationsgrades. (Gazz. chin. ital. 42. I. 179—85. 194—96. 11/3. 1912. [Juli 1911.] Modena. Chem. Lab. d. Univ.) BYK.

Alfons Davidts, *Die Wärmeausdehnung wässriger Salzlösungen*. Mit einem sehr empfindlichen dilatometerähnlichen App. wurde die Wärmeausdehnung der wss. Lsgg. von *Calciumbromid*, *Calciumchlorid*, *Bariumchlorid*, *Kupferchlorid* und *Kupfersulfat* pro 0,01° von 15—65° gemessen. Es stellte sich heraus, daß die Wärmeausdehnung keine stetige Funktion der Temp. ist. Es zeigten Unstetigkeitsstellen, sog. „abnorme Punkte“, bei denen die Volumvermehrung größer als gewöhnlich ist, die Lsgg. von  $CaBr_2$  im Temperaturintervall 17,9—64,0° bei 26,7 bis 26,8°, 30,6—30,7°, 33,2—33,3°, 40,9—41,0°, 44,7—44,8°, 50,9—51,0°, die Lsgg. von  $CaCl_2$  im Temperaturintervall 14,6—68,2° bei 18,7—18,8°, 25,5—25,6°, 29,7—29,8°, 36,7—36,9°, 41,3—41,4°, 47,5—47,6°, 49,4—49,5°, 58,3—58,4°, die Lsgg. von  $BaCl_2$  im Temperaturintervall 18,2—63,5° bei 31,4—31,5°, 37,3—37,4°, 46,3—46,4°, 50,9 bis 51,0°, die Lsgg. von  $CuCl_2$  im Temperaturintervall 14,2—66,7° bei 20,1—20,2° (?), 43,2—43,3°, 50,0—50,1°. Bei den  $CuSO_4$ -Lsgg. treten im Intervall 17,1—68,2° keine deutlich erkennbaren abnormen Punkte auf. Bei den  $CaCl_2$ -Lsgg. existieren außer

den festen abnormen Punkten noch variable an irgendeiner Stelle des Intervalles 46,9—47,6° u. 48,8—49,5°. Die Differenz der abnormen Volumzunahme u. der regelmäßigen beträgt für 1000 ccm Lsg. an allen abnormen Punkten der  $\text{CaBr}_2$ - und  $\text{CaCl}_2$ -Lsgg. ca. 0,003 ccm, bei den  $\text{BaCl}_2$ - u.  $\text{CaCl}_2$ -Lsgg. ca. 0,002 ccm. Die Konzentration übt auf die Lage der abnormen Punkte und die Größe der abnormen Volumänderung einen nur sehr geringen Einfluß aus. Selbst eine 60-fache Verdünnung bewirkt nur eine Verschiebung der abnormen Punkte um höchstens 0,2° nach steigenden Temp. hin. Die Erscheinungen werden schließlich unter gleichzeitiger Heranziehung sowohl der Dissoziations-, als auch der Solvattheorie erklärt. (Ztschr. f. physik. Ch. 79. 303—56. 26/3. 1912. [25/10. 1911.] Bonn. Physik. Inst. d. Univ.)

LEIMBACH.

Howard T. Barnes, *Der sogenannte thermoide Effekt und die Frage der Überhitzung eines Platin-Silberwiderstandes bei der Calorimetrie nach der Methode der konstanten Stroms.* Von GLAZEBROOK, BOUSFIELD u. SMITH sind Zweifel an der Genauigkeit früherer vom Vf. ausgeführter Messungen der spezifischen Wärme des Wassers geäußert worden (vgl. S. 4). Der Vf. zeigt, daß ein auf Überhitzung des von ihm benutzten Platin-Silberwiderstandes beruhender Versuchsfehler höchstens  $\frac{1}{10000}$  betragen kann, also außerhalb der Fehlergrenzen liegt. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 86. 330—32. 26/3. [8/2.\*] Montreal. Mc Gill Univ.)

BUGGE.

## Anorganische Chemie.

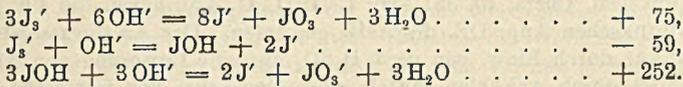
Robert Llewellyn Taylor und Clifford Bostock, *Untersuchungen über Chlorkalk.* Teil II. *Die Einwirkung verdünnter Säuren auf Chlorkalk.* (Teil I.: Journ. Chem. Soc. London 97. 2541; C. 1911. I. 533.) Bei der Dest. eines Gemisches von Chlorkalk u. 30 Tln. W. mit so viel  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$  oder  $\text{HNO}_3$ , daß das freie  $\text{Ca(OH)}_2$  neutralisiert ist, geht  $\text{HOCl}$  u. etwas  $\text{Cl}_2$  über; reicht die Menge der S. zur Zers. des Hypochlorits aus, so wird erheblich mehr  $\text{Cl}_2$  erhalten; eine weitere Steigerung der Säuremenge vermindert die Menge der  $\text{HOCl}$  sehr schnell, bis bald nur noch  $\text{Cl}_2$  entwickelt wird. Bei der Essigsäure u. Phosphorsäure, die sich untereinander sehr ähnlich verhalten, sinkt die Menge der  $\text{HOCl}$  nicht viel unter 50%, selbst wenn ein großer Säureüberschuß angewendet wird. Die Dest. mit Borsäure führt, fast unabhängig von der Säuremenge, zu nahezu reiner unterchloriger Säure, die so am besten dargestellt wird. Die Einw. der Kohlensäure hängt von der Temp. ab; bei gewöhnlicher Temp. erhält man nur  $\text{Cl}_2$ , bei steigender Temp. tritt  $\text{HOCl}$  auf, die beim Kp. rein erhalten wird, weil jetzt  $\text{CO}_2$  praktisch unl. ist, und die  $\text{HOCl}$  schnell entfernt wird, so daß es zu keiner Zers. des  $\text{CaCl}_2$  kommt. (Journ. Chem. Soc. London 101. 444—57. März. Manchester. Municipal School of Technologie.)

FRANZ.

Anton Skrabal, *Zur Kenntnis der unterhalogenigen Säuren und der Hypohalogenite.* VI. *Die Temperaturkoeffizienten der Jodlaugenreaktionen.* (Forts. von S. 472.) Der Berechnung der Wärmetönungen der Jodlaugenrkk. aus den Temperaturkoeffizienten der Zeitgesetze (l. c.) lag der Gedanke zugrunde, daß der numerische Wert der Temperaturkoeffizienten solcher Rkk., in deren Zeitgesetz die Wasserstoff-, bezw. Hydroxylionenkonzentration eintritt, davon abhängig sein muß, ob die Rk. in mineralsaurer Lsg., Alkalilaugen- oder Carbonat-Bicarbonatlsg. etc. verläuft. Ist einer der Temperaturkoeffizienten experimentell ermittelt worden, so lassen sich die anderen unter der Voraussetzung einer gehörig raschen Einstellungsgeschwindigkeit der Gleichgewichte  $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^-$  etc. aus den Wärmetönungen der letzteren Rkk. mit Hilfe der Isochorengleichung be-

rechnen. Diese Rechnung führt einerseits für die Temperaturkoeffizienten zu Werten, aus welchen sich die Wärmetönungen der Jodlaugenrkk. in Übereinstimmung mit den calorimetrisch festgestellten Beträgen ermitteln ließen, andererseits aber zu dem Resultat, daß die Temperaturkoeffizienten chemischer Rkk., die nach den bisherigen Erfahrungen untereinander nur wenig abweichen und keineswegs größeren Schwankungen unterliegen, bei einer und derselben Rk. und Temp. sogar der Größenordnung nach verschieden sein können.

Zur experimentellen Prüfung dieser Frage wurde die bisher in einer Carbonat-Bicarbonatlg. gemessene Rk.  $3J' + 6OH' = 8J' + JO_3' + 3H_2O$  in einer Kalilaugenlg. untersucht. Die experimentell ermittelten Temperaturkoeffizienten stimmten mit den berechneten gut überein. Aus den neuerlich festgestellten Temperaturkoeffizienten der Jodlaugenrkk. lassen sich folgende Wärmetönungen (in OSTWALDSchen Calorien) berechnen:



Der 1. Wert stimmt gut mit den von THOMSEN u. BERTHELOT calorimetrisch festgestellten Wärmetönungen überein. — Aus den Ergebnissen der Arbeit läßt sich schließen, daß den Temperaturkoeffizienten chemischer Rkk. theoretisch jeder beliebige endliche Wert zukommen kann. Praktisch wird der Veränderlichkeit der Temperaturkoeffizienten dadurch eine Grenze gesetzt, daß sowohl die Wärmetönungen chemischer Rkk. als auch die Exponenten, mit welchen die Konzentrationen in die Zeitgesetze eintreten, erfahrungsgemäß nach oben hin begrenzt sind. Daß Rkk. mit abnorm großen oder abnorm kleinen Temperaturkoeffizienten bisher nicht oder nur selten beobachtet wurden, ist wahrscheinlich dadurch zu erklären, daß derartige Rkk. in Lsgg. vor sich gehen, in welchen der Umsatz äußerst gering, oder der Verlauf unmeßbar rasch oder unmeßbar langsam ist. (Monatshefte f. Chemie 33. 99—121. 29/2. 1912. [30/11.\* 1911.] Wien. Lab. f. analyt. Chemie d. Techn. Hochschule.)  
HÖHN.

G. Bruni und M. Amadori, *Über die festen Lösungen des Jods in einigen cyclischen Kohlenwasserstoffen*. Übersicht über die Unterss. von BECKMANN über feste Lsgg. von Jod in Bzl., Bromoform, Diphenyl und Dibenzil geben n. Gefrierpunktserniedrigungen, also keine feste Lsg. Dagegen bildet *Hexahydrobenzol*, dessen hohe kryoskopische Konstante Vff. mit n. Substanzen (Naphthalin und Dibenzil) bestätigen, feste Lsgg. mit Jod. Dies zeigt sich in den abnorm niedrigen Gefrierpunktserniedrigungen. Die Lsgg. von Jod in Benzol wie auch in Hexahydrobenzol behalten ihre rosaviolette Farbe noch bei Abkühlung auf  $-80^\circ$  bei im Gegensatz zu denen in n. Lösungsmitteln, wie Äthylenbromid und Bromoform, die grau und undurchsichtig durch ausgeschiedene Jodkrystalle werden. Diese Farberscheinung ist ebenfalls ein Beweis für die Existenz einer festen Lsg. Die Löslichkeit des Jods in festem Hexahydrobenzol ist geringer als diejenige in festem Bzl.; der Teilungskoeffizient zwischen fester u. fl. Phase ist im ersten Falle 0,20, im zweiten 0,30. (Gazz. chim. ital. 42. I. 121—26. 11/3. 1912. [Juni 1911.] Padua. Univ.-Inst. f. allgem. Chem.)  
BYK.

B. J. Strutt, *Eine chemisch aktive Modifikation des Stickstoffs, die durch die elektrische Entladung erzeugt wird. III.* (II. vgl. STRUTT, FOWLER, S. 776.) Der Vf. untersuchte den Einfluß der Temp., sowie der D. des Gases in dem Entladungsröhr auf die Dauer der von aktivem Stickstoff hervorgerufenen Leuchterscheinung. Es zeigte sich, daß der aktive Stickstoff seine Energie um so schneller verausgabt,

d. h. um so rascher wieder in gewöhnlichen Stickstoff übergeht, je niedriger die Temp. ist. Diese Beschleunigung einer chemischen Umwandlung durch Abkühlen ist bemerkenswert. Wird das leuchtende Gas auf ein kleines Volumen komprimiert, so erlischt das Leuchten allmählich. Hieraus zieht der Vf. den Schluß, daß die Rk. bimolekular oder polymolekular verläuft. Vielleicht kann die Umwandlung des aktiven Stickstoffs in gewöhnlichen Stickstoff auf zweierlei Weise vor sich gehen: entweder durch eine von Luminescenz begleitete Volumänderung oder durch eine Oberflächenwrkg. der Gefäßwände ohne Luminescenz. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 86. 262—69. 26/3. [8/2.] South Kensington. Imp. Coll. of Science.)

BUGGE.

**Herman Schlundt und O. C. Schaefer**, *Die Dielektrizitätskonstante des flüssigen Arsenwasserstoffs*. In Fortsetzung ihrer Best. der DEE. des  $\text{NH}_3$ ,  $\text{PH}_3$  und  $\text{SbH}_3$  (Journ. of Physical. Chem. 15. 381—86; C. 1911. II. 420) haben die Vf. nun auch mit dem DRUDESCHEN App. DE. des  $\text{AsH}_3$  gemessen. Der Arsenwasserstoff wurde nach SAUNDERS durch Einw. von verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf eine Legierung von Na und As dargestellt und durch Abkühlen mittels eines Gemisches von fester  $\text{CO}_2$  u. Äther kondensiert. Bei  $15^\circ$  ergab sich die DE. des  $\text{AsH}_3$  zu 2,05, bei  $-70^\circ$  zu 2,66 und 2,83, so daß sie sich pro Grad um 0,4% ändert. Es ergibt sich für die fl. Hydride also folgende Tabelle:

Substanz:	DE. bei $-50^\circ$	bei $15^\circ$	Substanz:	DE. bei $-50^\circ$	bei $15^\circ$
$\text{NH}_3$ . . . .	22,7	15,9	$\text{AsH}_3$ . . . .	2,58	2,05
$\text{PH}_3$ . . . .	2,6	2,88	$\text{SbH}_3$ . . . .	2,58	1,81

(Journ. of Physical Chem. 16. 253—54. März. [Januar.] Chem. Inst. d. Univ. of Missouri.)

MEYER.

**Louis Hackspill**, *Über die Dampfspannung der Alkalimetalle zwischen  $250$  und  $400^\circ$* . Vf. hat diese Dampfspannungen unter Benutzung einer Versuchsanordnung ermittelt, welche der von DULONG u. PETIT bei der Best. der D. des Hg bei verschiedenen Temp. befolgten ähnlich ist. Die Resultate waren folgende:

Temp.	Cs	Rb	K	Na	Temp.	Cs	Rb	K	Na
$230^\circ$	0,2	—	—	—	$346^\circ$	—	3,67	—	—
$244^\circ$	0,29	—	—	—	$350^\circ$	6,72	—	—	0,08
$250^\circ$	—	0,06	—	—	$353^\circ$	—	4,25	—	—
$264^\circ$	—	—	0,1	—	$355^\circ$	—	—	—	0,12
$272^\circ$	0,99	—	—	—	$356^\circ$	—	4,57	—	—
$292^\circ$	—	0,98	—	—	$360^\circ$	—	—	2,13	—
$305^\circ$	—	1,46	—	—	$362^\circ$	—	—	2,22	—
$308^\circ$	2,58	—	—	—	$365^\circ$	9,01	5,51	—	—
$315^\circ$	3,18	—	0,86	—	$367^\circ$	—	6,14	—	—
$316^\circ$	—	—	0,75	—	$380^\circ$	—	—	3,04	—
$330^\circ$	4,27	2,66	—	—	$390^\circ$	—	—	—	0,21
$331^\circ$	—	—	1,15	—	$397^\circ$	15,88	—	—	0,26
$333^\circ$	4,45	2,95	—	—	$400^\circ$	—	—	4,61	—
$340^\circ$	—	3,29	1,35	—					

Diese Resultate werden auch graphisch wiedergegeben. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 877—80. [1/4.].)

DÜSTERBEHN.

**Albert Ernest Dunstan und Harold Langton**, *Die viscosimetrische Bestimmung von Umwandlungspunkten*. Aus der Änderung der Viscosität gesättigter wss.

Lsgg. mit der Temp. wurden folgende *Umwandlungspunkte* gefunden: *Astrakanit* 21,7°; *Natriumsulfat* 32,6°; *Natriumcarbonat*:  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 10\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$  32,5°,  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 7\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  35,4°; *Natriumbromid* 50,5°; *Bariumacetat*:  $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$  25,2°,  $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  42,2°. In einigen Fällen konnten Punkte der metastabilen Kurvenäste erhalten werden. Die Best. der D.D. der Lsgg. erfolgte in einem Meßgefäß, das unten durch einen Hahn verschlossen war, und das durch einen Glasschliff mit dem *Viscosimeter* verbunden werden konnte; nach dem Öffnen des Hahns wurde die Fl. in das *Viscosimeter* eingesaugt. (Journ. Chem. Soc. London 101. 418—23. März. East Ham Technical College. Physical Chem. Lab.) FRANZ.

P. V. Bevan, *Spektroskopische Beobachtungen: Lithium und Caesium*. (Vgl. Proc. Royal Soc. London. Serie A. 85. 54; C. 1911. I. 1789.) Der Vf. setzt frühere Messungen im *Absorptionsspektrum* der Dämpfe von *Lithium* und *Caesium* fort. Die vorliegende Arbeit enthält in zwei Tabellen die Wellenlängen, Oszillationsfrequenzen etc. der bisher bekannten und der vom Vf. neu gemessenen Linien (im Spektrum des Li z. B. wurden 13 neue Linien, zwischen  $\lambda$  2305,82 und  $\lambda$  2302,15, entdeckt). Die Serienlinien lassen sich, mit sehr wenigen Ausnahmen, auf die Formel von HICKS beziehen. — Die Unters. des Einflusses, den die Zunahme der D. des Dampfes auf die Breite der Linien ausübt, ergab in allen Fällen eine unsymmetrische Verbreiterung, die sich weiter nach der brechbaren Seite erstreckt als nach der anderen. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 86. 320—29. 26/3. [8/2.\*] Royal Holloway Coll.) BUGGE.

Ed. Chauvenet, *Über die Hydrate des Zirkonylchlorids*. In der Literatur sind Hydrate des  $\text{ZrOCl}_2$  mit 9, 8, 6,5, 6, 4,5 u. 3 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  beschrieben. Vf. hat diese Angaben nachgeprüft und auf thermochemischem Wege festgestellt, daß nur die Hydrate mit 8, 6, 3,5 und 2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  existieren. — Beim Eindampfen einer wss. Lsg. von  $\text{ZrCl}_4$  oder salzsauren Lsg. von  $\text{Zr}(\text{OH})_4$  in der Kälte oder Siedehitze scheiden sich Nadeln oder große Krystalle ab, die, an der Luft getrocknet, die Zus.  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  zeigen. Dieses Hydrat ist ll. in W., weniger in verd.  $\text{HCl}$ , fast unl. in konz.  $\text{HCl}$ ; es scheidet sich daher ab, wenn man eine gesättigte Lsg. von Zirkonylchlorid mit  $\text{HCl}$  versetzt. An trockner Luft gehen die Krystalle mit 8 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  in das Hydrat  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , im Vakuum bei 15° in das Hydrat  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$  über. Das letztere Hydrat bildet sich gleichfalls, wenn die Hydrate mit 8 oder 6 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  im Luftstrom auf 50° erhitzt werden. Wird eines der erwähnten Hydrate im  $\text{HCl}$ -Strom auf 100—150° erhitzt, so entsteht das Hydrat  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , während, wenn das Erhitzen im Luftstrom vorgenommen wird, 1 Mol.  $\text{ZrOCl}_2$  mit dem W. reagiert und 1 Mol.  $\text{ZrO}_3$  bildet, welches sich dann mit  $\text{ZrOCl}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  im Sinne der Gleichung:  $2\text{ZrOCl}_2 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O} = \text{ZrOCl}_2 \cdot \text{ZrO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2\text{HCl} + 5\text{H}_2\text{O}$  vereinigt. Oberhalb 150° verliert das Hydrat  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  einen Teil seines W., welches mit der Substanz reagiert u. eine neue Reihe von Oxychloriden bildet, ohne daß es gelingt, auf diese Weise das wasserfreie Oxychlorid  $\text{ZrOCl}_2$  darzustellen.

	I.	II.	III.	IV.
$\text{ZrOCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	+16 Cal.	—	—	—
$\text{ZrOCl}_2 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	+ 9 Cal.	7 Cal.	7 Cal.	4,66 Cal.
$\text{ZrOCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	+ 0,7 Cal.	15,3 Cal.	8,3 Cal.	3,32 Cal.
$\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	+ 3 Cal.	19 Cal.	3,7 Cal.	1,85 Cal.

In der obigen Tabelle bedeutet I. die Lösungswärme in W., II. die Bindungswärme von n Mol. W. durch  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , III. diejenige von n' Mol. W., IV. die-

jenige von 1 Mol. Wasser durch das vorhergehende Hydrat. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 821—23. [25/3.\*]) DÜSTERBEHN.

T. Baratt, *Über die Anzahl und die Reichweite der von der Emanation und dem aktiven Beschlag des Thoriums emittierten  $\alpha$ -Teilchen.* Die Unterss. des Vf. ergaben, daß die Reichweite der  $\alpha$ -Teilchen der *Thoriumemanation* 5 cm beträgt. *Thorium A* sendet  $\alpha$ -Teilchen von der Reichweite 5,4 cm aus; die  $\alpha$ -Teilchen aus *Thorium C<sub>1</sub>* haben einen Bereich von 4,8 cm, die von *Thorium C<sub>2</sub>* einen solchen von 8,6 cm. Die relative Zahl der  $\alpha$ -Teilchen, die von Thoriumemanation, Th A, Th C<sub>1</sub> u. Th C<sub>2</sub> emittiert werden, beträgt bezw. 100, 100, 35 u. 65. (Le Radium 9. 81—84. März. [10/3.] London. Univ. Lab. f. Phys.) BUGGE.

G. N. Antonow, *Die Zerfallsprodukte des Urans.* (Journ. de Chim. physique 10. 110—28. 25/3. 1912. [Juli 1911.] — C. 1911. II. 1581.) BUGGE.

Robert Whytlaw-Gray und Sir William Ramsay, *Das Atomgewicht des Radiums.* Die Vff. gingen von 330 mg wasserfreiem Radiumbariumbromid aus, das 70% RaBr<sub>2</sub> enthielt. Zur Ermittlung des *At.-Gew.* des Radiums diente eine Methode, die im wesentlichen in der Überführung von Radiumchlorid in Radiumbromid (durch Erhitzen im HBr-Strom) und darauffolgende Rückverwandlung des Bromids in das Chlorid (im HCl-Strom) bestand. Über Einzelheiten der Fraktionierung etc. lese man im Original nach. Als endgültiger Wert für das *At.-Gew.* des Radiums ergab sich die Zahl 226,36, die gut mit dem CURIESchen Wert (226,36), weniger gut mit dem von HÖNIGSCHMID (vgl. S. 1655) erhaltenen (225,95) übereinstimmt. Die schlechte Übereinstimmung des Wertes 226,36 mit der Annahme, daß nach Subtraktion des Gewichtes von 5  $\alpha$ -Teilchen das *At.-Gew.* des Bleis resultiert, macht eine Neubest. des letzteren Wertes wünschenswert; vielleicht ist auch Helium nicht das einzige gasförmige Abspaltungsprod. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 86. 270—90. 26/3. [8/2.\*].) BUGGE.

Camille Matignon, *Über das Gleichgewicht des Systems Cadmiumsulfat-Salzsäuregas.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 513; Ann. Chim. et. Phys. [8] 14. 5; C. 1905. I. 1065; 1908. II. 1079.) Die für die Rk.  $(n + 1) \text{CdSO}_4, \text{fest} + 2\text{HCl}_{\text{Gas}} = \text{H}_2\text{SO}_4, n\text{CdSO}_4, \text{fest} + \text{CdCl}_2, \text{fest}$  berechnete Wärme beträgt 22,9 cal. + einen komplementären Teil  $\varepsilon$ , welcher für die Verbindungswärme von fester Schwefelsäure mit Cadmiumsulfat einzusetzen ist, eine Wärmemenge, welche wegen der Unbeständigkeit des festen sauren schwefelsauren Salzes offenbar sehr klein ist. Da hier die entw. Wärme pro Molekül HCl-Gas 11,45 cal. +  $\frac{\varepsilon}{2}$ , also erheblich größer als 8,5 cal. ist, so ist nach den früheren Berechnungen das System reversibel, und der Dissoziationsdruck wird 760 mm bei einer Temp. erreichen, die in der Nähe von  $357^\circ + \frac{\varepsilon}{0,064}$ , absolute Temp. =  $84^\circ + \frac{\varepsilon}{0,064}$  liegt. Nimmt man für  $\varepsilon$  4 cal. an, was sicher höher ist als der tatsächliche Wert, so erhielte man als normale Dissoziationstemp. der sauren schwefelsauren Verb. 146°. Die wirkliche Zahl liegt also zwischen 84 u. 146°. — Alle diese Vorausberechnungen stehen mit den Tatsachen in Einklang: HCl-Gas wird von CdSO<sub>4</sub> in der Kälte absorbiert; im Vakuum findet HCl-Entw. statt; die Rk. ist also umkehrbar. Der gemessene Dissoziationsdruck der sauren schwefelsauren Verb. beträgt bei 65,6° 68,7 mm, bei 100° 386,6 mm und ist normal bei 121°, also einer Temp., welche zwischen 84 u. 146° liegt. Bei Annahme dieser Temp. nimmt  $\Sigma$  den Wert 2,3 cal. an. — CdSO<sub>4</sub> löst sich in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; beim Erkalten setzen sich seidenartige Nadeln von der Zus. CdSO<sub>4</sub>·2,5H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

ab. Die Bildungswärme dieses Salzes beträgt annähernd 4,7 cal., pro Molekül  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1,88 cal., eine Zahl, welche also ziemlich gut mit dem aus der Dissoziationskurve abgeleiteten Wert 2,3 cal. übereinstimmt.

Das System  $\text{CdSO}_4 \cdot \text{HCl}$ -Gas entspricht also den früher entwickelten Gesetzen durchaus. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 772—75. [18/3.\*]) BLOCH.

Werner Mecklenburg, *Zur Isomerie der Zinnsäuren. II. Mitteilung.* (Vgl. Ztschr. f. anorg. Ch. 64. 368; C. 1910. I. 415.) Bei Anwendung der neuen, speziell kolloidchemischen Untersuchungsmethoden erweisen sich feste Zinnsäuren, die man bisher als identisch angesehen hat, als durchaus verschieden; mit der gleichen Menge desselben Präparates und derselben S. lassen sich beliebig viele Lsgg. der gleichen absol. Konzentration gewinnen, deren Eigenschaften zwar qualitativ identisch, quantitativ aber sehr verschieden sind und sich Monate hindurch von Tag zu Tag ändern. Die bei qualitativen Verss. in der Regel nicht genauer definierten Bedingungen haben bei den Zinnsäuren einen großen Einfluß auf die Ergebnisse; im allgemeinen ist es möglich, durch manchmal sehr geringe Änderung der Versuchsbedingungen fast jeden in der Literatur beschriebenen Vers. umzukehren. Es wurden deshalb zunächst an individuellen Präparaten von bekannter Vorgeschichte die Eigenschaften festgestellt und ihre zeitlichen Änderungen messend verfolgt.

Darstellung von fünf Standardzinnsäuren in fester Form. Da die Zinnsäure ein irreversibles Kolloid ist, sind um so grobteiligere Präparate, d. h. um so deutlicher ausgesprochene  $\beta$ -Zinnsäuren zu erwarten, je höher unter sonst gleichen Bedingungen die Temp. bei der Darst. gehalten wird. — 75 g granuliertes Zinn wurden in 500 cem konz. Schwefelsäure der D. 1,84 gel., die Lsg. gekocht, bis sie nach Zusammenballung des abgeschiedenen Schwefels klar geworden war, filtriert und mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wieder auf 500 cem aufgefüllt. Die Lsg., die das Zinn vermutlich als Stannisulfat enthält, wurde dann langsam in 2500 cem auf 0–2° abgekühltes W. unter Rühren eingetropf, wobei zunächst Trübung, beim Stehen über Nacht wieder Klärung erfolgte; dann wurde in ca. 13 l W. gegossen. Nunmehr schied sich das Zinnoxidhydrat ab und wurde zunächst durch Dekantation mit je 8 l W. bis zur annähernd neutralen Rk. der Waschwässer gewaschen, dann wurde die Milch mit  $\frac{1}{6}$  Volumen Ä. versetzt, umgerührt, dadurch zur Koagulation gebracht, durch Leinwand filtriert und wochenlang weiter gewaschen, bis das Waschwasser keine Bariumsulfatreaktion mehr gab, und schließlich einige Tage an der Luft getrocknet. — Die anderen Zinnsäurepräparate wurden in derselben Weise dargestellt, nur wurde die Temp. des W., in das die schwefelsaure Stannisulfatlsg. tropfte, auf  $25 \pm 1^\circ$ , bzw.  $52 \pm 1^\circ$ ,  $74\text{--}77^\circ$  und etwas über  $100^\circ$  gehalten. Die bei 50, 75 und  $100^\circ$  gebildeten Zinnsäuren lösten sich in der was. schwefelsauren Lsg., in der sie erzeugt waren, nicht mehr auf, sondern setzten sich ab, und zwar das bei  $50^\circ$  erzeugte Präparat am schlechtesten, das bei  $100^\circ$  erhaltene am besten. Getrocknet stellen sämtliche 5 Präparate kleine Knollen dar; die der  $0^\circ$ -S. sind fast durchsichtig, die der  $100^\circ$ -S. stärkeartig und undurchsichtig, die der übrigen stufen sich entsprechend ab. Daß es sich nicht um wohldefinierte Hydrate handelt, ergibt sich aus der Zus:  $\text{SnO}_2 \cdot 4,86 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SnO}_2 \cdot 2,11 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SnO}_2 \cdot 1,7 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SnO}_2 \cdot 1,28 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SnO}_2 \cdot 0,90 \text{H}_2\text{O}$ .

Die Unterss. des Vf. führten im wesentlichen zu folgenden Resultaten: Die durch Umwandlung der 5 Zinnsäuren in Zinntetrachlorid gemessene Reaktionsfähigkeit gegen konz. HCl nimmt von der  $0^\circ$ -S. aus in der Normalreihenfolge ab. Ferner liefert die Aufnahme der Adsorptionsisothermen des Zinnphosphorsäurekomplexes für die 5 Zinnsäuren 5 verschiedene, aber in einem einfachen Zusammenhang stehende Kurven, aus denen sich ergibt, daß die unter gleichen Bedingungen

gemessene Aufnahmefähigkeit der 5 Präparate für Phosphorsäure in der Normalreihenfolge abnimmt. — Die Peptisierung der 50°-S. durch konz. HCl verläuft verhältnismäßig schwer; die 4 anderen Präparate sind leichter peptisierbar und verhalten sich in dieser Hinsicht annähernd gleich.

Die durch Peptisierung der 5 Zinnsäuren erhaltenen kolloidalen Lsgg. werden durch Natriumsulfat gefällt; die nähere Unters. dieser Sulfatfällung führte zur Aufdeckung folgender Gesetzmäßigkeiten: a) Bei den Lsgg. derselben festen Zinnsäure ist der als Maß für die Fällbarkeit durch Natriumsulfat dienende „Sulfatwert“ auch bei derselben individuellen Lsg. im allgemeinen nicht konstant, sondern steigt oder fällt im Laufe der Zeit; Ansteigen oder Konstanz des Sulfatwertes war nur nach kurzdauernder Peptisierung und bei stärker salzsauren Lsgg. zu beobachten. b) Bei den Lsgg. derselben festen Zinnsäure ist der Sulfatwert um so größer, je kleiner die Zinnsäurekonzentration, je höher die Salzsäurekonzentration ist, und je länger die Peptisierung gedauert hat, jedoch konvergieren Lsgg., die sich nur durch die Peptisierungsdauer unterscheiden, im Laufe von Wochen zu demselben Endsulfatwert. c) Die unter vergleichbaren Bedingungen bestimmten Sulfatwerte der 5 Standardpräparate nehmen in der Normalreihenfolge ab.

Die unter vergleichbaren Bedingungen bestimmte Fällbarkeit der Lsgg. der 5 Präparate durch konz. HCl und durch alkal. Reagenzien nimmt, soweit Unterschiede im Verhalten hervortreten, in der Normalreihenfolge ab. — Die Haltbarkeit der Lsgg. ist um so größer, je geringer die Zinnsäurekonzentrationen sind, u. je größer die Salzsäurekonzentration ist, jedoch wirkt ein größerer Überschub von HCl wieder fällend. — Das optische Verhalten der Lsgg. wurde ermittelt durch Best. des Durchsichtigkeitsgrades und durch Messung der Intensität des Tyndallkegels mit Hilfe eines vom Vf. in Gemeinschaft mit S. VALENTINER konstruierten „Tyndallometers“ (s. Original). Die optischen Messungen ergaben, daß von derselben festen Zinnsäure bei gleicher Salzsäure- und Zinnsäurekonzentration. Lsgg. von sehr verschiedenem Trübungsgrad erhalten werden können. Die Trübung kann unmittelbar nach Herst. der Lsg. zunehmen, abnehmen oder konstant bleiben. Die sogleich nach der Herst. gemessenen Trübungen gleichkonz. Lsgg. desselben festen Präparates sind um so größer, je kürzer die Peptisierungsdauer war. Die Lsgg. der schwer peptisierbaren 50°-S. sind durch relativ starke Trübungen gekennzeichnet; die unter vergleichbaren Bedingungen gemessenen Trübungen der Lsgg. der 4 anderen Zinnsäuren sind im allgemeinen um so größer, je höher die bei der Herst. der 5 Präparate innegehaltene Temp. gewesen ist. Ein Zusammenhang zwischen dem optischen Verhalten der Lsgg. und ihren sonstigen Eigenschaften, wie Fällbarkeit u. Haltbarkeit, besteht nicht. — Bei der Fällung gleichkonz. Lsgg. der 100°-S. durch Natriumsulfat übt etwa anwesende 0°-S. oder durch Hydrolyse wss. Zinnchloridlg. dargestellte  $\alpha$ -Zinnsäure eine Schutzwirkg. aus. — Lsgg. von Gemischen verschiedener Zinnsäuren verhalten sich anders als Lsgg. einheitlicher Präparate.

Die Beobachtungen des Vf. lassen sich dahin zusammenfassen, daß die Erscheinungen, die die Zinnsäurechemie bietet, die Wirkg. zweier nach den bisherigen Feststellungen voneinander im wesentlichen unabhängig variabler Ursachen sind. Die Ausfällung der kolloidalen Zinnsäure aus ihren Lsgg. erfolgt vermutlich durch Zusammenballung der Einzelteilchen zu größeren Teilchenkomplexen, in denen die Einzelteilchen ihre Individualität behalten; Vf. bezeichnet diese Einzelteilchen als „Primärteilchen“, ihre Aggregate als „Sekundärteilchen“. Da sich die 5 Säuren bei der Adsorption der Phosphorsäure qualitativ identisch verhalten, ihre Adsorptionsfähigkeit aber verschieden ist, so müssen sie sich durch ihre Oberfläche unterscheiden, d. h. ihre Korngröße muß mit der Darstellungstemp. zunehmen. Gestützt wird diese Auffassung durch den Umstand, daß die 5 SS. beim Trocknen

das W. um so besser festhalten, je höher ihre Herstellungstemp. war. — Daß die „makroskopische“ Korngröße der Sekundärteilchen mit der durch die Adsorption gemessenen Oberfläche der Primärteilchen nichts zu tun hat, ließ sich durch Best. des Raummaßes erbringen. Die 100°-S. war weitaus am lockersten, die 25°-S. am dichtesten, an sie schlossen sich im Sinne wachsender Lockerheit zunächst die 50°-S., dann die 0°- und 75°-S. an. Die Peptisierung der Zinnsäuren besteht nach der Theorie der Primär- und Sekundärteilchen in einer Aufspaltung der Sekundärteilchen zu den ihnen zugrunde liegenden Primärteilchen. Daß von einem u. demselben Präparat Lsgg. von sehr verschiedenem optischen Verhalten dargestellt werden können, ohne daß seine spezifischen Eigenschaften verloren gehen, erklärt sich dadurch, daß die Trübheit der Lsgg. durch die Größe der Sekundärteilchen bedingt ist, und deren Größe bei demselben Präparat sehr verschiedene Werte haben kann. Während das optische Verhalten der Lsgg. von der Größe der Sekundärteilchen abhängt, ist ihre Beständigkeit und Fällbarkeit, ebenso wie das Absorptionsvermögen der festen Präparate eine Funktion der Primärteilchen. (Ztschr. f. anorg. Ch. 74. 207—80. 27/2. 1912. [14/12. 1911.] Clausthal. Bergakademie.)

HÖHN.

**Robert Wintgen, Leitfähigkeit und Ionenkonzentration in Gemischen von Molybdänsäure mit organischen Säuren.** Die außerordentliche Steigerung der Leitfähigkeit in den Lösungsgemischen von *Molybdänsäure* mit organischen Oxysäuren (vgl. RIMBACH, NEITZERT, Ztschr. f. anorg. Ch. 52. 397; C. 1907. I. 938) ist am einfachsten dadurch zu erklären, daß die neuen, durch Komplexbildung entstandenen Körper stärkere SS. sind als ihre Komponenten, also eine größere Menge Wasserstoffionen in der Lsg. abspalten. Da indes noch die Möglichkeit bestand, daß die Leitfähigkeitszunahme durch eine größere Wanderungsgeschwindigkeit der im Gemisch sich bildenden komplexen Anionen verursacht wird, hat Vf. noch untersucht, inwieweit die katalysierende Einw. der betreffenden Einzelsäuren auf die Esterverseifung sich modifiziert, wenn bei der gleichen Rk. die betreffenden SS. im Gemisch angewandt werden. Es wurde also die Geschwindigkeit der Verseifung des Methylacetats bestimmt einmal unter Zusatz von Molybdänsäuredihydratlsg., bezw. einer der zu prüfenden SS., weiter bei Anwesenheit eines Gemisches der beiden Einzelsäurelsgg. in isohydrischen Konzentrationen. Die Zahlen in folgender Tabelle zeigen die prozentische Abweichung vom additiven Verhalten der Mischungen von Molybdänsäure mit Oxysäuren und den entsprechenden alkoholhydroxylfreien Säuren hinsichtlich der Verseifungsgeschwindigkeit  $\left(\frac{K \text{ gef.} - K \text{ ber.}}{K \text{ ber.}}\right) \cdot 10^2$ :

a) Essigsäure . . . . .	— 10	a) Tricarballylsäure . . . . .	— 8
b) Glykolsäure . . . . .	+ 150	b) Citronensäure . . . . .	+ 212
a) Propionsäure . . . . .	— 4	Oxalsäure . . . . .	— 7
b) Milchsäure . . . . .	+ 288	Chinasäure . . . . .	+ 310
a) Bernsteinsäure . . . . .	+ 2	Jodsäure . . . . .	— 9
b) Äpfelsäure . . . . .	+ 285	Phosphorsäure . . . . .	+ 20
c) Weinsäure . . . . .	+ 326	Arsensäure . . . . .	+ 54
a) Phenyllessigsäure . . . . .	— 9		
b) Mandelsäure . . . . .	+ 366		

Ein Vergleich dieser Werte mit den von RIMBACH und NEITZERT (l. c.) gemessenen entsprechenden Werten der Leitfähigkeit zeigt, daß in der Größenordnung dieser Abweichungen volle Übereinstimmung herrscht, bei den meisten sogar fast absolute Übereinstimmung. — Betrachtet man also die Geschwindigkeit der Esterverseifung als das Maß für die Konzentration des Wasserstoffions, d. h. für die Dissoziation der betreffenden SS., so stellt sich die große Erhöhung der Leitfähig-

keit bei der in Frage stehenden Komplexbildung nicht als die Folge einer größeren Wanderungsgeschwindigkeit des entstandenen komplexen Anions dar, sondern sie wird lediglich hervorgerufen durch die stärkere Acidität der beim Mischen gebildeten Molybdänsäurekomplexe. Besonders die aus hydroxylierten, organischen SS. hervorgehenden Komplexe sind ohne Ausnahme bedeutend stärkere SS. als ihre Komponenten. (Ztschr. f. anorg. Ch. 74. 281—90. 27/2. 1912. [10/12. 1911.] Bonn. Chem. Inst. d. Univ.)

HÖHN.

Franz Rother, *Über die Kathodenzerstäubung und die Wasserstoffabsorption des Iridiums*. Ir-Blech (0,03 mm dick) erhält durch sehr langes Zerstäuben als Kathode im Vakuum die Fähigkeit,  $H_2$  bei gewöhnlicher Temp. in etwa 800-fachem Betrage seines eigenen Volumens zu absorbieren. Die Struktur des Bleches schien sich dabei sehr verändert zu haben; denn es verlor zum großen Teile seine Sprödigkeit und hatte ein stumpfes, graues Aussehen erhalten. Bei einem Ir-Blech setzt sich  $H_2$  nur oberflächlich an der Kathode fest, was beim Zerstäuben in verd.  $H_2$  zu einer Erhöhung des Vakuums führt. Allmählich dringt dann der  $H_2$  in die Iridiumkathode ein. Die erstere Erscheinung konnte schon in  $H_2$ -Atmosphäre zu Explosionen Veranlassung geben, die durch Einleiten von  $N_2$  nach der Zerstäubung vermieden wurden. Es wurde eine besondere Vorrichtung angegeben, um trotz der zweiten genannten Erscheinung längere Zeit konstanten  $H_2$ -Druck während des Zerstäubens zu haben. Ir-Blech, das lange als Kathode gedient hatte, bildete im Gegensatz zu neuem Ir mit Hg ein Amalgam, das in Königswasser vollkommen l. war. Aus dem Amalgam konnte auf leichte Weise feines Iridiumschwarz gewonnen werden. Ein solches Ir-Kathodenblech hat ferner die Eigenschaft, Knallgas zur Explosion zu bringen. Durch längere Einw. von  $N_2$  wurden seine katalytischen Eigenschaften vermindert. (Ber. K. Sächs. Ges. Wiss., Math.-phys. Kl. 64. 5—12. 8/1. Leipzig. Physik. Inst. d. Univ.)

BYK.

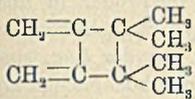
## Organische Chemie.

P. Pascal, *Thermische Analyse des Hexachloräthans und seiner binären Gemische*. Das Hexachloräthan,  $C_2Cl_6$ , zeigt beim Erkalten 2 Haltepunkte, einen etwas unscharfen bei ca.  $125^\circ$  und einen scharfen bei  $71,6^\circ$ . Der Körper kann also in drei verschiedenen festen Formen existieren, nämlich als Varietät  $\alpha$ , beständig oberhalb  $125^\circ$ , als Varietät  $\beta$ , existenzfähig zwischen  $125$  u.  $71,6^\circ$ , und als Varietät  $\gamma$ , beständig unterhalb  $71,6^\circ$ . Da der erste Haltepunkt sich stets auf  $3-4^\circ$  erstreckt, so versuchte Vf., die Lage dieses Punktes durch eine thermische Unters. von Gemischen des Hexachloräthans mit Naphthalin u. Phenanthren zu präzisieren, was auch gelang. Bei Gemischen, welche reich an Hexachloräthan sind, zeigt nämlich die feste Phase 2 Übergangspunkte, von denen der erste, besonders deutliche, die Gleichgewichtstemp. der Formen  $\alpha$  u.  $\beta$  auf  $125^\circ$  fixiert. — Die  $\gamma$ -Varietät besitzt die Eigenschaft, etwas KW-stoff aufzulösen, solange die Temp. über  $71,6^\circ$  bleibt, nämlich 9% Naphthalin u. 13% Phenanthren im Maximum. Gemische mit einem Mindestgehalt von 91, bzw. 87% Hexachloräthan werden also bei  $71,6^\circ$  vollständig fest sein, sich aber teilweise wieder verflüssigen, wenn die Temp. unter diesen Punkt sinkt.

Aus den thermischen Unterss. läßt sich die kryoskopische Konstante  $K$  der Formel  $\Delta = K \frac{p}{M}$  berechnen, und zwar zu 557, bzw. 563, im Mittel also zu 560. Die Formel von VAN'T HOFF ergibt dann als mol. Schmelzwärme des Hexachloräthans den Wert 1789 Cal., die Formel von DE FORCRAND als Verdampfungswärme

den Wert 12931 Cal. — Die Unters. des binären Gemisches von Hexachloräthan und Anthracen ergab endlich, daß das *Anthracen* in stark verd. Lsg. in Hexachloräthan das doppelte Mol.-Gew. 350 zeigt, also in *Paraanthracen* übergegangen ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 883—86. [1/4.\*]) DÜSTERBEHN.

**S. Lebedew, Polymerisation von Kohlenwasserstoffen mit zwei Doppelbindungen. Über die Polymerisation des unsymmetrischen Dimethylallens.** 4. Mitteilung. (Forts. von Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. 820; C. 1911. II. 1915.) Die Polymerisation des Dimethylallens wurde bei neuen Verss. so ausgeführt, daß eine weitere Polymerisierung des sich bildenden dritten Isomeren nicht vor sich geht. Die Er-

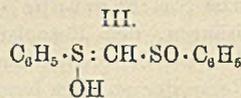
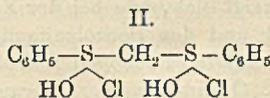
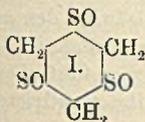


wärmung wurde bei 120—125° 3 Tage lang vorgenommen, worauf das noch nicht polymerisierte Dimethylallen abgetrieben und nochmals wie oben erwärmt wurde; auf diese Weise konnte die ganze Menge polymerisiert werden.

Das Rohprod., das im Dunkeln und auf Eis aufbewahrt worden war, wurde fraktioniert: *Dimethylen-1,2-tetramethyl-3,3,4,4-cyclobutan*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ ,  $\text{Kp.}_{65}$  66—67°,  $\text{D.}_{20}^4$  0,7927,  $n_{\text{D}}^{20}$  = 1,46063,  $n_{\text{C}}^{20}$  = 1,45701,  $n_{\text{F}}^{20}$  = 1,46988,  $n_{\text{a}}^{20}$  = 1,47807. — Durch Zers. des Ozonids konnte das *Anhydrid der Tetramethylbernsteinsäure* erhalten werden, F. 143—144°. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. 1735 bis 1739. 29/12. [Oktober] 1911. Petersburg. Lab. d. Univ.) FRÖHLICH.

**Lespieau, Über den Dimethyläther des Pentindiols-1,5 und seine Hydrierung.** (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 1761; C. 1910. II. 636.) Dargestellt wurde der Pentindiol-1,5-dimethyläther,  $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}:\text{C}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OCH}_3$ , aus dem Mg-Derivat des Butin-1-ol-4-methyläthers (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1161; C. 1907. II. 385) und Chlormethyläther; Fl.,  $\text{Kp.}_{700}$  176—177°,  $\text{D.}^{10}$  0,8935,  $n_{\text{D}}^{18}$  = 1,442, Mol.-Refr. 36,05, ber. 35,80. Fixiert leicht 2 Atome Brom unter B. von *Dibrom-2,3-pentindiol-1,5-dimethyläther*, Fl.,  $\text{Kp.}_{15}$  132—133°. Bei der Hydrierung des Pentindiolmethyläthers durch H in Ggw. von Platinschwarz entstehen 2 Prodd. in nahezu gleicher Menge, nämlich der *Dimethyläther des Pentamethylenglykols*,  $\text{Kp.}_{700}$  156—157°, und *Pentanolmethyläther*,  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OCH}_3$ ,  $\text{Kp.}_{760}$  99—100°. Im letzteren Falle wird ein Mol.  $\text{CH}_3\text{OH}$  abgespalten. Der erstere Körper entsteht auch aus Pentamethylenbromid und Na-Methylat, der letztere auch aus Butylmagnesiumbromid und Chlormethyläther. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 886—88. [1/4.\*].) DÜSTERBEHN.

**O. Hinsberg, Über die Sulfoxyd- und Sulfongruppe.** (Vgl. Journ. f. prakt. Ch. [2] 84. 169; C. 1911. II. 845.) Die Frage, ob die Sulfoxydgruppe  $\cdot\text{SO}\cdot$  ein Ionogen 2. Ordnung ist, suchte der Vf. mit Hilfe der Beobachtung zu lösen, daß die Wrkg. der Ionogene 2. Ordnung außerordentlich verstärkt wird, wenn zwei oder drei derselben mit einem zentralen C-Atom in Bindung treten. Die Prüfung an  $\beta$ -Disulfoxyden, *Trimethylentrisulfoxyd* (I.) und *Diphenylsulfoxydmethan*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{SOC}_6\text{H}_5$ , hat ergeben, daß die *Sulfoxydgruppe* unzweifelhaft ein *Ionogen 2. Ordnung* ist. Sie erteilt den in  $\beta$ -Stellung befindlichen H-Atomen seine Eigenschaften und reaktiviert sie. Denn obige Verbb. sind (schwache) SS., sie reagieren leicht mit Diazoverbb. und Aldehyden.



*Trimethylentrisulfoxyd*,  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3\text{S}_3$ ; aus Trimethylentrisulfid und Eg. mit 30% ig.

$H_2O_2$ ; farblose Nadelchen (aus h. W.); bräunt sich bei  $235^\circ$  und ist bei ungefähr  $270^\circ$  geschmolzen; verpufft bei raschem Erhitzen unter Ausstoßung von Dämpfen, die sich zu einem gelben Öl kondensieren; l. in h. W., nahezu unl. in A., Eg. und Bzl.; gibt mit  $HgCl_2$  farblose Fällung; gibt mit konz. KJ und Bisulfitlsg. Trimethylentrisulfid; l. sich in überschüssigen k.  $10\%$ ig. NaOH, nicht in Sodalsg.; mit Na in A. entsteht ein festes Mononatriumsalz,  $Na \cdot C_3H_5O_3S_3$ , sandiger Nd.; verpufft schon bei tieferer Temp. als Trimethylentrisulfon, bei  $120$  u.  $130^\circ$ , im Platintiegel bereits unter  $100^\circ$  und bei Zusatz eines Tropfens konz.  $H_2SO_4$  schon bei gewöhnlicher Temp. und explosionsartig. Die Verschiedenheit der Stabilität von Trimethylentrisulfoxyd und seinem Na-Salze scheint auf dem Übergang der Gruppe  $CH_2 \cdot SO$  in die Gruppierung  $CH : S \cdot OH$  zu beruhen. In h. NaOH oder in überschüssiger k. NaOH bei längerer Dauer löst sich das Sulfoxyd zunächst farblos, die Lsg. wird aber dann gelb und zuletzt rotgelb; HCl fällt aus der Lsg. einen gelb bis gelbbraun gefärbten, amorphen Nd., wahrscheinlich ein hochmolekulares Kondensationsprod. des Trimethylentrisulfoxyds; Trimethylentrisulfoxyd ist ll. in k., starker HCl zu einem Chlorhydrat; die Salzbildung beruht wahrscheinlich auf dem Übergang einer oder mehrer Sulfoxydgruppen in die Gruppierung  $Cl \cdot S \cdot OH$ ; nach zweitägigem Stehen geht die Lsg. in ein farbloses Öl über. Beim Kochen der frisch hergestellten Lsg. in HCl scheidet sich ein harzartiges, hochmolekulares Kondensationsprod. ab. — Mit Benzaldehyd, NaOH und A. bildet sich ein weißes, amorphes, infolge seiner Zersetzlichkeit nicht umkrystallisierbares Pulver, das zwischen  $155$  und  $165^\circ$  unter Aufschäumen schm.; beim Kochen mit NaOH zers. es sich in die Komponenten. — Das Benzalazotrimethylentrisulfoxyd bildet ein braunes Pulver, das sich in A. und Eg. mit roter, in konz.  $H_2SO_4$  mit blaugrüner Farbe löst. Die  $\beta$ -Naphthalinazoverb. bildet eine tiefbraune, undeutlich krystallinische Masse.

*Diphenylsulfoxydmethan*,  $C_{15}H_{12}O_2S_2$ ; aus Formaldehydphenylmercaptal in Eg. und  $30\%$ ig.  $H_2O_2$  unter  $0^\circ$ ; langgestreckte Prismen (aus A.); F.  $194^\circ$ ; zersetzt sich einige Grade höher unter Gasentw.; ll. in Eg. u. Chlf., wl. in W.; gibt mit konz.  $H_2SO_4$  eine gelbbraune bis schmutzig braungrüne Lsg.; wird von konzentrierter HJ wahrscheinlich unter Rückbildung des Formaldehydphenylmercaptals reduziert. Beim Erhitzen im offenen Rohr bilden sich Phenyldisulfid u. Ameisensäure. Geht beim Kochen mit Eg. in Phenyldisulfid über; ll. in k. konz. HCl; wird aus dieser Lsg. durch W. wieder ausgefällt; die Lsg. enthält wahrscheinlich ein leicht hydrolysierbares basisches Salz etwa von der Formel (II). Das Disulfoxyd ist gegen Alkalien sehr beständig; es l. sich sehr leicht in alkoh. KOH; das Salz leitet sich wahrscheinlich von der Aci-Form (III.) ab. Die Benzolazoverb. bildet ein ziegelrotes Pulver, welches sich in A. und Eg. mit roter Farbe löst. — Wird die Oxydation des *Formaldehydphenylmercaptals* mit  $H_2O_2$  ohne Kühlung vorgenommen, so bildet sich *Phenylsulfoxydphenylsulfonmethan*,  $C_{13}H_{10}O_3S_2 = C_6H_5SO_2 \cdot CH_2 \cdot SO \cdot C_6H_5$ ; farblose Prismen (aus Eg.); F.  $163^\circ$  unter Gasentw.; wl. in Chlf. u. A.; ll. in Eg., kaum l. in W.; gibt mit konz.  $H_2SO_4$  eine braunrote bis rote Färbung; oxydiert HJ in Eg.; ll. in schwach erwärmter NaOH, ist also stärker sauer als das entsprechende Disulfoxyd; dagegen sind basische Eigenschaften kaum mehr vorhanden; es ist unl. in konz. HCl. Auch die Reaktivität scheint abgenommen zu haben, es reagiert in alkal. Lsg. nicht mit Diazobenzolchlorid.

Die Sulfongruppe  $\cdot SO_2 \cdot$  zeigt sich, wie bei der Schwefelsäure, den organ. Sulfosäuren, dem Benzolsulfamid und den Benzolsulfamiden der primären Basen, so auch bei den  $\beta$ -Disulfonen als kräftiges Ionogen 2. Ordnung. Sie fällt aber aus der Reihe der anderen Ionogene 2. Ordnung insofern heraus, als ihr reaktivierender Einfluß auf H-Atome benachbarter Methylengruppen nur äußerst gering u. durchaus nicht der stark acidifizierenden Wrkg. entsprechend ist. Zur Erklärung für

diese Eigenart zieht der Vf. den schwierigen Übergang in die aci-Form  $\text{CH} : \text{S} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$  heran.

Aus den hier geäußerten Anschauungen muß gefolgert werden, daß die Salze der  $\beta$ -Disulfone echte Kohlenstoffsalze,  $\text{RSO}_2\text{CHMe} \cdot \text{SO}_2\text{R}$ , sind. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 85. 337—52. 30/3.)  
BLOCH.

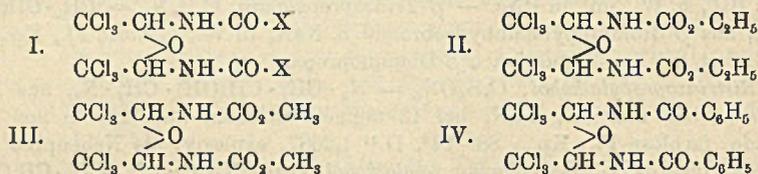
Martin Onslow Forster und John Charles Withers, *Die Triazogruppe*. Teil XX. *Azoimide der Propanreihe* (vgl. S. 140).  $\gamma$ -Triazopropylamin,  $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_4 = \text{N}_3 \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{NH}_2$ , aus 5,5 g  $\gamma$ -Brompropylaminhydrobromid u. 4 g  $\text{NaN}_3$  in 10 ccm W. bei 6—7-stdg. Erhitzen, farblose, basische Fl.,  $\text{Kp}_{16}$  56—57°, mit Dampf flüchtig, all. in W.;  $\text{SnCl}_2$  und  $\text{HCl}$  reduzieren zu  $\alpha, \gamma$ -Diaminopropan. —  $\gamma$ -Triazopropylcarbamid,  $\text{C}_4\text{H}_9\text{ON}_6 = \text{N}_3 \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ , aus  $\gamma$ -Triazopropylaminhydrochlorid und  $\text{K} \cdot \text{CNO}$  beim Eindunsten der konz. wss. Lsg., farblose Schuppen aus Bzl., F. 52°, ll. in W., A., wl. in Bzl., unl. in PAe. — *symm. Phenyl- $\gamma$ -triazopropylcarbamid*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{ON}_6 = \text{N}_3 \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , aus 1 g  $\gamma$ -Triazopropylamin und 1,2 g Phenylcarbimid in Bzl., Krystalle aus Bzl. + PAe., F. 60°, ll. in A., Ä., Aceton, wl. in Bzl., unl. in PAe. — *symm. Phenyl- $\gamma$ -triazopropylthiocarbamid*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{SN}_6 = \text{N}_3 \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , aus  $\gamma$ -Triazopropylamin u. Phenylthiocarbimid in Bzl., Krystalle aus Bzl. + PAe., F. 59°, ll. in A., Aceton, Eg., Chlf., wl. in Ä., Bzl., h. W., unl. in PAe. —  $\beta$ -Triazopropylamin,  $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_4 = \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{N}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$ , aus  $\beta$ -Brompropylaminhydrobromid u.  $\text{NaN}_3$  in W., farblose Fl.,  $\text{Kp}_{16}$  44 bis 46°, liefert bei der Reduktion  $\alpha, \beta$ -Diaminopropan.

$\alpha, \gamma$ -Bistriazopropylalkohol,  $\text{C}_3\text{H}_5\text{ON}_6 = \text{N}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}_3$ , aus 50 g  $\alpha, \gamma$ -Dichlorhydrin und 60 g  $\text{NaN}_3$  bei 12-tägigem Erhitzen im Dunkeln auf dem Dampfbade, farblose Fl.,  $\text{Kp}_{0,6}$  88—91°, D.<sup>21</sup> 1,2687, explosiv; als Nebenprod. der Darst. erhält man  $\alpha$ -Triazo- $\gamma$ -chlorisopropylalkohol,  $\text{C}_3\text{H}_6\text{ON}_3\text{Cl} = \text{N}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ , farbl. Fl.,  $\text{Kp}_{0,85}$  83°, D.<sup>21,5</sup> 1,3090. —  $\alpha, \gamma$ -Bistriazo- $\beta$ -chlorpropan,  $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_6\text{Cl} = \text{CHCl}(\text{CH}_2 \cdot \text{N}_3)_2$ , aus 14,2 g  $\alpha, \gamma$ -Bistriazoisopropylalkohol in 12,1 g Dimethylanilin u. 12,5 g Thionylchlorid, farblose Fl.,  $\text{Kp}_{0,6}$  63°, D.<sup>22</sup> 1,3037, wird am Licht gelb. —  $\alpha, \gamma$ -Bistriazopropylen,  $\text{N}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{N}_3$ , aus 40 g  $\alpha, \gamma$ -Bistriazo- $\beta$ -chlorpropan in 200 ccm A. bei 3-stdg. Schütteln mit 40 g  $\text{KOH}$  in 50 ccm W., gelbe Fl.,  $\text{Kp}_{2,8}$  78 bis 79°, mit Dampf flüchtig, höchst explosiv. —  $\alpha, \beta$ -Bistriazopropylalkohol,  $\text{C}_3\text{H}_6\text{ON}_6 = \text{N}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{N}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ , aus 70 g  $\alpha, \beta$ -Dibrompropylalkohol (aus Allylalkohol und  $\text{Br}$  in  $\text{CS}_2$ ,  $\text{Kp}_{0,5}$  96°) und 50 g  $\text{NaN}_3$  bei 13—20-tägigem Erhitzen, farblose Fl.,  $\text{Kp}_{0,7}$  91—93°, D.<sup>21</sup> 1,2609. —  $\alpha, \beta$ -Bistriazo- $\gamma$ -chlorpropan,  $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_6\text{Cl} = \text{N}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{N}_3) \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ , farbloses Öl,  $\text{Kp}_{0,6}$  62°, D.<sup>21</sup> 1,3322. (Journ. Chem. Soc. London 101. 489—96. März. London. South Kensington. Royal College of Science.) FRANZ.

Harold James Page, *Oxymethylphosphinsäure und einige Homologe*. Die Angaben FOSSEKS (Monatshefte f. Chemie 7. 20) über die B. von  $\alpha$ -Oxyalkylphosphinsäuren wurden bei einer Nachprüfung an der  $\alpha$ -Oxybenzylphosphinsäure,  $\text{C}_7\text{H}_6(\text{OH}) \cdot \text{PO}_3\text{H}_2$ , Krystalle aus Bzl. + Eg., F. 211°,  $\text{Cu} \cdot \text{C}_7\text{H}_5\text{O}_4\text{P}$ , in h. W. viel weniger l. als in k., und an der  $\alpha$ -Oxyisoamylphosphinsäure, Krystalle aus A. + Essigester, F. 188°, bestätigt. Neu dargestellt wurde Oxymethylphosphinsäure,  $\text{CH}_2\text{O}_4\text{P} = \text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{PO}_3\text{H}_2$ , aus 78 g Trioxymethylen u. 118 g  $\text{PCl}_3$ ; das unter Kühlung hergestellte Gemisch wird 1 Stde. auf dem Wasserbade erhitzt u. nach 24-stdg. Stehen in 4 l W. gegossen; rechtwinklige Prismen aus A. + Essigester, F. 85°, stärker hygroskopisch als  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , zweibasische S., beständig gegen sd. verd. SS. oder Alkalien, wird durch saures  $\text{KMnO}_4$  oxydiert, reduziert ammoniakal. Ag-Lsg. in der Hitze, aber nicht FEHLINGSche Lsg.; zerfällt beim Erhitzen in  $\text{CH}_2\text{O}$  und  $\text{H}_3\text{PO}_3$ ; verhindert die Fällung des Ammoniumphosphormolybdats.  $\text{Ba} \cdot \text{CH}_2\text{O}_4\text{P}$  scheidet

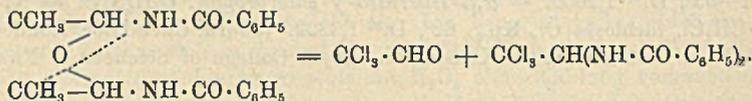
sich beim Erhitzen der wss. Lsg. in Tafeln aus.  $\text{Ag}_2 \cdot \text{CH}_3\text{O}_4\text{P}$ , amorpher Nd. Pyridinsalz,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \cdot \text{CH}_3\text{O}_4\text{P}$ , weiße Nadeln aus A., F. 105°, verliert leicht Pyridin. (Journ. Chem. Soc. London 101. 423—31. März. London. Univ. College. Inst. of Physiol. LUDWIG MOND Research Lab. for Biol. Chem.) FRANZ.

Franz Feist, *Die Kondensationsprodukte des Chlorals mit Säureamiden*. Aus den Kondensationsprodd. des Chlorals mit Säureamiden, bezw. Urethanen vom Typus  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH})\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{X}$  hat MOSCHELES (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 24. 1803) durch Behandlung mit äquivalenten Mengen NaOH und Essigsäureanhydrid oder Benzoylchlorid Anhydroverbb. hergestellt, welche angeblich 1 Mol. W. weniger als die Ausgangsprodd. enthalten. Es handelt sich um die Verbb.:  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$  (F. 143°),  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{H}$  (F. 193°),  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$  (F. 207°) u.  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  (Zersetzungspunkt 142°). Vf. hat nun festgestellt, daß Analyse und Formel des *Anhydrochloralurethans* von MOSCHELES falsch sind, und daß überhaupt die von MOSCHELES beschriebenen Verbb. sämtlich nicht die ihnen beigelegte Konstitution besitzen. Die Anhydrisierung der primären Kondensationsprodd. verläuft nämlich nicht unter Abspaltung eines Moleküls, sondern eines halben Moleküls W.; es entstehen nicht Verbb.  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH} : \text{N} : \text{CO} \cdot \text{X}$ , sondern solche vom Typus (I.). Diese Anhydride der primären Kondensationsprodd., die ihrerseits Alkoholcharakter tragen, sind demnach richtige Äther. Sie entstehen nicht aus den



primären Kondensationsprodd. nach der WILLIAMSONSchen Methode mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , sehr leicht dagegen mit NaOH und Acetanhydrid oder Benzoylchlorid in der Kälte aus der intermediär gebildeten Acetyl-, resp. Benzoylverb. des Alkohols.

Wie die gewöhnlichen Äther sind diese Anhydride neutrals, in W. unl., in Ä., A. u. anderen organ. Solvenzien l., gegen  $\text{KMnO}_4$  beständige Verbb.; im Vakuum sind sie größtenteils unzers. destillierbar. Eine Ausnahme macht das Anhydrochloralbenzamid, das beim Erhitzen über den F. Chloral und Chloraldibenzamid liefert:



Durch diese Umsetzung wird die Ätherformel bewiesen. Die analoge Umwandlung des Anhydrochloralurethans in Chloraldiurethan läßt sich durch Behandlung mit  $\text{PCl}_5$  erzielen. — Gegen SS. sind die Anhydroverbb. sehr beständig, gegen Alkali äußerst empfindlich, indem sie weit leichter als die gewöhnlichen Äther unter Sprengung der O-Brücke zu Alkoholen hydrolysiert werden. — Da die Anhydroverbb. zwei gleichartige as. C-Systeme enthalten, können sie in einer rac. und einer neutralen Mesoform existieren. Bisher wurde Isomerie nur beim Anhydrochloral-(äthyl)-urethan und beim Anhydrochloralbenzamid beobachtet.

Die Kondensation des *Chlorals* mit Urethanen oder Säureamiden kann auch ohne Anwendung von HCl als Kondensationsmittel durch Mischen u. Stehenlassen, event. durch Erwärmen auf dem Wasserbade bewirkt werden. — Aus dem *Chloralurethan*,  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH})\text{NH} \cdot \text{COO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  (F. 103°), erhält man durch Lösen in k. NaOH

und Behandeln mit Acetanhydrid das *Anhydrochloralurethan* (II.); existiert in zwei isomeren Formen vom F. 149—150°, bezw. 161—162°. Aus ersterer Form gewinnt man die letztere, wenn man mit ziemlich konz. HCl verreibt, einige Zeit stehen läßt, in Ä. aufnimmt und diesen verdunstet. Ist diese Umlagerung öfter vorgenommen worden, so läßt sich in demselben Arbeitsraum die bei 143° schm. Form überhaupt nicht mehr erhalten (Infektion). Die niedriger schm. Form entsteht glatt, wenn bei der Darst. jede Spur S. ausgeschlossen wird. Auch darf die Substanz nicht über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, sondern muß über CaCl<sub>2</sub> getrocknet, bezw. aufbewahrt werden; sie schm. dann, auch nach öfterem Umkrystallisieren aus reinem Ä. oder Essigester konstant bei 149—150°. Spuren von S. führen den Körper in das Isomere über, welches auch entsteht, wenn die Substanz längere Zeit neben dem hochschm. Isomeren liegt, oder wenn sie aus nicht säurefreiem Essigester umkrystallisiert wird. War der Essigester zuvor mit etwas NaOH geschüttelt worden, so wird beim Umlösen die Verb. vom F. 161—162° in die vom F. 149—150° übergeführt.

Das Anhydrochloralurethan sd. unter 25 mm Druck bei 178° unter geringer Zers.; das Destillat schm. roh bei ca. 135°, nach dem Umlösen aus Ä. bei 163°. Beim Erhitzen bis 260° sd. die Verb. vom F. 149—150° von 200° an lebhaft und bräunt sich; nach Umkrystallisieren ist der F. wieder 147—148°. — Die Anhydroverb. entfärbt weder Soda-KMnO<sub>4</sub>, noch reagiert sie mit Br in Eg. Sie ist unl. in HCl; in roter, rauchender HNO<sub>3</sub> löst sie sich unter Schäumen und Erwärmung. Kühlt man und fällt nach ½ Stde. mit W., so zeigt sich, daß keine Zers. eingetreten ist. — Durch Einw. von PCl<sub>5</sub> entsteht *Chloraldiurethan*, CCl<sub>3</sub>·CH(NH·COO·C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub> (Krystalle aus Ä.-Aceton; F. 172°). — *Chloralmethylurethan*, CCl<sub>3</sub>·CH<sub>2</sub>(OH)NH·CO<sub>2</sub>·CH<sub>3</sub>, durch Erwärmen von Chloral mit carbaminsaurem Methyl; Krystalle aus Essigester (durch PÄe.); F. 125°. — *Anhydrochloralmethylurethan* (III.), durch Einw. von Acetanhydrid auf Chloralmethylurethan in verd. NaOH; wollige, asbestartig verfilzte Nadelchen aus hochsd. Lg.; F. 173—174°. Wird beim Behandeln mit HCl kaum isomerisiert. Beim Erhitzen bis 200° zers. sich die Verb. zum Teil unter Abgabe von Chloral und B. eines kohligen Rückstandes. — Durch Behandeln der Verb. in Methylalkohol mit Na nach der Methode von DIELS erhält man den *Methyläther des Chloralmethylurethans*, CCl<sub>3</sub>·CH(OCH<sub>3</sub>)NH·CO<sub>2</sub>·CH<sub>3</sub>; große, glänzende, rechteckige Krystallplatten mit Zwillingsstreifung aus PÄe.; F. 67°.

*Chloralisoamylurethan*, CCl<sub>3</sub>·CH(OH)NH·CO<sub>2</sub>·C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, aus Isoamylurethan und Chloral durch ½-stdg. Erwärmen; F. (aus Lg. umgelöst) 105—106°. — Liefert, mit NaOH und Acetanhydrid behandelt, *Anhydrochloralisoamylurethan*, O[CH(CCl<sub>3</sub>)NH·CO<sub>2</sub>·C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>]<sub>2</sub>; Nadeln aus PÄe.; F. 81°; Isomere waren nicht zu erhalten. — *Menthonatrium*, aus den Komponenten im H<sub>2</sub>-Strom bei 170—260°. — Liefert beim Behandeln mit Phosgen, dann mit NH<sub>3</sub> *Menthylurethan*; Krystalle aus A.; F. 165°; unl. in PÄe. — Erwärmt man mit Chloral 2 Stdn. auf dem Wasserbad, so bildet sich *Chloralmenthylurethan*, CCl<sub>3</sub>·CH(OH)NH·CO<sub>2</sub>·C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>, Krystalle aus Bzl., dann aus Aceton durch W.; F. 147—148°. Aus den Benzolmutterlaugen erhält man ein leichter l., isomeres Chloralmenthylurethan, das nach fraktionierter Reinigung aus Chlf. bei 124—125° schm. Beide Verbb. spalten sich bei der Vakuumdest. in die Komponenten; die Isomeren ließen sich nicht ineinander überführen. Anhydroverbb. konnten bis jetzt nicht gewonnen werden.

Chloral und Formamid (NISSEN). *Chloralformamid*, CCl<sub>3</sub>·CH(OH)NH·CO·H, quantitativ durch längeres Stehenlassen der Komponenten; F. 118°. Liefert mit NaOH und Acetanhydrid *Anhydrochloralformamid*; Krystalle aus Bzl. oder Essigester; F. 194,5—195°. Nach der Methode von DIELS gewinnt man hieraus den *Methyläther des Chloralformamids*, CCl<sub>3</sub>·CH(OCH<sub>3</sub>)NH·COH, glitzernde Prismen aus Chlf.; F. 139°; ll. in Chlf., Aceton; wl. in PÄe. In geringer Ausbeute entsteht der Äther aus Chloralformamid u. Dimethylsulfat. — *Chloralacetamid* (F. 158—159°)

liefert in alkal. Lsg. mit Acetanhydrid nur ein *Anhydrochloralacetamid*; Nüdelchen, aus Bzl., dann aus Essigester gereinigt; F. 212–213° (MOSCHELES: 207°); sublimiert bei 120° in Nüdelchen. Bei 230° zerfällt die Verb.; Geruch nach Chloral u. Essigsäure. — *Chloralacetamidmethyläther*,  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{OCH}_3)\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ , durch Erwärmen von Chloralacetamid in Methylalkohol mit Dimethylsulfat; Krystalle aus Lg.; F. 120°. — *Chloralbenzamid*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{NCl}_3$ , aus den Komponenten; F. 150°. Bei der Anhydrierung erhält man, je nach dem angewandten Verf., verschiedene Prodd. Das *Anhydroprodukt*  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  von MOSCHELES (Zersetzungspunkt 142°) ist sicher ein Gemisch. Tatsächlich bilden sich zwei isomere *Anhydrochloralbenzamide* (IV.). Stabile Form, F. 199–200°. Labile Form, F. 137–138°. Die labile Form läßt sich schwieriger, als dies bei der entsprechenden Modifikation des Anhydrochloralurethans möglich ist, in die hochschm. überführen. Einmal gelang es glatt, durch Verreiben mit verd. HCl u. Aufnehmen in Ä. den F. von 142 auf 197° zu bringen. Das Prod. vom F. 138° ließ sich nur allmählich und nicht total umlagern. — Wurde bei der Anhydrierung mit NaOH und Acetanhydrid aus A. umkrystallisiert, so ergab sich neben der hochschm. Anhydroverb. der *Äthyläther des Chloralbenzamids*,  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , der auch nach DIELS' Methode aus der Anhydroverb. erhalten wird; F. 144–145°; unl. in verd. Alkali; siedet bei 15 mm bei ca. 210° fast unzers. — Als bei der Darst. der Anhydroverb. (mit NaOH und Acetanhydrid) kein A. verwendet wurde, entstand nebenbei die *Acetylverb. des Chloralbenzamids*,  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ ; glitzernde Kryställchen aus Lg.; F. 151°; Kp.<sub>25</sub> 163–165°; ll. in Ä., Aceton. — Bei Ausführung der Anhydrierung mit NaOH und Benzoylchlorid (nach MOSCHELES) unter Ausschluß von A. erhielt man ein Gemenge, welches neben dem Anhydrochloralbenzamid vom F. 138° und einem bei 118–120° schm. Körper, *Benzoylchloralbenzamid*,  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4$ , enthält; atlasglänzende, verfilzte Nadeln aus Schwefelkohlenstoff; F. 168°. — Das bei 138° schm. Anhydrochloralbenzamid destilliert im Vakuum von 40 mm nicht über, sondern zers. sich unter lebhaftem Aufschäumen (Abspaltung von Chloral). Aus dem Rückstand läßt sich *Chloraldibenzamid*,  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$ , isolieren. Diese Umwandlung erfolgt auch schon bei 105°; auch beim Erhitzen der hochschm. Anhydroverb. über den F. entsteht die Verb. Sie bildet weiße, verfilzte Nadeln aus A. oder Aceton; F. 272°. — *Chloralbenzamidmethyläther*,  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH} \cdot (\text{O} \cdot \text{CH}_3)\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , aus der Anhydroverb. mit Natrium in Methylalkohol bei 50°; aus Chloralbenzamid mit Dimethylsulfat u. NaOH; feine Nadeln aus Lg.; F. 105–106°; Kp.<sub>25</sub> ca. 200°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 945–62. 20/4. [28/3.] Kiel. Chem. Inst. d. Univ.) Jost.

**K. Hopfgartner**, *Die elektrische Leitfähigkeit von Lösungen der Alkaliacetate in Essigsäure*. (Vgl. Monatshefte f. Chemie 32. 523; C. 1911. II. 1018.) Es wurde die spezifische und die äquivalente Leitfähigkeit der Lsgg. von Kalium-, Natrium- und Lithiumacetat in Essigsäure bei 18, 25, 30 und 40° bestimmt, und zwar bei dem ersten Salz in einem Konzentrationsbereich von  $v = 512$  bis  $v = 0,495$ , beim zweiten zwischen  $v = 687$  bis  $v = 0,749$  und beim dritten im Bereich von  $v = 486$  bis  $v = 0,574$ . — Die verwendete Essigsäure war zunächst mit  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrocknet, abdestilliert und dann noch durch Ausfrieren gereinigt worden; ihre Eigenleitfähigkeit wurde immer von den für die Lsgg. gefundenen Zahlen abgezogen. Die tabellarisch zusammengestellten Resultate zeigen, daß die Leitfähigkeit der Alkaliacetate, die in wss. Lsg. mit steigender Konzentration ziemlich gleichmäßig wächst, bei Lsgg. in Essigsäure erst langsam, bei mäßigen Konzentrationen dann sehr rasch und bei den höchsten (beim Kaliumacetat untersucht) Konzentrationen wieder langsamer zunimmt. Einen ähnlichen Verlauf nimmt nach KONOWALOW die Leitfähigkeit von Anilin und Dimethylanilin in Essigsäure.

Das durchweg sehr kleine Äquivalentleitvermögen der Alkaliacetate in Essigsäure zeigt in allen Fällen ein deutliches Minimum und ein ausgesprochenes Maximum. Das erstere tritt bei Kalium- und Lithiumacetat bei  $\frac{1}{80}$ -n. Lsgg. auf, das letztere findet sich bei Lsgg., die etwas mehr als n. Konzentration an Alkaliacetat haben. Auch hierfür bieten die Acetate der von KONOWALOW untersuchten schwachen Basen ein genaues Analogon. Außerdem stehen die bei den Alkaliacetaten gefundenen Zahlenwerte den bei Anilin- und Dimethylanilinacetat bestimmt in ihrer Größe sehr nahe. Acetate schwacher u. starker einwertiger Basen verhalten sich also hinsichtlich ihrer Leitfähigkeit in Essigsäure ganz gleich. Daraus geht hervor, daß bei Essigsäure als Lösungsmittel die einfache Annahme, die Salze seien in der Form  $Me \cdot C_2H_3O_2$  gelöst, nicht zutrifft. — Der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit zeigt bei den Alkaliacetaten in Essigsäure ein Minimum in der Nähe jener Konzentrationen, bei welchen die äquivalente Leitfähigkeit selbst ihr Maximum hat. (Monatshefte f. Chemie 33. 123—39. 29/2. 1912. [7/12.\* 1911.] Innsbruck. Chem. Lab. d. Univ.) HÖHN.

S. Tanatar, Über die Umwandlung der Maleinsäure in Fumarsäure. Beim Kochen einer Lsg. von Maleinsäure in Ggw. von Schwefelblume, sowie beim Einleiten von  $H_2S$  in Ggw. von  $FeCl_3$  findet keine Umwandlung in Fumarsäure statt. Sie findet jedoch sofort statt, wenn zu einer Lsg. von 0,02 Mol. Maleinsäure in 15 ccm W. in der Kälte eine 50%ig. Lsg. von 0,02 Mol.  $H_2SO_4$  und darauf langsam 0,02 Mol. Natriumthiosulfat in 10—15 ccm W. gelöst, zugegeben wird; Schwefel scheidet sich wenig ab, dagegen  $SO_2$ , und es kristallisiert Fumarsäure aus. Es wurden Umwandlungen unter abgeänderten Bedingungen beobachtet, sowie beim Erhitzen in Ggw. von Kaliumpolysulfid, was auf eventuelle Beimischung von Thiosulfat zurückzuführen ist. Vf. meint, daß die Thioschwefelsäure mit Maleinsäure eine Verb. eingeht, welche eine Umwandlungsrk. der übrigen Maleinsäure in Fumarsäure induziert. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. 1742—46. 29/12. [27/10.] 1911. Odessa. Univ.) FRÖHLICH.

Thomas Stewart Patterson und Alfred Davidson, Die Methyl-, Äthyl- und Isobutylester der Ditrichloracetylweinsäure und die Existenz von Minima in ihren Temperatur-Rotationskurven. (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 73. 185; C. 98. I. 977.) Ditrichloracetylweinsäuremethylester,  $C_{10}H_8O_8Cl_6$ , aus 10 g Weinsäuremethylester in 100 g Chlf. und 40 g Trichloracetylchlorid in Ggw. von 18 g Pyridin bei 0°, Krystalle aus Chlf., F. 143°, Kp.<sub>3</sub> 220°, wl. in A., Ä., zl. in Chlf., Bzl., Nitrobenzol,  $[\alpha]_D^{17} = -5,04^\circ$  (c = 4 in Bzl.);  $[\alpha]_D^{14} = -3,41^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{20,2} = -0,03^\circ$  (p = 4,9 in Nitrobenzol). — Monotrighloracetylweinsäuremethylester, aus 66 g Weinsäuremethylester in 200 ccm Chlf. und 50 g Trichloracetylchlorid, in 1 Vol. Chlf. gel., bei 10-stünd. Kochen, Krystalle aus Xylol, F. 81°, Kp.<sub>15</sub> 163—190°,  $[\alpha]_D^{17} = +8,00^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{48,7} = +7,10^\circ$  (p = 4,75 in Nitrobenzol). — Weinsäuremethylester,  $[\alpha]_D^{14} = +20,3^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{41} = +19,6^\circ$  (p = 4,94 in Nitrobenzol). Die Einführung des ersten und zweiten Trichloracetyls bewirkt bei 20° annähernd gleiche Abnahme von  $[\alpha]_D$ ; für  $[M]_D$  ist der Einfluß des zweiten wesentlich größer. — Ditrighloracetylweinsäureäthylester, aus 40 g Weinsäureäthylester und 100 g Trichloracetylchlorid bei 24-stünd. Kochen, Kp.<sub>12-14</sub> 228—232°, D.<sup>20</sup> 1,4714, D.<sup>53</sup> 1,4315, D.<sup>191</sup> 1,3355,  $[\alpha]_D^{20} = +13,49$ ,  $[\alpha]_D^{59} = +13,23^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{131} = +14,10^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{12,5} = +6,92^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{15,4} = +6,87^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{74,2} = +7,93^\circ$  (p = 4,989 in Nitrobenzol). — Ditrighloracetylweinsäureisobutylester,  $C_{16}H_{20}O_8Cl_6$ , aus 30 g Weinsäureisobutylester und 100 g Trichloracetylchlorid bei 30-stünd. Kochen, Kp.<sub>4</sub> 208°, D.<sup>18,2</sup> 1,3589, D.<sup>104,5</sup> 1,2680, D.<sup>157</sup> 1,2140,  $[\alpha]_D^{18,2} = +16,7^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{104,5} = +15,88^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{157} = +16,12^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{13,6} = +9,41^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{91,9} = +11,55^\circ$  (p = 5,024 in Nitrobenzol). Die Temperatur-Rotationskurven zeigen also

ein Minimum (vgl. Journ. Chem. Soc. London **93**. 1846; **C. 1909**. I. 156); Nitrobenzol vermindert die Drehung u. verschiebt das Minimum auf eine tiefere Temp. (Journ. Chem. Soc. London **101**. 374—82. März. Glasg. Univ. Organ. Chem. Department.) FRANZ.

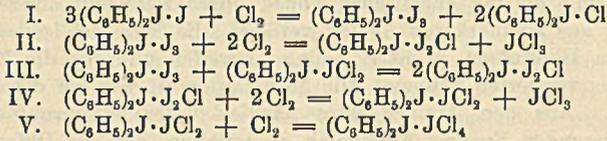
Emil Fischer und Kart Heß, *Verbindungen einiger Zuckerderivate mit Methylmagnesiumjodid*. Acetobromglucose gibt, in äth. Lsg. in eine Lsg. von Methylmagnesiumjodid gegossen, sofort ein Additionsprodukt, einen farblosen, amorphen, unl. Nd. von der Zus.  $C_{16}H_{25}O_6BrJ_2Mg_2 = C_{14}H_{19}O_6Br + 2MgCH_3J$ ; beim Erhitzen zers. er sich; auch durch W. wird er sofort zers. unter Rückbildung von Acetobromglucose; auch Alkohole wirken energisch darauf ein, und bei Anwendung von Methylalkohol gelingt es, aus den Reaktionsprodd. in kleiner Menge  $\beta$ -Methylglucosid zu isolieren. — In gleicher Weise addieren Pentaacetylglucose, Tetraacetylglucose u. Tetraacetylmethylglucosid zwei Moleküle Methylmagnesiumjodid. — Verb.  $C_{18}H_{28}O_{11}J_2Mg_2$ ; aus  $\beta$ -Pentaacetylglucose u. Chlf. in äth.  $CH_3MgJ$ ; farbloser Nd. — Verb.  $C_{16}H_{26}O_{10}J_2Mg_2$ ; aus Tetraacetylglucose. — Zur Darst. der Tetraacetylglucose wird die Acetobromglucose besser in Acetonlsg. als in äth. Lsg. durch Silbercarbonat zerlegt; man krystallisiert sie aus Malonsäurediäthylester um; F. 119° (korr.). — Verb.  $C_{17}H_{28}O_{10}J_2Mg_2$ ; aus Tetraacetyl- $\alpha$ -methylglucosid in Ä. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**. 912—15. 20/4. [19/3.] Chem. Inst. Univ. Berlin.) BLOCH.

S. Nametkin, *Über die Einwirkung von Salpetersäure auf Pentamethylen und Methylpentamethylen*. (Vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **42**. 691; **C. 1910**. II. 1377.) Statt Salpetersäure verwandte Vf. Aluminiumnitrat. 10 g Pentamethylen u. 24 g Aluminiumnitrat werden im Einschmelzrohr 6 Stdn. lang auf 110—115° erwärmt; das überschüssige Pentamethylen wird mittels Dephlegmators abdestilliert, der Rest mit starker Kalilauge behandelt und mit  $CO_2$  die Nitroverb. aus der Lsg. gefällt: Nitropentamethylen,  $C_5H_9NO_2$ , Kp.<sub>40</sub> 90—91°, D.<sup>23</sup><sub>4</sub> 1,0776,  $n_{23} = 1,4518$ ; farblose Fl., gibt bei der Oxydation mit  $HNO_3$  Glutarsäure, F. 91—94°. — Methylcyclopentan, Kp. 72—74°, D.<sup>18</sup><sub>4</sub> 0,7502,  $n_{18} = 1,4099$ . — Methylcyclopentan wurde nach MARKOWNIKOW nitriert: 1. 1,1-Nitromethylcyclopentan,  $C_6H_{11}NO_2$ , Kp.<sub>40</sub> 91°, D.<sup>23</sup><sub>4</sub> 1,0435,  $n_{23} = 1,4480$ ; farblose Fl. von campherartigem Geruch; wird durch Salpetersäure sehr schwer angegriffen und gibt Bernsteinsäure und Oxalsäure; 2. 1,2-Nitromethylcyclopentan,  $C_6H_{11}NO_2$ , Kp.<sub>40</sub> 98—99°, D.<sup>22</sup><sub>4</sub> 1,0381,  $n_{22} = 1,4488$ ; farblose Fl.; sein Pseudonitrol ist flüssig und leicht zersetzlich. — Gibt bei der Behandlung seiner alkal. Lsg. mit Essigsäure 1,2-Methylcyclopentanon, Kp. 139—142°; ll. in W.; Semicarbazon, F. 171°,  $C_7H_{13}N_3O$ . — Aus der wss. Mutterlauge von der Einw. der  $HNO_3$  auf Methylcyclopentan konnten isoliert werden Bernsteinsäure und  $\alpha$ -Methylglutarsäure(?). (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **43**. 1603—11. 29/12. 1911. Moskau. Org. Lab. d. Frauenkurse.) FRÖHLICH.

S. Nametkin, *Notiz über die Darstellung des Methylcyclopentans*. Bei der Darst. des Methylcyclopentans aus Cyclopentanon über den Alkohol, das Jodid u. die Magnesiumverb. des letzteren mit Trioxymethylen, Cyclopentylcarbinol, Jodid und Reduktion desselben entstand ein Nebenprod. vom Kp. 79—83°, D.<sup>21</sup><sub>4</sub> 0,7603, das für Hexamethylen,  $C_6H_{12}$ , anzusprechen ist; bei der Oxydation desselben mit  $HNO_3$  entstand Adipinsäure, F. 150—151°. Die Entstehung des Hexamethylens ist auf Isomerisation eines Teiles des Cyclopentylcarbinols in Hexamethylenderivate bei der Behandlung mit HJ zurückzuführen. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **43**. 1611—13. 29/12. 1911. Moskau. Org. Lab. d. Frauenkurse.) FRÖHLICH.

Martin Onslow Forster und Johannes Heinrich Schaeppi, *Perhalogenide des Diphenyljodiniumjodids*. Bei der Einw. von Chlor auf eine Suspension von

Diphenyljodiniumjodid in Chlf. entstehen zuerst das Jodiddijodid u. das Chlorid (I.), von denen das erstere in das Jodidjodochlorid weiter verwandelt (II.) wird, das auch nach III. entsteht; hieraus erhält man das Jodididichlorid (IV.) und -tetrachlorid (V.). Das nach I. entstehende Chlorid konnte nicht isoliert werden; wahrscheinlich vereinigt es sich mit  $\text{JCl}_3$  (II.) zum Tetrachlorid. Da Diphenyljodiniumchlorid nicht mit Chlor reagiert, scheint die Annahme richtig zu sein, daß das ionisierbare Jod der Träger dieser Rkk. ist.



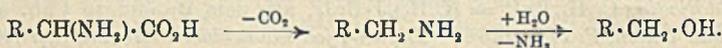
Experimentelles. *Diphenyljodiniumjodid-tetrachlorid*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{Cl}_4\text{J}_2 = (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{J}\cdot\text{JCl}_4$ , aus Diphenyljodiniumjodid, in Chlf. suspendiert, beim Einleiten von trockenem Cl bis zur Gelbfärbung, gelbe Nadeln aus Chlf., F. 118—120°; entsteht auch aus 2 g Jodiniumchlorid in 10 cem trockenem Chlf. bei Zusatz einer mit Cl gesättigten Lsg. von 0,7 g J in 50 cem Chlf.; aus der Lsg. in Aceton scheidet sich das Chlorid ab; wird durch sd. W. in Chlorid verwandelt. — *Diphenyljodiniumjodididichlorid*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{J}_2 = (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{J}\cdot\text{JCl}_2$ , aus dem Tetrachlorid beim Erwärmen mit W., gelbe Krystalle aus W., F. 136—137°; wird durch sd. W. zum Chlorid zers.; KJ erzeugt das Jodiddijodid (VICTOR MEYER, HARTMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 1592). — *Diphenyljodiniumjodidjodochlorid*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{ClJ}_3 = (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{J}\cdot\text{J}_2\text{Cl}$ , aus dem Jodid, in Chlf. suspendiert, beim Einleiten von Cl bis zum Verschwinden der Jodiddijodidkrystalle, dunkelbraune Krystalle aus A., F. 134—135°; entsteht auch beim Erwärmen des Gemisches von Jodiddijodid u. -dichlorid mit A. — *Diphenyljodiniumjodididibromid*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{Br}_2\text{J}_2 = (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{J}\cdot\text{JBr}_2$ , aus 4 g Jodid u. 3,2 g Brom in Chlf., orange Tafeln aus A., F. 143°; aus der Lsg. in Aceton scheidet sich Jodiniumbromid, farblose Krystalle, F. 210° (Zers.), ab. — *Diphenyljodiniumjodidjodobromid*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{BrJ}_3 = (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{J}\cdot\text{J}_2\text{Br}$ , Zwischenprod. vom Jodididibromid, braune Nadeln aus A., F. 121—122°. — *Diphenyljodiniumchloridjodid*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{ClJ}_2 = (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{J}\cdot\text{ClJ}$ , aus dem Chlorid in Chlf. und Jod, braune Tafeln, F. 145—146°. — *Diphenyljodiniumbromididijodid*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{BrJ}_3 = (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{J}\cdot\text{BrJ}_2$ , aus dem Bromid in Chlf. u. Jod, dunkelbraune Tafeln, F. 145—146°. — *Diphenyljodiniumchlorididibromid*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{ClBr}_2\text{J} = (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{J}\cdot\text{ClBr}_2$ , aus dem Chlorid und Br in Chlf., orange Nadeln, F. 127—128°. — *Diphenyljodiniumbromididibromid*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{Br}_2\text{J} = (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{J}\cdot\text{Br}_2$ , aus dem Bromid und Br in Chlf., orange Krystalle, F. 147—148°. (Journ. Chem. Soc. London 101. 382—90. März. London. South Kensington. Royal College of Science.) FRANZ.

#### E. F. Farnau, *Elektrolytische Reduktion von Nitrobenzol ohne Diaphragma.*

Über die diaphragmenlose Reduktion des Nitrobenzols liegen bisher nur wenige Verss. vor, obwohl die Abwesenheit des Diaphragmas erhebliche Vorteile mit sich bringt. So wird durch ein Diaphragma, meistens eine poröse Zelle, der Widerstand der Zelle vermehrt. Außerdem geht ein Teil der Reduktionsprodd. durch Absorption in den Poren der Zelle verloren. Eine Oxydation der Reduktionsprodd. kann nun durch II. Anoden verhindert werden, durch deren Benutzung auch die Zersetzungsspannung in der Zelle herabgesetzt wird. Wie ALLEN (vgl. S. 1302) gefunden hat, wird bei der Reduktion von  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NO}_2$  in neutralen Lsgg. bei Zimmer-temp. Anilin in guter Ausbeute erhalten. Im Anschluß hieran wurde deshalb Nitrobenzol, in  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lsg. suspendiert, zwischen Eisenelektroden elektrolysiert. Es ergab sich, daß eine diaphragmenfreie Reduktion möglich ist. An der Reduktion nimmt unter diesen Umständen sowohl das anodisch gebildete Ferrohydroxyd

als auch der Kathodenwasserstoff teil. Die Entstehung anderer Prodd. als Anilin in merklichen Mengen konnte nicht beobachtet werden. (Journ. of Physical Chem. 16. 249—52. März. [18/4.] 1911. CORNELL Univ.) MEYER.

**Felix Ehrlich und P. Pistschimuka, Überführung von Aminen in Alkohole durch Hefe- und Schimmelpilze.** Durch die Verss. der Vf. soll festgestellt werden, ob primäre Amine vom Typus  $R \cdot CH_2 \cdot NH_2$  günstige Stickstoffnährstoffe für die Hefe bilden, und ob ihr chemischer Abbau durch Hefe und ähnliche Pilze der Fuselölbildung aus Aminosäuren analog verläuft. Es hat sich gezeigt, daß die verschiedensten Heferassen primäre Amine angreifen und für die Zwecke ihres Eiweißaufbaues verwerten können. Die Assimilation ist wie bei den Aminosäuren unvollkommen. Aus den Aminen wird nämlich unter Wasseraufnahme mittels eines hydratisierenden Enzyms Ammoniak abgespalten, das die Hefen auf Eiweiß weiter verarbeiten, das Kohlenstoffgerüst der Amine bleibt aber erhalten und findet sich in Form der entsprechenden Alkohole in den vergorenen Lsgg. wieder. Es wird auf diese Weise *p-Oxyphenyläthylamin* in *Tyrosol* (*p-Oxyphenyläthylalkohol*) (EHRlich, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 139; C. 1911. I. 883), und *Isoamylamin* in *Isoamylalkohol* übergeführt. Die Umwandlung gelingt mit wachsender und mit gärender Hefe. Gewöhnliche Brennerei- u. Brauereihefen wirken weniger günstig, auch wenn sie in Form von Preßhefe angewandt werden. Mit wilden Hefen, Kahlhefen und ähnlichen hautbildenden Heferassen, z. B. *Willia anomala* Hansen, läßt sich eine fast quantitative Überführung der Amine in Alkohole erzielen. In letzteren Fällen kann statt der Kohlenhydrate als Kohlenstoffmaterial auch Glycerin oder A. benutzt werden (vgl. EHRlich, Biochem. Ztschr. 36. 477; C. 1911. II. 1876). Schimmelpilze vom Typus des *Oidium lactis* wachsen ebenso leicht wie Kahlhefen auf Aminen u. führen sie in Alkohole über (vgl. EHRlich, JACOBSEN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 888; C. 1911. I. 1432). Die leichte Überführbarkeit von Aminen in Alkohole durch Hefen scheint bezüglich der chemischen Vorgänge bei der Fuselölbildung bemerkenswert. Da der biochemische Abbau von Aminosäuren zu Aminen unter Abspaltung von  $CO_2$  eine besonders bei Fäulnisbakterien häufig auftretende Rk. ist, so kann man annehmen, daß auch bei der durch Hefe bewirkten alkoh. Gärung der Aminosäuren die Amine als Zwischenprodd. auftreten:



Das *p-Oxyphenyläthylamin*,  $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ , wird in Form seines salzsauren Salzes erhalten, wenn man Tyrosin unter 12—25 mm Druck auf 270° erhitzt, das erhaltene Sublimat in verd. HCl löst und den Rückstand der salzsauren Lsg. aus A. oder W. umkrystallisiert. Zur Überführung des Amins in das *Tyrosol* wird eine wss. Lsg. des obigen salzsauren Salzes unter Zusatz von anorganischen Nährsalzen und Zuckern, bezw. A. durch Hefen oder Schimmelpilze [*Willia anomala* Hansen, Heferasse XII (Brennereihefe), Weinkahlhefe (Geisenheim Nr. 3), *Oidium lactis*] vergoren. In analoger Weise erfolgt die Umwandlung des *Isoamylamins* in *Isoamylalkohol* in essigsaurer Lsg. oder in Abwesenheit dieses Lösungsmittels. Bezüglich der Einzelheiten der Kulturversuche muß auf das Original verwiesen werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 1006—12. 20/4. [29/3.] Breslau. Landw.-technol. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

**John Ferns und Arthur Lapworth, Darstellung und Eigenschaften von Sulfosäureestern.** Die bei dieser Unters. erhaltenen Resultate scheinen zu beweisen, daß die Phenyl- (oder *p*-Tolyl-)sulfosäureester aliphatischer Alkohole in ihrem chemischen Verhalten eher den entsprechenden *Halogenestern* gleichen, als den *Säureestern*.

Das wurde festgestellt an den Rkk. mit Alkalien und Alkylaten, mit Aminen und Organomagnesiumverb. Die Sulfosäureester sind jedoch viel reaktionsfähiger als die Halogenester u. erinnern in dieser u. mancher anderen Beziehung an die Alkylsulfate. Wahrscheinlich läßt sich die Analogie von Sulfosäureestern u. Halogenestern zur Vorausbest. der Eigenschaften des Sulfosäureesters benutzen, wenn diejenigen des Halogenesters bekannt sind. So wirken die Ester beider Typen mit niedrigen aliphatischen Alkoholen gewöhnlich als Alkylierungsmittel bei Ggw. von Aminen oder Alkylaten, während diejenigen mit Benzylalkohol eine außergewöhnliche Reaktionsfähigkeit zeigen. Andererseits verhalten sich Ester mit Borneol oder Menthol fast indifferent, oder, wenn sich eine Umwandlung mit ihnen vollzieht, werden sie der Hauptsache nach in den ungesättigten KW-stoff umgewandelt unter Abtrennung der Elemente des Halogenwasserstoffs bzw. der Benzol-sulfosäure.

Wegen der außerordentlich großen Reaktionsfähigkeit mancher Sulfosäureester ließ sich keine allgemein gültige Methode zu ihrer Darst. aus den betreffenden Alkoholen auffinden. Jedoch kann als Regel gelten, daß 1., wenn die Verb. X-Hal. sehr beständig ist, der entsprechende Sulfosäureester  $X \cdot OSO_2 \cdot Ar$  aus dem Alkohol und dem Sulfosäurechlorid mittels tertiärer Basen zu erhalten ist, u. 2., wenn die Reaktionsfähigkeit der Halogenverb. von der gleichen Ordnung ist wie die der Äthyl- oder Benzylhalogenide, die Verss. zur Herst. dieses Esters nach dieser Methode wahrscheinlich zur Alkylierung der tertiären Base führen, während bei der Einw. von Na- oder K-Alkylat auf das Sulfonylchlorid der *Dialkyläther* resultiert. Im Fall 2. kann der Sulfosäureester zweifellos vielfach dargestellt werden durch Einw. des Halogenesters auf das Silbersalz der Sulfosäure, welche Methode im Fall 1. häufig versagt. Eine dieser drei Methoden kann wahrscheinlich in den gewöhnlichen Fällen angewendet werden.

Phenole gehören in die Kategorie 1. u. scheinen sehr leicht in ihre Sulfosäureester verwandelt zu werden. Diese Ester verhalten sich in mancher Hinsicht abnorm und sind außerordentlich beständig gegen Amine, aber reaktionsfähig gegen Na-Alkylate, wobei sie zuerst in Natriumphenolat u. Alkylsulfosäureester verwandelt werden, wengleich die gegenseitige Einw. dieser Prodd. schließlich zu Phenolalkyläthern führt. — Weiter verhalten sich Sulfosäureester mit aliphatischem oder aromatischem Radikal verschieden gegen Phenylmagnesiumbromid. Bei Äthansulfosäureäthylester ist das Hauptprod. Phenyläthylsulfon, Äthylbenzol entsteht nur in kleinen Mengen. Mit Toluolsulfosäureäthylester ist Äthylbenzol das charakteristische Prod.; es wird keine irgendwie bemerkenswerte Menge Sulfon gebildet. Es zeigt hierbei die aliphatische gebundene Sulfosäuregruppe einen der Carboxylgruppe verwandten Charakter. Der aromatische Kern übt offenbar einen lockeren Einfluß aus, der sich in einer Verminderung des ungesättigten Charakters des mit dem Benzolkern direkt verbundenen Schwefelatoms kundgibt.

*Menthylbenzolsulfosäureester*; aus Benzolsulfochlorid und Na-Menthylat. — *Bornyltoluol-p-sulfosäureester*,  $C_{17}H_{24}O_3S = C_{10}H_{17}O \cdot SO_2 \cdot C_7H_7$ ; aus p-Toluolsulfochlorid mit Na-Bornylat oder mit Borneol und Pyridin; ll. Prismen oder Tafeln (aus A.); F.  $67^\circ$ ; zers. sich bei  $132^\circ$  spontan; unl. in W.;  $[\alpha]_D^{20}$  in absol. A. (1,1036 g gel. zu 50 cem) =  $+15,46^\circ$ . — *Toluol-p-sulfosäureäthylester* und Na-Benzylat geben Benzyläthyläther. Menthyltoluol-p-sulfosäureester, bzw. Bornyltoluol-p-sulfosäureester und Na-Äthylat geben p-toluolsulfosaures Na und Menthen, bzw. Camphen. Toluol-p-sulfosäurephenylester und Na-Äthylat ergeben toluol-p-sulfosaures Na und Phenetol. — *Natriumäthylat* führt *Phenolcarbonsäureester* in das Na-Salz der S. und Natriumphenolat bei gewöhnlicher Temp. über; Na-Phenolat gibt mit Toluol-p-sulfosäureäthylester in der Kälte leicht toluol-p-sulfosaures Na und Phenetol. Toluol-p-sulfonylchlorid und K-Benzylat geben, in Bzl. suspendiert, *Benzyläther*, der wahr-

scheinlich durch Umsetzung von intermediär gebildetem Toluol-p-sulfonylbenzylester und weiterem K-Benzylat entsteht. — Aus Menthylbenzol-, bezw. -p-toluolsulfosäureester und Anilin, bezw. p-Toluidin bilden sich das Anilin-, bezw. Toluidinsalz der Benzol-, bezw. Toluol-p-sulfosäure und Menthen. Aus Bornyltoluol-p-sulfosäure und überschüssigem Diäthylanilin bei 145–155° bildet sich Camphen. — Aus Toluol-p-sulfosäureäthylester und Anilin, Äthyl- und Diäthylanilin entstehen die Salze der Toluolsulfosäure. Mit Pyridin entsteht der *Äthylpyridiniumtoluol-p-sulfosäureester*,  $C_{14}H_{17}O_2NS = C_6H_5N(C_2H_5)O \cdot SO_2 \cdot C_6H_4CH_3$ ; Krystalle (aus A. + Ä.); l. in W.; gibt beim Kochen mit wss. Alkali keinen Pyridingeruch. —  $(C_6H_5N \cdot C_2H_5)_2PtCl_6$ ; F. 223–224°; l. in W. — Mercurichloridverb. des *Äthylpyridins*; Nadeln (aus h. Aceton); F. 128–130°; ll. in h. W. — Die entsprechenden Äthylpyridinverb. von MEYER (Monatshefte f. Chemie 15. 187; C. 94. I. 1054) sind durchaus verschieden von den oben angegebenen. — Pyridin wird von Äthylalkohol, bezw. Benzylalkohol und Toluol-p-sulfochlorid alkyliert zu *Äthylpyridin*, bezw. *Benzylpyridin*. — Aus Toluol-p-sulfosäureäthylester und  $C_6H_5MgBr$  bilden sich Benzol, Äthylbenzol und Diphenyl, aus Äthansulfosäureäthylester (*as. Diäthylsulfid*) und  $C_6H_5MgBr$  Phenyläthylsulfon (vgl. STRECKER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1131; C. 1910. I. 1875) u. Äthylbenzol. Aus Menthylbenzolsulfosäureester u.  $C_2H_5MgBr$  entsteht Menthen, mit  $\alpha$ -Naphthylbromid und Mg auch Naphthalin. Aus Bornyltoluol-p-sulfosäureester u. GRIGNARDs Reagenzien entstehen hauptsächlich KW-stoffe, darunter Camphen. (Journ. Chem. Soc. London 101. 273–87. Februar. Chem. Lab. Univ. Manchester.)

BLOCH.

Paul Pascal, *Beziehungen von Isomorphismus in der Reihe der Organometallverbindungen. — I. Derivate der vierwertigen Metalle.* Vf. hat die Schmelzkurven der binären Gemische der *Tetraphenylderivate des Si, Sn und Pb* ermittelt und gefunden, daß diese Organometallderivate von gleicher Konstitution und sehr ähnlicher Krystallform Mischkrystalle bilden können, in denen sie sich in allen Verhältnissen mischen. Diese Derivate sind daher als isomorph zu betrachten. Die Verss. des Vfs. bilden demnach eine Stütze für die Zuweisung des Pb zu den vierwertigen Metalloiden und Metallen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 11. 321–25. 5/4. Lille. Fak. d. Wiss.)

DÜSTERBEHN.

A. Mailhe und M. Murat, *Halogenderivate des Phenyläthers.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. S. 1303.) Nachzutragen ist folgendes. Der *p-Monochlorphenyläther* reagiert langsam mit Mg unter B. eines Mg-Derivates. Bei der Einw. von O auf das letztere entsteht eine geringe Menge *Hydrochinonmonophenyläther*,  $C_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot OH$ , F. 85°. — *Dichlorphenyläther*,  $C_6H_4Cl \cdot O \cdot C_6H_4Cl$ , Kp. 312–314°, D.<sup>11</sup> 1,3164,  $n_D = 1,611$ , Mol.-Refr. 62,8, ber. 62,2. — *p-Monobromphenyläther*, Kp. 305°, D.<sup>13</sup> 1,4493,  $n_D = 1,621$ , Mol.-Refr. 60,3, ber. 60,2. Reagiert mit Mg unter B. eines Mg-Derivates. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 11. 323 bis 332. 5/4.)

DÜSTERBEHN.

H. Cousin, *Einwirkung von Chlor und Brom auf Dehydrodicarvacrol.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] 11. 332–36. 5/4. — C. 1912. I. 1112.) DÜSTERBEHN.

Bror Holmberg, *Über optisch-aktive Methylphenylcarbinole.* Das Phänomen des Konfigurationswechsels bei Umsetzungen opt.-akt. Verb. dürfte sich auch durch die Annahme einer vorübergehenden Verminderung der Wertigkeit durch Dissoziation oder Doppelbindung atomistisch begreiflich machen lassen. Vf. hat eine Reihe von Rkk. in bezug auf eventuell vorkommende Konfigurationswechsel (*Waldensche Umkehrung*) untersucht. Es gelang, sowohl opt.-akt. Methylphenyl-

carbinole, als auch ein entsprechendes aktives Bromid darzustellen; auch andere Rkk. werden sich jetzt mit der Phenäthylgruppe durchführen lassen. Sollten sich dabei die schon in mehreren Fällen konstatierten Racemisierungen wiederholen, so dürfte es nicht zu gewagt sein, dies in Zusammenhang mit dem symm. Bau der drei zurückbleibenden Radikale (H, CH<sub>3</sub> und C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) zu bringen. Denn je symm. ein Radikal gebaut ist, je weniger kann es sich in bestimmten Richtungen geltend machen, je weniger kann es also auch einem neu hinzukommenden Radikal den Platz vorschreiben.

Inaktives *Phenäthylamin* (1-Phenyl-1-aminoäthan) durch Reduktion von Acetophenonoxim; Kp.<sub>14</sub> 74,5—75,5°. — d-Base, aus dem sauren, äpfelsauren Salz; Kp.<sub>16</sub> 77—77,5°;  $\alpha_D^{10} = 38,73^\circ$  (1 dm-Rohr). — l-Base, aus dem sauren weinsauren Salz; Kp.<sub>16</sub> 77—77,5°;  $\alpha_D^{10} = -38,82^\circ$ ,  $\alpha_D^{10} = -38,73^\circ$ ; D.<sub>20</sub> 0,952. — *Salpetrigsäureester des Methylphenylcarbinols*, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH(CH<sub>3</sub>)O·NO, entsteht neben Methylphenylcarbinol bei der Einw. von NaNO<sub>2</sub> auf l-Phenäthylamin in verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; goldgelbes Öl von eigentümlichem, etwas an Terpinöl erinnerndem Geruch; Kp.<sub>19</sub> 72,5—73°; D.<sub>20</sub> 1,045;  $\alpha_D^{17} = +6,80^\circ$ . Der Ester zers. sich beim Aufbewahren schnell; schon nach 1—2 Tagen kann man ausgeschiedene Wassertröpfchen beobachten; dabei tritt Geruch nach nitrosen Dämpfen auf. — *Methylphenylcarbinol*, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH(CH<sub>3</sub>)OH, farblos; Kp.<sub>20</sub> 93,5—99°; D.<sub>20</sub> 1,018;  $\alpha_D^{15} = +5,00^\circ$ . Durch Variieren der Versuchsbedingungen wurden Ausbeuten und Aktivität der Prodd. nicht geändert. — Bei einem Vers. mit d-Base wurde weniger gut gekühlt; das erhaltene Nitrit zeigte: Kp.<sub>17</sub> 71°, D.<sub>20</sub> 1,045 und  $\alpha_D^{17} = -5,67^\circ$ ; der Alkohol: Kp.<sub>17</sub> 96—97°, D.<sub>20</sub> 1,018 und  $\alpha_D^{10} = -4,17^\circ$ . Beim Behandeln von äpfelsaurem d-Phenäthylamin mit NaNO<sub>2</sub> (ohne H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) erhielt man auch l-Phenylnitrit und l-Phenäthylalkohol ( $\alpha_D^{17} = -4,40^\circ$ ). Demnach erfolgt bei der B. von Phenäthylalkohol Racemisierung, und zwar umso mehr, je höher die Reaktionstemp. ist.

Wurde d-Phenäthylalkohol mit CaCl<sub>2</sub> versetzt, unter Eiskühlung mit HBr gesättigt und schließlich mit W. gewaschen und getrocknet; so ergab sich  $\alpha$ -Bromäthylbenzol als farbloses Öl, das jedoch völlig inaktiv war; Kp.<sub>10</sub> 94,5°; D.<sub>20</sub> 1,311. — l-Phenäthylalkohol lieferte beim Behandeln mit PBr<sub>3</sub> schwach rechts drehendes Bromid; Kp.<sub>16</sub> 91—91,5°;  $\alpha_D^{14} = +1,50^\circ$ . — Dieses Bromid wurde in ca. 75%ig. A. mit Silberoxyd behandelt; dabei entstand neben l-Phenäthylalkohol der *Äthyläther des Methylphenylcarbinols*, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH(CH<sub>3</sub>)O·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; farbloses Öl von angenehmem Geruch; Kp.<sub>16</sub> 71,5—72°;  $\alpha_D^{15} = -0,20^\circ$  (1 dm-Rohr). Zum Schluß gibt Vf. eine schematische Zusammenfassung obiger Rkk. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 997—1003. 20/4. [25/3.] Lund. Univ.)

Just.

**Alex. Orechow und B. Konowalow**, *Zur Kenntnis der ungesättigten Verbindungen. I. Mitteilung: Über die Abspaltung von Chlorwasserstoff aus unsymmetrischen Carbinolchloriden*. Ein unsymmetrischer Alkohol R·CH<sub>2</sub>·CH(OH)·CH<sub>2</sub>·R' kann durch Wasserabspaltung die beiden Verbb. R·CH:CH·CH<sub>2</sub>·R' und R·CH<sub>2</sub>·CH:CH·R' geben. Über die Richtung, in der die Rk. verläuft, kann nichts vorhergesagt werden. Der Reaktionsverlauf läßt einen Schluß auf den auflockernden Einfluß zu, den das Radikal R, bzw. R' auf die Wasserstoffatome der benachbarten Methylengruppe ausübt. Die Frage, in welcher Richtung sich die Doppelbindung bei der HJ-Abspaltung aus einem unsymmetrischen Jodid einstellt, ist von MARKOWNIKOW, SAYTZEW und MICHAEL diskutiert worden; das vorliegende Tatsachenmaterial ist jedoch für die Ableitung von Gesetzmäßigkeiten unzureichend. Die Vf. beabsichtigen, in dieser Richtung systematische Unterss. anzustellen, und haben mit solchen an Verbb. der aromatischen Reihe begonnen. Bekanntlich übt die Phenylgruppe auf die Doppelbindung einen spezifisch „anziehenden“ Einfluß aus; z. B. lagern sich Verbb. vom Typus C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH<sub>2</sub>·CH:CH·R in C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH:CH·

CH<sub>2</sub>R um. Nach KLAGES geben aromatische Carbinolchloride C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH<sub>2</sub>·CCl(R)(R'), wo R und R' aliphatische Gruppen sind, bei der HCl-Abspaltung ungesättigte KW-stoffe C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH : C(R)(R'), so daß die Phenylgruppe den Wasserstoff des benachbarten Methylens stärker auflockert als die aliphatischen Reste. Der auflockernde Einfluß macht sich auch geltend, wenn das Phenyl von dem betreffenden Methylen durch ein zweites Kohlenstoffatom getrennt ist; Carbinolchloride C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CCl(R)(R') geben KW-stoffe C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH<sub>2</sub>·CH : C(R)(R'). Es wird an dem Phenyläthylidibenzylcarbinolchlorid, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CCl(CH<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, das Verhalten eines Chlorids untersucht, das die Gruppen C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub> und C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH<sub>2</sub> gleichzeitig enthält. Dieses Chlorid gibt bei der HCl-Abspaltung den KW-stoff C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·C(CH<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) : CH·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; in dem vorliegenden Falle übt also das am nächsten stehende Phenyl den stärksten auflockernden Einfluß auf die Wasserstoffatome des Methylens aus.

*Phenyläthylidibenzylcarbinol*, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·C(OH)(CH<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>. Aus Hydrozimtsäureäthylester und Benzylmagnesiumchlorid in Ä. Nadeln aus Methylalkohol; F. 62—63°. — *Phenyläthylidibenzylcarbinolchlorid*, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CCl(CH<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>. Beim Einleiten von HCl in die äth. Lsg. des Carbinols. Nadeln aus Ä. oder Lg., F. 108°; meist ll., etwas schwerer l. in Ä. und Lg. — *1-Phenäthyl-1-benzyl-2-phenyläthyl*, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·C(CH<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) : CH·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. Beim Kochen des Chlorids mit Pyridin. Nadeln aus Methylalkohol, F. 57—58°; K<sub>p22</sub>, 245—247°; ll. Läßt man auf den in W. suspendierten KW-stoff ozonisierten Sauerstoff einwirken, und destilliert man das erhaltene Öl mit Wasserdampf, so geht Benzaldehyd über. Sein Auftreten, sowie das Fehlen von Phenacetaldehyd unter den Spaltungsprodd. beweist die Konstitution des KW-stoffes. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 861—65. 20/4. [16/3.] Genf. Lab. f. techn. u. theoret. Chem. d. Univ.) SCHMIDT.

**R. Stollé**, *Über die Überführung von Hydrazinabkömmlingen in heterocyclische Verbindungen*. 27. Abhandlung. *Über die Einwirkung von Chlor auf Benzalazin und Benzalbenzhydrazid*. Wenn man in eine Lsg. von Benzalazin, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH : N : N : CH·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, in Tetrachlorkohlenstoff Chlor einleitet, so entsteht das schon früher aus Dibenzhydrazin und Phosphorpentachlorid erhaltene *Dibenzhydrazidchlorid*, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CCl : N·N : CCl·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. Ist bei 250° beständig. Mit Phenylmagnesiumbromid liefert es *Diphenylketazin*, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>C : N·N : C(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>. Wenn man Benzalazin in CCl<sub>4</sub> nur beschränkte Zeit bei Siedehitze mit Chlor behandelt, so entsteht *Benzalbenzhydrazidchlorid*, C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>Cl = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH : N : N : CCl·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. Farblose Prismen aus Äther, F. 56°. Liefert mit Silbernitrat Chlorsilber und *Benzalbenzhydrazid*, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH : N : N : C(OH)·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. Wenn man eine Lsg. des letzteren in CCl<sub>4</sub> bei Siedehitze mit Chlor behandelt, so entsteht neben Benzoylchlorid und Benzalchlorid *Diphenylfurodiazol* (I.). Bei Ggw. von Jod entsteht *Diphenylfurodiazolchlorojodid*, C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>OJCl. Gelbe Blättchen aus CCl<sub>4</sub>, F. 151°. Prismen aus Chlf. und Bzl. Scheidet aus Jodkaliumlsg. Jod ab. Wird von k. W. wenig angegriffen.

Beim Kochen entweicht Jod. Bei der Darst. dieser Verb. entsteht als Zwischenprod. eine unaufgeklärte Verb. vom F. 128°; die beim Umkrystallisieren aus CCl<sub>4</sub> das Chlorojodid liefert.

*Benzalanilin* liefert in CCl<sub>4</sub> bei der Behandlung mit Chlor das Hydrochlorid des *Benzal-p-chloranilins*. Beim Aufbewahren im Kaliexsiccator zers. sich *Tetrabrombenzalazin*, indem es etwa die Hälfte seines Broms abgibt. Hierbei entsteht nicht wie erwartet Dibenzhydrazidbromid, sondern ein schwer trennbares Gemisch, aus dem neben Benzalazin *Benzalaminodiphenylpyrrodiazol* isoliert werden konnte. — *Hydrobromid des Benzalazins*, C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>, HBr. Gelbliche Blättchen, F. 165°. — *Hydrobromid des Diphenylfurodiazols*, C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>ON<sub>2</sub>, HBr. Weißes Pulver von stark

saurer Rk., F. 200°. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 85. 386–90. 30/3. [17/3.] Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

F. Bodroux, *Einwirkung des Anisaldehyds und Piperonals auf die Natriumverbindung des Benzylcyanids.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] 11. 336–39. 5/4. — C. 1911. II. 1027.) DÜSTERBEHN.

Emil Fischer und Karl Freudenberg, *Über das Tannin und die Synthese ähnlicher Stoffe.* Es wird zuerst ein kurzer historischer Überblick über die Wandlungen in den Ansichten von der chemischen Natur der *Galläpfel-Gerbsäure* gegeben. Einer der wesentlichsten strittigen Punkte ist der *Zuckergehalt* des Tannins. Die Unterss. der Vf. erstreckten sich in erster Linie auf diesen und sie haben ergeben, daß Tannin auch nach sorgfältigster Reinigung bei der Hydrolyse mit Schwefelsäure 7–8% Traubenzucker liefert und daß diese Zahl jedenfalls noch etwas zu klein ist, weil durch die Hydrolyse und die Isolierung Verluste entstehen. Das gereinigte Tannin, dessen Drehungsvermögen ziemlich konstant bleibt, dürfte danach, wenn auch nicht ganz einheitlich, so doch *im wesentlichen eine Verb. der Glucose sein.* Wohl nicht ein gewöhnliches Glucosid der Gallussäure oder der Digallussäure, dafür ist die Menge des Zuckers viel zu gering. Es dürften vielmehr die Alkoholgruppen des Zuckers zur esterartigen Bindung der S. dienen. So müßte eine Verb. von 1 Mol. Glucose mit 5 Mol. Digallussäure bei der Hydrolyse 10,6% Zucker und 100% Gallussäure infolge der Wasseraufnahme liefern. Das Mol.-Gew. einer solchen *Pentadigalloylglucose*,  $C_6H_7O_6 \cdot C_6H_2(OH)_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_2(OH)_3 \cdot CO)_5 = C_{76}H_{62}O_{46}$ , wäre 1700,4. Als weniger wahrscheinlich gilt die Möglichkeit, daß 1 Mol. Digallussäure mit dem Zucker glucosidartig, d. h. durch eine Phenolgruppe, und die übrigen vier esterartig verbunden sind. Die Formel einer Pentadigalloylglucose würde mit allen bisherigen Beobachtungen über optische Aktivität, Mol.-Gew., geringe Acidität und mit den Resultaten der Vf. über die Hydrolyse und Analyse ziemlich gut übereinstimmen. Diese Schlüsse beziehen sich nur auf den Hauptbestandteil des Tannins, denn es gibt bisher keinerlei Beweis für dessen Homogenität und für manche Handelsprodd. dürfte als sicher anzunehmen sein, daß sie andere Stoffe, z. B. Gallussäure, in wechselnder Menge enthalten.

Die oben angegebenen Schlüsse erhalten eine starke Stütze in den Resultaten der Synthese. Es ist den Vf. gelungen, aus Traubenzucker und Gallussäure künstlich einen Stoff zu bereiten, der zwar nicht mit dem Tannin identisch ist, aber mit ihm die größte Ähnlichkeit zeigt in bezug auf optische Aktivität, geringe Acidität, Leimfällung, Eisenfärbung, Alkaloidfällung, Löslichkeitsverhältnisse u. Geschmack. Für die Bereitung dieses Körpers wurde Traubenzucker kombiniert mit Tricarbo-methoxygalloylchlorid und zwar in Chlf. bei Anwesenheit von Chinolin. Das gereinigte Präparat enthält wahrscheinlich fünf Tricarbo-methoxygalloylgruppen. Durch vorsichtige Verseifung werden die Carbo-methoxygruppen völlig entfernt und es resultiert ein künstlicher Gerbstoff, der wahrscheinlich *Pentagalloylglucose* ist. Das Verfahren läßt sich ebensogut bei anderen Phenolcarbonsäuren, z. B. p-Oxybenzoesäure, anwenden. An Stelle der Glucose können andere Zucker treten. Die Hydroxyle des  $\alpha$ -Methylglucosids zeigen dieselbe Verbindungsfähigkeit. Auch mehrwertige Alkohole, wie *Glycerin*, lassen sich mit der Gallussäure kombinieren. Die Wichtigkeit dieser Rkk. für das Studium der Gerbstoffe erweist sich z. B. daraus, daß sich mit ihrer Hilfe zeigen läßt, daß der einzige krystallisierte Gerbstoff der Tanninklasse, die Chebulinsäure der Myrobalanen, ebenfalls Traubenzucker enthält. Diese Methoden werden auch zur speziellen Frage der Konstitution des Tannins, sowie zur Herst. hochmolekularer Substanzen von bekannter Struktur

angewandt werden. — *Esterartigen Kombinationen von Kohlenhydraten* ähnlich dem Glycerin mit SS. wird man wohl auch im Tierreich begegnen.

Reinigung und Elementaranalyse, Acidität und Hydrolyse des Tannins. Es wird ein Verf. zur Extraktion mit Essigester aus der mit Alkali neutralisierten wss. Lsg. (vgl. auch PANIKER u. STIASNY, Journ. Chem. Soc. London 99. 1819; C. 1911. II. 1923), ebenso eine Methode der Reinigung über das Kaliumsalz. Alle Tanninpräparate, die mit organ. Lösungsmitteln in Berührung waren, werden zweckmäßig nochmals in wenig W. gel. u. im Vakuum eingetrocknet. Die hierbei zurückbleibende bröckelige M. wird unter 10–15 mm Druck 5–6 Stdn. über  $P_2O_5$  bei 100° getrocknet, wobei alles W. wegzugehen pflegt. Dieses getrocknete Tannin ist stark hygroskopisch. Die Elementaranalyse der am sorgfältigsten gereinigten Präparate ergibt Werte (C 53,30–53,70%, H 3,25–3,29%), die am besten auf Pentagalloylglucose (C 53,63, H 3,08%) stimmen;  $[\alpha]_D^{20}$  in W. (0,0566 g gel. zu 5,8258 g) = + 70,09°;  $[\alpha]_D^{20}$  in A. (0,1566 g gel. zu 1,5653 g) = + 18,43°; 1 g Trockensubstanz verbraucht zur Neutralisation 5,8–6,7 cem  $\frac{1}{10}$ -n NaOH; die Acidität beträgt ungefähr  $\frac{1}{10}$  von derjenigen der Gallussäure. Die Hydrolyse mit 5% ig.  $H_2SO_4$  bei 100° ist erst nach 60–70 Stunden beendet; für die gleichzeitige Best. von Gallussäure und Zucker wurde das STRECKERsche Verf. modifiziert; die Feststellung des Zuckers als d-Glucose erfolgte durch die Gär- und Osazonprobe.

*Tricarbomethoxygalloylchlorid*; das früher angegebene Verfahren der Darst. (E. FISCHER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2886; C. 1908. II. 1428) wurde abgeändert; weiße, große Krystalle; F. 91–92° (korr.); bei Ausschluß von Feuchtigkeit lange haltbar; gibt ( $\frac{5}{4}$  Mol.) in Chlf. mit fein gepulverter  $\alpha$ -Glucose und trockenem Chinolin, ein Präparat, das der Hauptsache nach aus *Penta[tricarbomethoxygalloyl]glucose*,  $C_{71}H_{62}O_{68}$ , besteht; weißes, amorphes Pulver (aus Chlf. + PAe); beginnt gegen 90° zu sintern, wird dann durchsichtig u. fängt, ohne fl. zu werden, gegen 130° an, langsam Gas zu entw.; ll. in Aceton u. Essigester; l. in Bzl., wl. in A., Ä.,  $CCl_4$  und Lg., unl. in W.; die Lsg. in Aceton gibt mit  $FeCl_3$  keine Färbung;  $[\alpha]_D^{20}$  in Acetylentetrachlorid (0,097 g gel. zu 2,959 g) = + 34,34°; gibt, in Aceton gel., mit  $\frac{2}{1}$ -n NaOH im H-Strom bei nicht über 20° *Pentagalloylglucose*,  $C_{41}H_{32}O_{26}$ ; hellgelb; erweicht oberhalb 150° und zers. sich von 160° ab unter langsamer Gasentw. (Tannin zeigt die gleiche Erscheinung etwa 70° höher); schmeckt stark adstringierend und bitter, nicht sauer; ll. in W.; die nicht zu verd. Lsg. trübt sich beim Abkühlen auf 0° milchig; mit wenig  $\frac{1}{1}$ -n KOH entsteht ein starker Nd.; die 1% ige wss. Lsg. wird durch das gleiche Volumen von  $\frac{5}{1}$ -n HCl bei gewöhnlicher Temp. getrübt; sie fällt Leimlsg. ebenso stark wie Tannin; die Galloylglucose ist ll. in A. und gibt in dieser Lsg. mit K-Acetat eine starke weiße Fällung; eine 20% ige alkoh. Lsg. gibt mit dem gleichen Volumen einer 10% ige alkoh. Arsen-säurelsg. eine klare steife Gallerte; die Löslichkeit ist ähnlich der von Tannin, außer in Ä., in dem sich die Galloylglucose in der Wärme leichter löst. Die Acidität ist bei der Galloylglucose etwas größer als bei Tannin. Die hydrolytische Spaltung erfolgt in ungefähr der gleichen Art;  $[\alpha]_D^{20}$  in W. (0,0311 g gel. zu 2,9713 g) = + 31,4°;  $[\alpha]_D^{20}$  in A. (0,036 g gel. zu 1,6024 g) = + 44,4°.

*Penta-p-carbomethoxybenzoyl]glucose*,  $C_{51}H_{42}O_{28}$ ; aus Glucose, p-Carbomethoxybenzoylchlorid u. Chinolin und Chlf.; flockiger Nd. (aus Essigester und Ä. + PAe.); ll. in Chlf. u. Aceton u. Benzol, wl. in h. A., swl. in h. Lg., unl. in W.; gibt in Aceton mit  $\frac{2}{1}$ -n NaOH *Penta-p-oxybenzoyl]glucose*,  $C_{41}H_{32}O_{18}$ ; kaum gelbe leichte Flocken (aus Ä. + PAe.); ll. in Methylalkohol und A., Eg. u. Essigester, swl. in h. Chlf., Bzl. u. W.;  $[\alpha]^{13}$  in A. (0,0845 g gel. zu 1,6575 g) = + 124,3°; l. in verd. Alkali mit gelber Farbe. — *Tetra[tricarbomethoxygalloyl]- $\alpha$ -methylglucosid*,  $C_{68}H_{54}O_{48}$ ; aus  $\alpha$ -Methylglucosid, Tricarbomethoxygalloylchlorid, Chinolin u. Chlf.; weiß; ist in den Eigenschaften des Carbomethoxygalloylglucose ähnlich;  $[\alpha]_D^{20}$  in

Acetylentetrachlorid (0,1977 g gel. zu 3,2377 g) = + 48,70°; gibt bei der Verseifung *Galloyl- $\alpha$ -methylglucosid*,  $C_{35}H_{30}O_{22}$ ; helle, amorphe M. (aus Essigester); erweicht von etwa 130° an und zers. sich von 140° ab unter Gasentw.;  $[\alpha]_D^{20}$  in wss. Lsg. (0,076 g gel. zu 1,8048 g) = + 26,39°; ist in Geschmack, Fällungserscheinungen und Löslichkeit der Pentagalloylglucose ähnlich. — *Tri-[tricarbomethoxygalloyl]-glycerin*,  $C_{42}H_{38}O_{33}$ ; aus Glycerin, Tricarbomethoxygalloylchlorid, Chinolin u. Chlf.; spröde M.; gleicht in der Löslichkeit der Glucoseverb., ist aber leichter schmelzbar; durch Verseifung mit Alkali in Acetonlsg. entsteht wahrscheinlich Trigalloyl-glycerin. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 915—35. 20/4. [28/3.] Chem. Inst. Univ. Berlin.)  
BLOCH.

**Rud. Wegscheider, Franz Faltis, Siegmund Black und Oskar Huppert,**  
*Über Methylaminoterephthalsäuren und andere Terephthalsäureabkömmlinge.* Zweck der Arbeit war hauptsächlich die Ausarbeitung geeigneter Darstellungsmethoden für *Methyl-* und *Dimethylaminoterephthalsäure*. Terephthalsäure oder ihr Methyl-ester wurden nitriert, die Nitrokörper reduziert u. direkt oder nach vorübergehender Acetylierung methyliert. — *Terephthalsäuredimethylester*, aus Terephthalsäure nach BAEYER (LIEBIGS Ann. 245. 140); sublimiert schon bei 60° lebhaft. — Bei der Nitrierung der Terephthalsäure nach WEGSCHEIDER (Monatshefte f. Chemie 21. 623; C. 1900. II. 1015) arbeitet man am besten mit rauchender Schwefelsäure (25%  $SO_2$ ). — *Nitroterephthalsäure*, F. 270° (korr.). — *Nitroterephthalsäuredimethylester* entsteht durch Veresterung der Nitroterephthalsäure oder aus Terephthalsäuredimethylester mit  $HNO_3$  und rauchender  $H_2SO_4$  bei Zimmertemp.; nitriert man bei zu hoher Temp., so erfolgt teilweise Verseifung des Esters unter B. von 2-Nitroterephthal-1-( $\alpha$ )-methylestersäure, F. 172°. — Nitroterephthalsäuredimethylester ist mit Wasserdämpfen flüchtig (schwerer als Terephthalsäureester) und läßt sich so farblos erhalten.

*Aminoterephthalsäure*, aus der Nitrosäure nach BITTNER (Monatshefte f. Chemie 21. 639; C. 1900. II. 1016); Ausbeute fast quantitativ. Krystalle (aus viel W.), F. 324—325° (korr.) unter Gasentw. — *Aminoterephthalsäuredimethylester*, aus Aminoterephthalsäure mit  $CH_3OH$  u. konz.  $H_2SO_4$  oder aus Nitroterephthalsäuredimethylester mit Sn u. konz. HCl; Ausbeute über 60%. Krystalle (aus Bzl.), durch Dest. mit Wasserdampf (leichter flüchtig als Nitroterephthalsäuredimethylester, schwerer als Terephthalsäureester) weiß erhältlich. Durch Verseifen des weißen Esters erhält man auch die Aminoterephthalsäure weiß; sie färbt sich aber rasch gelb. — *Acetaminoterephthalsäuredimethylester*, durch kurzes Kochen des Aminoesters mit Essigsäureanhydrid oder aus acetaminoterephthalsäurem Ag mit  $CH_3J$ ; weiße Büschel (aus  $CH_3OH$ ), F. 167° (korr.). Gibt bei 130° ein Sublimat, verflüchtigt sich nicht mit Wasserdampf. — *Diacetylaminoterephthalsäuredimethylester*, nach 20 Min. langem Kochen des Aminoesters mit Essigsäureanhydrid aus den niedrigschm. Fraktionen; große, trikline (v. LANG) Tafeln (aus  $CH_3OH$ ), F. 74—76°; entsteht auch aus Acetaminoterephthalsäuremethylester durch 8-stdg. Kochen mit Essigsäureanhydrid und wird durch reines h. W. wieder glatt zur Monoacetylverb. verseift; bei Ggw. von Alkali ist die Verseifung energischer, aber weniger glatt.

Die Darstellung der Dimethylaminoterephthalsäure macht keine wesentlichen Schwierigkeiten, dagegen gelingt es nicht, die monomethylierte Säure einigermaßen glatt zu erhalten; Mono- und Dimethylsäure entstehen dabei immer nebeneinander, auch wenn noch viel unmethyliert bleibt. Da die Identifizierung der Prodd. u. die Trennung schwierig ist, ist die Methylierung der Aminoterephthalsäure zur Darst. der Monomethylaminosäure nicht vorteilhaft. — Mono- und Dimethylaminosäure geben beim Mischen gleicher Teile nur eine geringe, unmethylierte Säure u. Monomethylaminosäure überhaupt keine merkliche Schmelzpunktsdepression. — Bei der

kombinierten Methoxyl- u. Methylimidbest. wird schon bei ersterer ein erheblicher Prozentsatz des Methylimids abgespalten. — Die Löslichkeit der SS. in W. wird durch Salze beträchtlich erhöht, anscheinend am stärksten bei der Dimethylaminosäure. — Aus A. ist die Dimethylaminosäure verhältnismäßig leicht rein zu erhalten, da sie bei Zimmertemp. viel schwerer l. ist als die beiden anderen SS.; dagegen bilden Amino- und Monomethylaminosäure sehr schwer trennbare Mischkrystalle. — Die folgenden Verss. wurden hauptsächlich in der Absicht ausgeführt, günstige Bedingungen für die Darst. der Monomethylaminoterephthalsäure zu finden.

Bei energischer Einw. von  $\text{CH}_3\text{J}$  und  $\text{KOH}$  auf Aminoterephthalsäure entsteht viel dimethylierte S., bei gelinder Einw. ist die Methylierung so unvollständig, daß sich die Rk. zur Darst. der monomethylierten S. nicht eignet. — Durch 10 Min. langes Kochen des trockenen K-Salzes der Aminoterephthalsäure mit Dimethylsulfat entstehen 10% der angewandten S. an *Methylaminoterephthalsäure*,  $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_4\text{N}$ , ferner sirupöse, in W. ll. Prodd., anscheinend ein Gemisch von Dimethylanilinsulfosäure u. Trimethylanilinsulfosäure. — Die Methylierung von aminoterephthalsäurem K in  $\text{CH}_3\text{OH}$  bleibt auch bei Anwendung von viel Dimethylsulfat sehr unvollständig; in wss.  $\text{KOH}$  wurden 20% des Ausgangsprod. von roher Monomethylsäure erhalten. — Eine bessere Ausbeute an Monomethylsäure (33% Monomethylfraktionen, 35% Dimethylsäure, 25% Gemisch) ließ sich durch Ersatz des Alkalis durch  $\text{BaCO}_3$  erzielen. Von letzterem verwendet man etwas mehr, als der B. des neutralen Ba-Salzes der Aminosäure und der des  $\text{BaSO}_4$  aus dem Dimethylsulfat entspricht;  $1\frac{2}{3}$  Mol. Dimethylsulfat auf 1 Mol. S. ist das günstigste Verhältnis zur Monomethylierung. Die Methylierung unter Anwendung von  $\text{BaCO}_3$  ist indes hauptsächlich für die Darst. der Dimethylaminoterephthalsäure geeignet. — Anthranilsäure gibt mit Dimethylsulfat u.  $\text{BaCO}_3$  zwar einen Teil der Methylanthranilsäure sofort in sehr reinem Zustand, die Gesamtausbeute ist jedoch unbefriedigend.

Unbefriedigende Ergebnisse wurden auch bei Einw. von Dimethylsulfat auf Aminoterephthalsäuredimethylester u. Acetaminoterephthalsäure erhalten. — Ziemlich gute Ausbeuten an Acetmethylaminoterephthalsäureester erzielt man, wenn man 50 g Acetaminoterephthalsäuredimethylester in 500 g Bzl. mit 7,82 g Kalium behandelt und nach völliger Lsg. des letzteren u. Ausscheidung des gelben Salzes 9 Stdn. mit 120 g  $\text{CH}_3\text{J}$  kocht. Durch Entacetylierung und Verseifung (mit h. A. und konz.  $\text{HCl}$ , dann h. W.) erhält man *Methylaminoterephthalsäure*, kleine Kryställchen (aus A.), F. 273,5—274,5° (korr.) unter Aufschäumen. Die Lsgg. der Methylaminoterephthalsäure u. ihre Ester (alkal. Lsgg. oder in organischen Mitteln) fluorescieren grünstichig himmelblau, die der Aminoterephthalsäure u. ihrer Ester violett, Gemische von beiden bei nicht zu starkem Überwiegen der Aminosäure rein blau. Acetylierung hebt bei beiden die Fluorescenz auf.

2-*Methylaminoterephthal-4-methylestersäure*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}$ , aus Methylaminoterephthalsäure mit  $\text{CH}_3\text{OH}$  u.  $\text{HCl}$ ; feine goldgelbe Nadeln (aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ ), F. 186,5 bis 187° (korr.), wl. in  $\text{CH}_3\text{OH}$ . — *Methylaminoterephthalsäuredimethylester*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N}$ , entsteht bei der Veresterung der rohen, aus Acetaminoterephthalsäure mit Na und  $\text{CH}_3\text{J}$  dargestellten Methylaminoterephthalsäure; dunkelgelbe Drusen (aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ ), F. 86,5—90° (noch nicht völlig rein). — *Acetmethylaminoterephthalsäure*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{N}$ , mit der Methylaminosäure durch 3-stdg. Kochen mit Acetylchlorid; farblose, derbe Krusten (aus Eg.), F. 216—216,5°; sl. in A., l. in verd. Essigsäure, fast unl. in Bzl.,  $\text{Chlf.}$  u.  $\text{CCl}_4$ . Mischungen mit verwandten Substanzen erniedrigen den F. häufig nicht oder nur unerheblich. Durch öfteres Eindampfen mit 5 Mol. verd. wss.  $\text{KOH}$  erhält man fast reine Methylaminosäure. — *Acetmethylaminoterephthalsäuredimethylester*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{N}$ , aus Acetaminoterephthalsäureester mit K und  $\text{CH}_3\text{J}$  (s. o.); Krystalle (aus Bzl. oder Bzl.-PAe.), F. 78—80°. Der Ester ist mit Wasserdampf im Acetaminoterephthalsäuredimethylester als solcher nicht flüchtig, wird

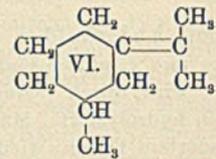
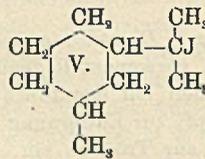
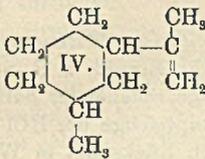
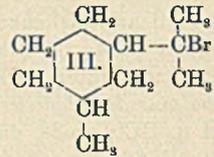
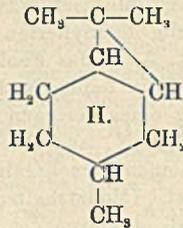
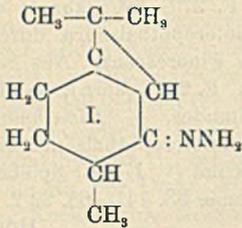
aber im Gegensatz zu diesem durch h. W. entacetyliert, so daß Methylaminoterephthalsäuredimethylester übergeht. — *Dimethylaminoterephthalsäure*,  $C_{10}H_{11}O_4N$ ; zur Darst. eignet sich energische Methylierung der Aminoterephthalsäure mit  $CH_3J$  und Dimethylsulfat in wss. Lsg. bei Ggw. von KOH oder besonders mit Dimethylsulfat und  $BaCO_3$ . Weiß, grobkristallinisch (aus A.), F. 279—280° (korr.); unterscheidet sich von der unvollständig methylierten Aminoterephthalsäure durch die besondere Schwerlöslichkeit in k. A. u. das Fehlen der Fluorescenz. Aus sd. W. (Löslichkeit ca. 4g im l) kryst. sie in feinen Nadelchen, F. 281° (korr.); sublimiert beim Erhitzen unter Verkohlung eines geringen Rückstandes. — *Dimethylaminoterephthalsäuredimethylester*,  $C_{12}H_{15}O_4N$ , aus Dimethylaminoterephthalsäure mit sd.  $CH_3OH$  u. HCl; große, durchscheinend wachsgelbe, triklone (v. LANG) Spieße (aus  $CH_3OH$ ), F. 68—69°, sl. in k. Bzl. (Monatshefte f. Chemie 33. 141—68. 29/2. 1912. [7/12. 1911.\*] Wien. I. Chem. Lab. d. Univ.) HÖHN.

Emil Abderhalden, *Notiz zur Darstellung und quantitativen Bestimmung von Tyrosin und Glutaminsäure*. Vf. verwendet folgendes Verf.: Eiweiß, z. B. Seidenabfälle, wird durch 6-stdg. Kochen mit der 3-fachen Menge rauchender Salzsäure (D. 1,19) hydrolysiert. Man dampft zur Entfernung der Hauptmenge der HCl unter vermindertem Druck wiederholt zur Trockne ein, löst den Rückstand in W. und leitet  $NH_3$ -Gas bis zur Sättigung ein oder löst den Rückstand in überschüssigem wss.  $NH_3$ . Man dampft wieder zur Trockne und laugt dann — falls man Seidenabfälle verwendet hat — den Rückstand mit k. W. aus. Es verbleibt das Tyrosin. Noch vorteilhafter löst man den ganzen Rückstand in h. W. und kocht mit Tierkohle. Aus dem Filtrat krystallisiert reines Tyrosin. Ausbeute quantitativ. Die Mutterlauge vom Tyrosin wird zur Trockne gedampft und nach der Estermethode weiter verarbeitet, um die übrigen Aminosäuren zu bestimmen. — Bei Darst. der Glutaminsäure aus dem salzsauren Salz leitet man zweckmäßig in dessen Lsg.  $NH_3$  ein, dampft zur Trockne ein und krystallisiert den Rückstand aus h. W. um. Die Hauptmenge der Glutaminsäure läßt sich durch fraktionierte Krystallisation abtrennen. Den Rest gewinnt man aus der Mutterlauge durch Fällern mit A. (Ztschr. f. physiol. Ch. 77. 75—76. 29/2. [8/1.] Halle a. S. Physiol. Inst. d. Univ.)

KEMPE.

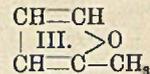
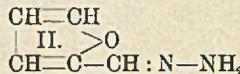
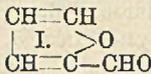
N. Kishner, *Über die Zersetzung der Alkylidenhydrazine. Übergang von Caron in Caran*. (Vgl. frühere Mitteilungen, S. 1622 etc.) *Caran*, aus Dihydrocarvenchlorhydrat mit alkoh. NaOH, Kp.<sub>20</sub> 107—108°, D.<sup>20</sup> 0,9546,  $n_D = 1,4790$ ,  $[\alpha]_D = +158,8^\circ$ . — *Carylidenhydrazin* (I),  $C_{10}H_{18}N_2$ , aus 50 g Caron u. 50 cem Hydrazinhydrat in alkoh. Lsg. in der Wärme; Kp.<sub>20</sub> 131°; D.<sup>20</sup> 0,9683,  $n_D = 1,5082$ ; dicke, farblose Fl. von pfefferminzartigem Geruch. — *Thioharnstoffverbindung*,  $C_{10}H_{16}NNH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ , aus Carylidenhydrazin u. Phenylsenfö in einer Lsg. von PAe.; sechskantige Tafeln aus Lg. F. 100—101°. — *Carvenon*,  $C_{10}H_{16}O$ , aus Carylidenhydrazin beim Kochen einer alkoh. Lsg. in Ggw. von  $H_2SO_4$ ; Kp.<sub>760</sub> 232—234°, D.<sup>20</sup> 0,9290,  $n_D = 1,4805$ ,  $[\alpha]_D = -2,08^\circ$ . — *Semicarbazon*, F. 200—201°. — Eine Lsg. von Carylidenhydrazin in Alkohol bei Ggw. von HCl zeigt anfangs starke Rechtsdrehung, die allmählich in Linksdrehung übergeht, analog wie beim Erhitzen mit  $H_2SO_4$ . — *l-Caran* (II),  $C_{10}H_{18}$ , aus 23 g Carylidenhydrazin u. festem KOH; Kp.<sub>761</sub> 169—169,5°, D.<sup>20</sup> 0,8411,  $n_D = 1,4569$ ,  $[\alpha]_D = -47,06^\circ$ ; Ausbeute 15 g; die Eigenschaften des l-Carans decken sich völlig mit dem aus Pulegon erhaltenen. — *Bromid* (III),  $C_{10}H_{17}Br$ , aus 16 g l-Caran mit rauchender Bromwasserstoffsäure in der Kälte; D.<sup>20</sup> 1,1774,  $n_D = 1,4910$ ,  $[\alpha]_D = -6,40^\circ$ ; Ausbeute 15 g. — *l<sup>8(10)</sup>-m-Menthen* (IV),  $C_{10}H_{18}$ , aus dem Bromid III. beim Kochen mit Anilin; Kp.<sub>751</sub> 171—172,5°, D.<sup>20</sup> 0,8202,  $n_D = 1,4585$ ,  $\alpha = \pm 0^\circ$ ; als bei einem neuen Versuch von einem Bromid ausgegangen wurde, das nur durch kurze Behandlung des l-Carans mit HBr dargestellt worden war,

entstand ein aktives *m*-Menthen:  $[\alpha]_D = -8,06^\circ$ . — Jodid (V.), aus dem  $\Delta^{(8)}\text{-m}$ -Menthen mit rauchender Jodwasserstoffsäure. —  $\Delta^{(8)}\text{-m}$ -Menthen (VI.),  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$ , aus dem Jodid V. beim Erhitzen mit alkoh. KOH;  $\text{Kp}_{749} 173\text{--}175^\circ$ ,  $\text{D}_{20} 0,8230$ ,  $n_D = 1,4589$ ,  $[\alpha]_D = -0,31^\circ$ . — *m*-Menthan,  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$ , aus dem Jodid (aus  $\Delta^{(8)}\text{-m}$ -Menthen



mit rauchender Jodwasserstoffsäure) durch Reduktion mit HJ im Einschmelzrohr bei  $200^\circ$  10 Stdn. lang;  $\text{Kp}_{758} 168\text{--}168,5^\circ$ ,  $\text{D}_{20} 0,7948$ ,  $n_D = 1,4380$ ,  $[\alpha]_D = +0,45^\circ$ . (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **43**. 1554—62. 29/12. [10/10.] 1911. Tomsk. Organ. Lab. d. Technolog. Inst.) FRÖHLICH.

**N. Kishner**, *Über die Zersetzung der Alkylidenhydrazine. Übergang des Furfurols in  $\alpha$ -Methylfuran.* (Vgl. vorsteh. Referat.) Durch Erhitzen der Alkylidenhydrazine mit einer Seitenkette in Ggw. von festem KOH lassen sich gleichfalls KW-stoffe gewinnen. — *Furylidenhydrazin* (II.) aus *Furfurol* (I.) und *Hydrazin*



hydrat (50%) in der Kälte. —  $\alpha$ -Methylfuran (III.),  $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}$ , aus dem rohen *Furylidenhydrazin* mit KOH;  $\text{Kp}_{757} 64^\circ$ ,  $\text{D}_{20} 0,9159$ ,  $n_D = 1,4344$ ; farblose Fl. von benzolartigem Geruch; die Rk. mit Fichtenspan u. Salzsäure ist grün; mit Isatinschwefelsäure entsteht Purpurfärbung. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **43**. 1563—65. 29/12. [12/10.] 1911. Tomsk. Organ. Lab. d. Technol. Inst.) FRÖHLICH.

**George Ballingall Neave**, *Die katalytische Wirkung des Kupfers bei  $300^\circ$  auf einige Alkohole der Terpengruppe.* (Vgl. The Analyst **34**. 346; C. 1909. II. 1082.) Entsprechend ihrer sekundären Natur werden *Borneol*, *Fenchylalkohol* und *Menthol* durch Cu bei  $300^\circ$  in die entsprechenden Ketone: *Campher*, *Fenchon* und *Menthon* verwandelt; die beiden tertiären Alkohole *Terpineol* und *Terpin* liefern *Dipenten*. Aus *Isoborneol* erhält man wenigstens zum Teil *Camphen*, was für die tertiäre Natur spricht. *Sobrerol* sollte das ungesättigte Keton *Carvon* liefern; statt dessen entsteht aber unter Ringschluß *Pinol*. (Journ. Chem. Soc. London **101**. 513 bis 515. März. Glasgow. Royal Technical College. Department of Chem.) FRANZ.

**E. Peters**, *Über echte und verfälschte Terpentine.* Fortsetzung der früher (Pharm. Zentralhalle **52**. 1; C. 1911. I. 695) beschriebenen Vergleichsunterss. (Pharm. Zentralhalle **53**. 331—34. 23/3. Dresden.) ALEFELD.

C. T. Kingzett und R. C. Woodcock, *Die Bildung von Ameisensäure in Terpentinöl bei Oxydation durch Luftsauerstoff*. In Ergänzung ihrer früheren Arbeit (Journ. Soc. Chem. Ind. 29. 791; C. 1910. II. 736) haben Vff. den Vorgang der Einw. des O der Luft auf Terpentinöl eingehend studiert. Zu dem Zwecke wurde amerikanisches u. russisches Terpentinöl u. daraus hergestelltes *Pinen* u. *Sylvestren* der Einw. von O der Luft bei gewöhnlicher u. bei erhöhter Temp., bei Ggw. und unter Ausschluß von W. ausgesetzt u. die Oxydationsprodd. untersucht. An solchen wurden nachgewiesen Ameisensäure, Essigsäure u.  $H_2O_2$ . Vff. führen diesen Befund auf die B. eines organischen Peroxyds zurück u. entweder auf die gleichzeitige B. von Ameisensäure und Essigsäure oder besser von Formaldehyd und Acetaldehyd; diese beiden Aldehyde gehen sofort in die entsprechenden SS. über, wenn sich infolge Hinzutrittes von W. aus dem organischen Peroxyde  $H_2O_2$  abspaltet. (Journ. Soc. Chem. Ind. 31. 265—68. 30/3. [8/1.\*]) RÜHLE.

Schimmel & Co., *Ätherische Öle. Öl von Acronychia laurifolia Bl.* Das aus den Blättern dieser *Kisarira* genannten Lauracee erhaltene Öl zeigte  $D_{20}^{20}$  0,915;  $\alpha_D = +1^\circ 52'$ ; VZ. 11; EZ. nach Actlg. 50,5; enthält keine Aldehyde. Öl von *Andropogon intermedius*. Ausbeute nur 0,03%;  $D_{20}^{20}$  0,919;  $\alpha_D = -15^\circ 30'$ . *Andropogon odoratus* liefert 0,35% Öl;  $D_{20}^{20}$  0,914;  $\alpha_D = -31^\circ 10'$ ; *Andropogon procerus* (?) nur 0,08% Öl. — *Atlantöl*. Das aus Wurzeln gewonnene Destillat besteht aus farblosen Nadeln, die von wenig braunem Öl durchtränkt sind. F. ca. 40—45°. Geruch eigenartig an Ladanum erinnernd.  $D_{20}^{20}$  1,0374 (überschmolzen);  $\alpha_D = +123^\circ 45'$ ;  $n_D^{20} = 1,52208$  (überschmolzen); SZ. 6,4; EZ. 180,0, nach Actlg. 199,0. Öl von *Artemisia frigida Willd.* (*Wild Sage*). Die in Süd-Dokota gesammelten Pflanzen lieferten nach RABAK (U. S. Dep. of Agriculture, Bur. of Plant Industry Bull. N. 235) 0,26% Öl;  $D_{20}^{20}$  0,940;  $\alpha_D = -24,2^\circ$ ;  $n_D^{24} = 1,4716$ ; löslich in 1 Vol. 80%ig. Alkohol; SZ. 2,5; EZ. 25, nach Actlg. 139. Das Öl scheidet beim Stehen 3% *l-Borneol* ab und enthält als freie SS. *Caprylsäure* und *Önanthsäure*, verestert *Önanthsäure*, *Valeriansäure* und Spuren von *Ameisensäure* und *Undecylsäure*, ferner reichlich *Borneol* (35,6%), *Cineol* (ca. 20%), *l-Fenchon* (ca. 10%) u. den *Önanthsäurerester des Borneols* (6,8%). Öl von *Artemisia lavandulaefolia* (?). Das schon früher (vgl. Ber. April 1909. 18; C. 1909. I. 1564) erwähnte Öl stammt wahrscheinlich von einer anderen Pflanze. Die durch PAe. aus dem Öl ausgefällte feste *Verb.*  $C_{12}H_{14}O_2$  ist wahrscheinlich der Methylester einer unbeständigen S. — *Campheröl*. Unters. des Imperial-Instituts, London. I. Öl aus Splintholz. Ausbeute 0,4%.  $D_{15}^{15}$  0,9641;  $\alpha_D = -7^\circ 30'$ ; VZ. 30,1; l. in 1,1 Vol. 80%ig. A. II. Öl aus Zweigen und Ästen. Ausbeute 0,52%.  $D_{15}^{15}$  0,9681;  $\alpha_D = -7^\circ 30'$ ; VZ. 30,1; l. in 1,1 Vol. 80%ig. A. III. Öl aus Zweigen aus Stümpfen. Ausbeute 0,14%.  $D_{15}^{15}$  0,9327;  $\alpha_D = -0^\circ 28'$ ; VZ. 13,3; unl. auch in 10 Vol. 80%ig. A. I. und II. waren hellgelb und besaßen Geruch nach Eucalyptusöl. III. war dünnflüssiger und roch stärker. *Chlorocodonwurzelöl*. *Chlorocodon Whitei Hook* kommt in Deutsch-Ostafrika wild vor u. wird seiner Samenhaare wegen auch dort angebaut. Das Öl war identisch mit dem früher (vgl. Ber. Okt. 1911. 28; C. 1911. II. 1802) beschriebenen. Der dabei erhaltene feste Aldehyd liefert mit Anilin in alkoh. Lsg. *p-Methoxyalicylidenanilin*. Gelbe Blättchen. F. 67—68°. Öl von *Cinnamomum Parthenoxylon Meissn.* Das aus den Sägespänen des Selasianholzes destillierte Öl zeigte:  $D_{15}^{15}$  1,067;  $\alpha_D = +1^\circ 3'$ ; VZ. 8,4; EZ. nach Actlg. 11,8. — *Citronellöl*. Aus einem großen Posten einwandfreien Öles wurde durch Fraktionieren *l-Camphen* zum ersten Male in fester Form erhalten. F. 49—50°. Kp. 160 bis 163°;  $[\alpha]_D = -173^\circ 22'$  (in 10,2%ig. Chlf.-Lsg.). Bei der Oxydation einer camphenhaltigen Fraktion  $D_{15}^{15}$  0,8636;  $\alpha_D = -67^\circ 46'$ ;  $n_D^{20} = 1,47009$ ; mit alkal.  $KMnO_4$  bei 0° wurden neben Camphencamphersäure Spuren einer Säure, F. 180°,

erhalten, die nicht mit Bernsteinsäure identisch war. Neben den bereits bekannten Bestandteilen wurde in den dipentenhaltigen Anteilen ein neues *Terpen*,  $C_{10}H_{16}$ , von esdragonartigem Geruch isoliert,  $D_{15}$  0,8315;  $\alpha_D = -29^\circ 54'$ ;  $n_D^{15} = 1,48287$ , unl. in Ameisensäure, das sich durch seine niedrige  $D$ . auszeichnete u. leicht verharzte. Bei der Reduktion nach PAAL mittels kolloidalem Pd unter Anwendung von protalbinsaurem Na als Schutzkolloid wurde ein *hydriertes Terpen*,  $C_{10}H_{18}$ , erhalten: Fraktion I. Geruch citronenartig;  $Kp.$  41°;  $D_{15}$  0,7989;  $\alpha_D = -13^\circ 28'$ . II.  $Kp.$  41–43°;  $D_{15}$  0,8084;  $\alpha_D = -17^\circ 53'$ . *Linalool* scheint kein Bestandteil des Öles zu sein, dagegen ein ihm im Geruch ähnlicher A., ferner ein A., der vielleicht mit Thujylalkohol identisch ist. Mit Sicherheit wurden nachgewiesen *Nerol*, *der Essig- u. n-Buttersäureester des d-Citronellols*, *Geranylacetat* u. ein *Sesquiterpen*,  $C_{15}H_{24}$ ;  $Kp.$  95–96°;  $Kp.$  249–252°;  $D_{15}$  0,8924;  $\alpha_D = -13^\circ 2'$ ;  $n_D = 1,49281$ .

Die Gewinnung des Citronenöles wurde wesentlich verbessert durch ein neues Verf. Von den frisch gepflückten Citronen wird die gelbe ölhaltige Schicht abgeschält und in einer Maschine zerrissen und zermalmt. Der Brei wird mit W. versetzt u. ohne vorheriges Auspressen mit direktem Wasserdampf unter 50–60 mm Druck destilliert, bis kein Öl mehr übergeht. Hierbei ist jede indirekte Heizung mit Manteldampf zu vermeiden. Das Destillationswasser findet zur Verdünnung des Schalenbreies der nächsten Dest. Verwendung. Ausbeute 0,3% Öl vom Gewicht der Citronen. Das Öl hatte reinen Geruch;  $D_{15}$  0,8551;  $\alpha_D = +55^\circ 30'$ ;  $\alpha_D$  der ersten 10% des Destillats =  $+48^\circ$ ; Citral 3,4% und  $D_{15}$  0,8547;  $\alpha_D = +56^\circ 22'$ ;  $\alpha_D$  der ersten 10% =  $+50^\circ 4'$ ; Citral 4,5%. Bei erhöhter Temp. geht mehr Öl über, aber von weniger reinem Geruch. Das Temperaturoptimum liegt vielleicht bei 50–60°, wenn die Temp. des Kühlwassers höher als 20° ist. Die so bei 50° erhaltenen wachsfreien Destillate behalten etwa 1 Jahr ihren reinen Geruch, bei 100° destillierte Öle werden schon nach Wochen schlecht. Nach KLEBER (Americ. Perfumer 6. 284) eignet sich zur Best. von *Citral* im Citronenöl und *Citronellal* im Citronellöl eine Methode, die darauf beruht, daß Phenylhydrazin bei Benutzung von Äthylorange als Indicator mit Mineralsäuren sich scharf titrieren läßt, während die Phenylhydrazone neutral auf Äthylorange reagieren. Die Methode liefert brauchbare Werte. — *Gingergrasöl*.  $D_{20}$  0,928;  $\alpha_D = +46^\circ 5'$ . Ausbeute 0,1%.

*Ivadöl*. Aus trockenem, blühendem Kraut in ca. 0,37% Ausbeute; blaugrünes Öl von intensivem, narkotischem Geruch, der an Valeraldehyd, Cineol und Thujon erinnerte;  $D_{15}$  0,9330;  $n_D^{20} = 1,47607$ ; SZ. 7,5; EZ. 18,7, nach Actlg. 91,5; l. in 0,7 Vol. u. mehr 50%ig. A. unter Abscheidung von Paraffin. Enthält Valeraldehyd u. l-Campher. — *Knoblauchöl*. Nachweis des S durch Zerreiben mit Pb-haltigem Hg.

*Amerikanisches Krauseminzöl*.  $D_{25}^{25}$  0,9290;  $\alpha_D^{25} = -52,16^\circ$ ;  $n_D^{25} = 1,4866$ ; EZ. 12,4; nach Actlg. 36,4; in 1 Vol. 80%ig. A.; enthält nach E. K. NELSON (U. S. Dep. of Agriculture, Bureau of Chem. Circular N. 92) ca. 66% *Carvon*, außerdem *Phellandren* u. l-*Limonen*. Als Geruchsträger erwies sich das *Acetat des Dihydrocarveols*. Neben Essigsäure und vielleicht auch Buttersäure, Capron- oder Caprylsäure wurde eine *Säure*, F. 181–184°, isoliert. — *Lavendelöl*. F. DELPHIN (Svensk Farmaceutisk tidskrift 1912, N. 5) weist *Cocosäther* und *Phthalsäureester* als Verfälschungsmittel nach, die sich nach dem früher (Ber. Oktober 1911; C. 1911. II. 1802) erwähnten Verf. der fraktionierten Verseifung nachweisen lassen. Zu beachten ist hierbei, daß verharzte Öle zunächst mit Wasserdampf zu rektifizieren sind, da sonst eine Verfälschung vorgetäuscht werden kann. *Lavanin*. *Lavandula fragans*  $\times$  *latifolia* Chatenier. Diese durch eine Kreuzung von Lavendel und Spik entstehende Spezies findet in Südfrankreich zunehmende Ausbreitung u. Verwendung. Es ist unter dem Namen *lavande bâtarde*, *grosse lavande*, *badasse* etc. bekannt. Sein Öl enthält nach LAMOTHE (Parf. moderne 5. 9) ca. 24% Ester. Ein Probe-

muster zeigte  $D_{15}^{15}$  0,8911;  $\alpha_D = -3^\circ 25'$ ; EZ. 51,5 = 18% Ester (ber. als Linalylacetat); l. in 2 Vol. und mehr 70%ig. A.; das Öl hat bitteren, krautartigen u. campherigen Geruch. E. TH. BREWIS und J. C. UMNEY (Perfum. and Essent. Oil Record 3. 5) bringen den Verharzungsgrad von alten Lavendelölen mit dem Feuchtigkeitsgehalt der Öle in Verbindung. — *Linaloeöl Cayenne*. Das aus den Vorläufen u. Destillationswässern erhaltene Öl enthielt *Furfurol*, *Isovaleraldehyd* (?) in Spuren, ferner *Cineol*, *Dipenten* und ein *aliphatisches Terpen*, das mit Eg. und  $H_2SO_4$  einen Ester lieferte u. daraus einen *Alkohol*, Kp. 210–215°,  $D_{15}^{15}$  0,915, der leicht verharzt und Geruch nach Linalool u. Terpeneol besitzt. — *Öl von Melaleuca trichostachya Lindl.* wird nach BAKER und SMITH (Journ. and Proc. Royal Soc. of N. S. Wales 44. 592) aus trockenen Blättern in 1,25–2,58% Ausbeute erhalten;  $D_{15}^{15}$  0,9144–0,9153;  $\alpha_D = +2,3$  bis  $+3,1^\circ$ ;  $n_D^{20} = 1,4636$ – $1,4655$ ; VZ. 2,1–2,8; EZ. nach Actlg. 13,9; l. in 1,3 Vol. 70%ig. A. Enthält 80% *Cineol*, außerdem *Terpinylacetat*, Spuren von Phenol und niedrigsd. Aldehyden und ein Sesquiterpen (?);  $D_{15}^{15}$  0,934;  $n_D = 1,4985$ . *Öl von Melaleuca bracteata*. Aus Blättern und Zweigspitzen in 0,643–0,964% Ausbeute erhalten;  $D_{15}^{15}$  1,032 bis  $D_{10}^{10}$  1,0358;  $\alpha_D = -1,4$  bis  $-3,1^\circ$ ;  $n_D^{20} = 1,5325$ – $1,535$ ; SZ. 0,7–1,26; VZ. 5,3–20,8; EZ. des verseiften Öles nach Actlg. 24,57; l. in 0,7–0,8 Vol. 70%ig. A. Enthält Eugenol, Zimtsäure, frei und gebunden, Zimtaldehyd, l-Phellandren, Methyleugenol 70%. Ein als Probe gesandtes gelbes, angenehm riechendes Öl zeigte:  $D_{15}^{15}$  1,0422;  $\alpha_D = -1^\circ 10'$ ;  $n_D^{20} = 1,53428$ ; SZ. 0,4; EZ. 20,8, nach Actlg. 31,0; l. in 1,5 Vol. und mehr 70%ig. A. *Öl von Micromeria japonica Miq.* Liefert aus trockenem Kraut 0,7% gelbes, nach Pfefferminze riechendes Öl, in dem l-*Menthon* nachgewiesen wurde. *Moschuskörneröl*, normales Destillat von wachsartiger Konsistenz;  $D_{15}^{15}$  0,891–0,892; SZ. 75–132; EZ. 66–113; E. 38–39°; unl. in 10 Vol. 90%ig. A. Ein Öl, F. ca. 47°, hatte  $D_{15}^{15}$  0,8834; l. in ca. 2 Vol. und mehr 90%ig. A.; E. 42–43°. Nach Entfernung der geruchlosen Bestandteile wurde ein fl. Öl erhalten;  $D_{15}^{15}$  0,9088–0,9123;  $\alpha_D = +0^\circ 14'$  bis  $+1^\circ 19'$ ;  $n_D^{20} = 1,47421$ – $1,47646$ ; SZ. 0–2,4; EZ. 167,7–180,5; l. in 3–6 Vol. und mehr 80%ig. A. — *Muskatrindeöl*. VZ. 14; EZ. nach Actlg. 37,5. — *Algerisches Myrtenöl* zeigt die Eigenschaften des korsischen Öles. — *Seychellennelkenöl*.  $D_{15}^{15}$  1,0470;  $\alpha_D = -1^\circ 30'$  und  $D_{15}^{15}$  1,0485;  $\alpha_D = -1^\circ 6'$ ; Phenole 85%; l. in 1,5 Vol. 70%ig. A., bei 4 Vol. und mehr Trübung. — *Öl von Persea pubescens (Pursh) Sarg.* 0,2% Öl aus Blättern;  $D_{15}^{15}$  0,9272;  $\alpha_D = +22,4^\circ$ ;  $n_D^{25} = 1,4695$ ; SZ. 2,8; EZ. 14,5, nach Actlg. 64; l. in 0,3 Vol. 80%ig. A., bei 5 Vol. und mehr Trübung. Enthält nach RABAK (vgl. obiges Zitat) *Buttersäure*, frei und verestert, ferner *Valeriansäure-* und *Önanthensäureester*, *d-Campher* 21%, *Cineol* 20%, *Borneol*, *Formaldehyd*. — *Japanisches Pfefferminzöl*. In den Vorläufen des Öles konnte *d-Äthyl-n-amylcarbinol*,  $C_8H_{15}CH(OH)C_5H_{11}$ , isoliert werden; Kp. 178,5–179,5°;  $D_{15}^{15}$  0,8276;  $\alpha_D = +6^\circ 26'$ ;  $n_D^{20} = 1,42755$ .  *$\alpha$ -Naphthylurethan*, F. 81–82°, aus verd. Methylalkohol. Das durch Oxydation erhaltene *Äthyl-n-amylketon* zeigte Kp. 170°;  $D_{15}^{15}$  0,8255;  $\alpha_D = +0^\circ 22'$ ;  $n_D^{20} = 1,41556$ . Eine Lieferung von *Menthol* war stark mit  $\alpha$ -Bromcampher verfälscht. — *Öl von Ramona stachyoides*. Farbloses, nach Campher riechendes Öl;  $D_{15}^{15}$  0,9144;  $\alpha_D = +30,2^\circ$ ;  $n_D^{24} = 1,4682$ ; SZ. 2; EZ. 2,5, nach Actlg. 27,1; l. in 1,5 Vol. 70%ig. A. Enthält nach RABAK (vgl. obiges Zitat) *d-Campher* 40%, *Cineol* 22,5%, *Ameisensäure* und *Essigsäure*. — *Rasamaöl*.  $D_{15}^{15}$  0,924;  $\alpha_D = -51^\circ 24'$ ; Sesquiterpene; Kp. 250–258°. — *Bulgarisches Rosenöl*. Ein Öl erwies sich als verfälscht mit *Gurjunbalsamöl*, das durch Oxydation mit  $KMnO_4$  in Acetonlsg. nach DEUSSEN und PHILIPP (vgl. LIEBIGS Ann. 374. 105; C. 1910. II. 1053) nachgewiesen wurde in der von Paraffin befreiten Fraktion; Kp. 4. 95,5°;  $D_{15}^{15}$  0,9206;  $\alpha_D = -81^\circ 56'$ ;  $n_D^{20} = 1,50049$ . Es empfiehlt sich bei Ölen, die stärker als  $-2^\circ 30'$  drehen, die Stearoptene genauer zu untersuchen, da dann eine Verfälschung mit Gurjunbalsamöl vorliegen kann. In 2 Ölen wurde ein Zusatz von

6% A. konstatiert. — *Saturejaöl*. Zwei Öle aus blühendem Kraut von *Satureja montana* waren von citronen-, resp. bräunlichgelber Farbe u. rochen thymianartig. I. In Barrême destilliert 0,23% Öl;  $D_{15}^{15}$  0,908;  $\alpha_D = -1^\circ 42'$ ;  $n_D^{20} = 1,49488$ ; l. in 8 Vol. und mehr 80%ig. A. II. In Sault destilliert 0,15% Öl;  $D_{15}^{15}$  0,9194;  $\alpha_D = -4^\circ 48'$ ; l. in 1,5 Vol. u. mehr 80%ig. A. 32% Carvacrol. — *Spiköl*. Die Löslichkeit der Öle in 60%ig. A. ist im allgemeinen gleich (6–7,5 Vol.), und die Verschiedenheiten sind unabhängig von der Gegend. Swl. waren Öle aus Forcalgnier 20 Vol. und Montségur 14 Vol. *Sternanisöl*. Verfälschung fettes Öl. *Terpentinöl*. Nach H. H. ROBINSON (Proceedings Chem. Soc. 27. 247) enthält das Öl von *Pinus longifolia* *Dipenten*. *Sylvestren* kommt nicht als solches vor, sondern entsteht erst bei der Behandlung mit HCl.

*Trawasblätteröl*;  $D_{15}^{15}$  0,9127;  $\alpha_D = -20^\circ 12'$ ;  $n_D^{20} = 1,46377$ ; l. in 1,1 Vol. und mehr 80%ig. A.; in verd. Lsg. Opalescenz. Enthält Cineol und erinnert im Geruch an Kardamomen. — *Walnußblätteröl*. Olivbraune, bei  $10^\circ$  halbfeste Öle, die bei  $20^\circ$  geschmolzen waren und den Geruch der Nußblätter besaßen. Aus den Lsgg. in 90%ig. A. schied sich viel Paraffin ab. F.  $61-62^\circ$ . I. In Miltitz destilliertes Öl. Ausbeute 0,014%<sub>0</sub>;  $D_{30}^{30}$  0,9137;  $\alpha_D = \pm 0^\circ$ ;  $n_D^{25} = 1,49657$ ; SZ. 9,3; EZ. 27,0. II. In Barrême destilliertes Öl: In W. nicht l. 83%<sub>0</sub>; Ausbeute 0,0072%<sub>0</sub>;  $D_{30}^{30}$  0,9174;  $\alpha_D = -17^\circ 36'$ ;  $n_D^{25} = 1,49177$ ; SZ. 3,7; EZ. 9,3. In W. gel. Öl 17%<sub>0</sub>; Ausbeute 0,0013%<sub>0</sub>;  $D_{15}^{15}$  0,9231;  $\alpha_D = -16^\circ 12'$ ;  $n_D^{25} = 1,49366$ ; SZ. 4,7; EZ. 9,7. Gesamtöl 0,0087%<sub>0</sub>;  $D_{15}^{15}$  0,9185;  $\alpha_D = -17^\circ 0'$ ;  $n_D^{25} = 1,49215$ ; EZ. nach Actlg. 98,5. *Wintergrünöl*. Aus 3,3 kg der Blätter und Stengel von *Gaultheria punctata* Bl. wurden in Buitenzorg 23 cem Öl erhalten.  $D_{20}^{20}$  1,175;  $\alpha_D = \pm 0^\circ$ ; VZ. 360,6 (nach 4 Stdn. = 97,9% Methylsalicylat). 880 g Blätter u. Stengel von *Gaultheria leucocarpa* lieferten 3 cem Öl; VZ. 332 (nach 2 Stdn.). Ein in Buitenzorg gewonnenes *Zimtöl* enthielt 74%<sub>0</sub> Eugenol; EZ. nach Actlg. 263.

Als Neuheiten werden beschrieben: Öl von *Aframomum angustifolium* K. Schum. (*Zingiberaceae*) aus dem Samen einer in Deutsch-Ostafrika heimischen Kardamomenart. Farbloses Öl 4,5%<sub>0</sub>;  $D_{15}^{15}$  0,9017;  $\alpha_D = -16^\circ 50'$ ;  $n_D^{20} = 1,46911$ ; SZ. 0,4; EZ. 4,2; l. in 6 Vol. und mehr 80%ig. A. Im Geruch schlechter als Ceylon-Kardamomenöl, erinnert an Cajeputöl.

*Pinen* u. *Limonen* gaben in gereinigtem Zustand EZ. nach Actlg. 1,8 = 0,5%<sub>0</sub>  $C_{10}H_{18}O$ ; ungereinigte oder verharzte Öle EZ. nach Actlg. bis 15 = 4,2%<sub>0</sub>  $C_{10}H_{18}O$ . Ein 4 Jahre altes Pinen zeigte 38,2 = 10,8%<sub>0</sub>  $C_{10}H_{18}O$ . *Dihydrolinalool*. Das aus Citral durch Kochen mit  $K_2CO_3$ -Lsg. dargestellte Methylheptenon lieferte mit  $MgJC_2H_5$  ein Dihydrolinalool, Kp.  $67,5^\circ$ ,  $D_{15}^{15}$  0,8590,  $n_D^{15} = 1,45611$ , das ebenfalls (vgl. Ber. Okt. 1911; C. 1912. I. 245) kein scharf schmelzendes Phenylurethan ergab. (Geschäftsbericht April 1912. Miltitz bei Leipzig.) ALEFELD.

I. Kondakow, *Zur Geschichte des synthetischen Kautschuks*. Vf. weist nach, daß, entgegen den Anschauungen (vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. 1125), die Polymerisation des Divinyls zu kautschukartigen Verb. schon seit längerer Zeit bekannt ist und technisch ausgeführt wird. Gleichfalls ist die Polymerisation des Isoprens und Diisopropenyls vom Vf. schon früher beobachtet worden. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. 1739–42. 29/12. [21/10.] 1911. Jurjew. Lab. d. Pharm. Inst.) FRÖHLICH.

Harry Ingle, *Einige Bemerkungen über die Gummiharze*. Bleiben die Harze längere Zeit mit Luft in Berührung, so ändern sich ihre chemischen Konstanten erheblich; für feingemahlene *Kauriharz* u. *Manilakopal* wurden die in der Tabelle angegeben Werte gefunden.

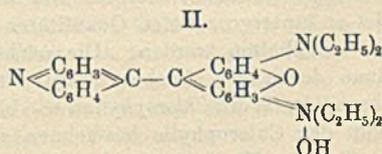
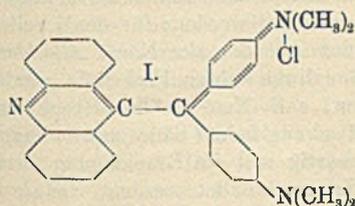
Kauri:	frisch	nach 13 Monaten	nach 2 Jahren
Jodzahl . . . . .	177	117	95
SZ. . . . .	51,7	69	74
Gewichtszunahme	—	7,0%	—

Manilakopal:			
Jodzahl . . . . .	134	94,5	88
SZ. . . . .	156	150	153
Gewichtszunahme	—	5,95%	—

Zur Best. von Kauriharz, Manilakopal u. Dammarharz im Gemisch miteinander kocht Vf. das feingemahlene Harz (10 g) mit einer 5%ig. Lsg. von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (300 bis 400 ccm), filtriert, wäscht mit der  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lsg. nach u. säuert das Filtrat an; die ausgefallenen SS. werden auf gewogenem Filter gesammelt u. gewogen. Dabei gab Kauri 6,1%, Manila 92,9% u. Dammar 2,5%. Unter Zugrundelegung dieser Werte läßt sich bei Behandlung eines Gemisches der 3 Harze in der angegebenen Art u. Weise aus dem Gewichte des erhaltenen Nd. die Zus. des Gemisches berechnen. Zur Best. von Dammarharz im Gemische mit Kauriharz behandelt Vf., abweichend von STEWART (Journ. Soc. Chem. Ind. 28. 348; C. 1909. I. 2027), die feingemahlene Probe mit einem Gemische von 3 Tln. A. u. 1 Tl. Bzl.; der weiße Rückstand wird mit demselben Gemisch nachgewaschen, mit  $\text{CS}_2$  behandelt, die erhaltene Lsg. verdunstet u. der Rückstand gewogen. Kauri- und Manilaharz hinterlassen mit dem Alkohol-Benzolgemisch keinen in  $\text{CS}_2$  l. Rückstand, Dammarharz ergibt dabei 36 bis 44% in  $\text{CS}_2$  l. Rückstands. (Journ. Soc. Chem. Ind. 31. 272—73. 30/3. [19/2.\*].)

RÜHLE.

A. Porai-Koschitz, I. Auschkap und N. Amsler, *Über den Einfluß des Acridinringes auf die Farbe.* (Vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. 518; C. 1911. II. 289.) Beim Ersatz des Benzolringes im Malachitgrün und Pyronin durch den Acridylring wird die Farbe entgegen der Chromophorentheorie von KAUFFMANN



nicht vertieft, sondern das Absorptionsspektrum wird nur etwas nach Rot verschoben. — *Acridylmalachitgrün* (I), wird analog dem Malachitgrün dargestellt aus Acridylaldehyd u. Dimethylanilin mit  $\text{ZnCl}_2$  durch 2 $\frac{1}{2}$ -stdg. Erwärmen; das überschüssige Anilin wird mit Wasserdampf abdestilliert und nach Zugabe von Essigsäure mit  $\text{PbO}_2$ -Paste oxydiert; läßt sich völlig aussalzen als dunkles Pulver mit bronzartigem Reflex; wl. in W., ll. in A.; färbt analog Malachitgrün. — *Leukobase des Acridylmalachitgrüns, Tetramethyldiaminodiphenylacridylmethan*,  $\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{N}_4$ , durch Reduktion des Acridylmalachitgrüns mit Zinkstaub in wss. Lsg.; gelbe Kristalle aus Ä.; F. 171—172°. — *Farbbase des Acridylmalachitgrüns, Dimethylaminodiphenylacridylmethylenchinondimethylammonium*,  $\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}$ , aus der Leukobase durch Oxydation mit  $\text{PbO}_2$ -Paste in essigsaurer Lsg., grünlichgelbe Blättchen — *Farbbase des Acridylpyronins* (II),  $\text{C}_{34}\text{H}_{35}\text{N}_3\text{O}_2$ , aus meso-Acridylaldehyd u. Diäthyl-m-amino-phenol analog Pyronin durch 4-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade in Ggw. von Schwefelsäure, wobei Kondensation zur Farbbase und zugleich Oxydation durch Luftsauerstoff zum Farbstoff stattfindet; die Farbbase wird durch Natriumacetat

gefällt; Ausbeute 84%; ll. in A., Bzl., Aceton, Essigester. — *Acridylpyronin*,  $C_{24}H_{24}N_2OCl$ , entsteht aus der Farbbase mit HCl; dunkelviolettes Pulver; ll. in W.; fluoresciert bräunlich in alkoh. Lsg., in der Durchsicht ist die Lsg. rot; färbt Seide u. Wolle violettrot, tannierte Baumwolle violett. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. 1587—1603. 29/12. [April.] 1911. Petersburg.) FRÖHLICH.

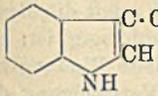
**Andrea Angel**, *Die Isomerisation von halogensubstituierten Diacylaniliden zu Acylaminoketonen*. (Vgl. CHATTAWAY, LEWIS, Journ. Chem. Soc. London 85. 589; C. 1904. I. 1553) *5-Chlor-o-benzoylaminobenzophenon*,  $C_{20}H_{14}O_2NCl = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_3Cl \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ , aus 24 g p-Chloranilin, 55 g Benzoylchlorid und 8 g  $ZnCl_2$  beim Erhitzen auf 100—180° (2 Stdn.) u. dann auf 200—220° (22—23 Stdn.), gelbliche Nadeln aus verd. A., F. 108°, sl. in A., Bzl., Eg., Chlf.; wird nur sehr schwer, am besten durch Erhitzen mit ziemlich konz.  $H_2SO_4$  hydrolysiert zu *5-Chlor-o-aminobenzophenon*,  $C_{13}H_{10}ONCl = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_3Cl \cdot NH_2$ , hellgelbe Nadeln aus A., F. 98°, mit Dampf flüchtig, schwache Base; liefert nach SCHOTTEN-BAUMANN das Benzoylderivat zurück. — *5-Brom-o-benzoylaminobenzophenon*,  $C_{20}H_{14}O_2NBr = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_3Br \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ , aus 17,5 g p-Bromanilin, 4 g  $ZnCl_2$  u. 30 g Benzoylchlorid analog dargestellt, gelbliche Nadeln aus A., F. 122°. — *5-Brom-o-aminobenzophenon*,  $C_{13}H_{10}ONBr = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_3Br \cdot NH_2$ , gelbe Nadeln aus verd. A., F. 111°, ll. in A., Bzl., Chlf., sehr schwache Base. (Journ. Chem. Soc. London 101. 515—19. März. Oxyford. Christ Church.) FRANZ.

**L. Marchlewski** und **J. Robel**, *Über  $\beta$ -Phylloporphyrin*. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau, Reihe A. 1912. 41—46. Januar. — C. 1912. I. 1380.) BLOCH.

**L. Marchlewski**, *Studien in der Chlorophyllgruppe. XIV. C. A. Jacobson* und **L. Marchlewski**, *Über die Dualität des Chlorophylls und das wechselnde Verhältnis seiner Konstituenten*. (XIII. vgl. S. 1380.) Es wird eine Abänderung in der Nomenklatur vorgeschlagen. Derjenige Farbstoff, der in den meisten Fällen in vorwiegender Menge vorkommt, soll als *Neochlorophyll* bezeichnet werden; für den zweiten, meist in untergeordneten Quantitäten auftretenden soll der alte Name *Allochlorophyll* beibehalten werden. Die nächsten Abkömmlinge dieser Farbstoffe werden sodann durch die gleichen Präfixe unterschieden, z. B. Neo- u. Allochlorophyllan, während das Wort *Chlorophyllan* wie bisher die Mischung beider Säureumwandlungsprodd. der Chlorophylle bezeichnen soll. Gleichartig soll die Bezeichnung fortan nur für die Mischung beider grüner Farbstoffe angewendet werden, wie sie in wechselndem Mengenverhältnis in den Blättern vorkommt.

In dieser Arbeit werden vier verschiedene Beweise für die Behauptung beigebracht, daß das Mengenverhältnis des Neochlorophylls zum Allochlorophyll ein wechselndes ist, und zwar nicht nur in Abhängigkeit von der Natur der untersuchten Pflanzen, sondern auch in Blättern derselben Pflanze in Abhängigkeit von äußeren Einflüssen. — Die Beweise gehen dahin: daß 1. die Menge des Allochlorophyllans, die aus Blättern des *Acer platanoides* verschiedener Jahrgänge isoliert werden kann, verschieden ist; daß 2. die Absorptionsbänder im sichtbaren Teil des Spektrums, die von Chlorophyllanen verschiedener Pflanzen erzeugt werden, der Lage nach sehr verschieden sind, trotzdem dieselben nach identischen Methoden dargestellt werden; daß 3. dasselbe gilt in bezug auf die Absorption im ultravioletten Teil des Spektrums; daß 4. die Extinktionskoeffizienten von Lsgg. verschiedener Chlorophyllane, gemessen in demselben monochromatischen Licht, verschieden sein können. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau. Reihe A. 1912. 104—16. Februar; Amer. Chem. Journ. 47. 221—31; Biochem. Ztschr. 39. 174—84. 18/3. Krakau u. Univ. Reno-Nevada.) BLOCH.

Felix Ehrlich, *Über Tryptophol ( $\beta$ -Indolyläthylalkohol), ein neues Gärprodukt der Hefe aus Aminosäuren.* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 139; C. 1911. I. 883.) Ähnlich wie das Tyrosol aus Tyrosin entsteht das Tryptophol ( $\beta$ -Indolyläthylalkohol,



s. Formel), wenn man Hefe auf Lsg. von Tryptophan mit dem üblichen Zuckerzusatz u. anorganischen Nährsalzen wachsen läßt, oder wenn man Tryptophan direkt mit viel Zucker und Preßhefe

vergärt. Letzteres Verf. ist für die präparative Darst. des Alkohols vorzuziehen. Das Tryptophol krystallisiert aus Ä. + PAe. in monoklinen Tafeln, schm. bei 59°; ist sl. in Ä., Methylalkohol, A., Chlf., Eg., ll. in Amylalkohol, Bzl. und h. CS<sub>2</sub>, zwl. in k. W., wl. in Lg. und PAe.; wird aus der wss. Lsg. durch Ätzalkalien in Form eines farblosen, emulsionsartig verteilten Öles abgeschieden, das beim Abkühlen schnell erstarrt. Es besitzt einen sehr schwach bitteren, etwas stechenden Geschmack: destilliert bei höheren Tempp. scheinbar unzers.; spaltet bei stärkerem Überhitzen oder Verbrennen auf dem Platinblech, sowie bei längerem Kochen seiner Lsgg. in Ätzalkalien Indol ab. Wss. Tryptophollsg. geben mit Bromdampf eine farblose Trübung, die sich auf Zusatz von Bromwasser in weißliche, später grau werdende Flocken zusammenballt. Die Flocken lösen sich leicht in Essigester mit schwach gelblicher Farbe.

Die Lsg. des Tryptophols in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> färbt sich beim Erwärmen rot. Mit Glyoxylsäure und konz. HCl oder H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tritt eine braunrote Färbung auf. Beim schwachen Erwärmen mit MILLONS Reagens färbt sich die Lsg. des Tryptophols erst gelblich, dann gelbbraun und trübt sich beim Abkühlen. Mit NaOH versetzte Nitroprussidnatriumlsg. wird von Tryptophol nicht verändert. Die für Indol typische Nitritrk. verläuft negativ. Gibt man zu einer wss. Lsg. des Tryptophols einige Kryställchen Dimethylaminobenzaldehyd, die zur Lsg. des Aldehyds erforderliche Menge A. und einige Tropfen 25%ig. HCl, so entsteht langsam bei gewöhnlicher Temp., sofort bei Wasserbadwärme eine violette Färbung, die noch in Lsgg. von 1:10000 wahrnehmbar ist. (Charakteristische Rk.) Der Farbstoff wird mit blauvioletter Farbe von Amylalkohol aufgenommen und zeigt in dieser Lsg. bei entsprechender Verdünnung ein starkes Absorptionsband im Gelb und ein schwaches im Grün. Die amyalkoh. Lsg. des Farbstoffes färbt sich bei 1—2-stdg. Stehen infolge von Oxydation durch den Luftsauerstoff von oben her rein blau und zeigt in dieser Form eine Verschiebung der Absorptionsstreifen nach Rot und Gelb. — Ein mit der alkoh. Lsg. des Tryptophols getränkter Fichtenspan färbt sich beim Befeuchten mit konz. HCl blau. — *Tryptopholbenzoat*, C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>NO·CO·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. Aus Tryptophol in 20%ig. NaOH mittels Benzoylchlorid. Schwach gelbliche Prismen und Täfelchen aus Lg., F. 76°; ll. außer in W., PAe. und Lg. — *Tryptopholpikrat*, C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>ON·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>. Rote Nadeln aus W., F. 96°; wl. in h. Lg., zwl. in k. W., ll. in Ä., Chlf., Bzl., sl. in A. Die Lsgg. in Bzl. und Lg. sind farblos, die in W. und in den meisten übrigen Lösungsmitteln gelb. Verpufft beim Erhitzen über seinen F.

Tryptophol entsteht auch bei der Vergärung von Tryptophan durch die meisten Arten und Rassen von Hefen, gleichgültig, ob es sich um eine obergärige, untergärige, Wein- oder Kahlmhefe handelt, und findet sich unter den Eiweißspaltungsprodd. aller dieser Hefen neben Fuselöl, Tyrosol etc., daher wahrscheinlich auch in Bier und Wein. — Bemerkenswert ist, daß Kahlmhefen oder ihnen nahestehende Heferasen, wie *Willia anomala*, Tryptophol selbst dann bilden, wenn ihnen als Kohlenstoffnahrung nur Äthylalkohol statt Zucker gegeben wird (vgl. den diesbezüglichen Vers. im Original). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 883—89. 20/4. [14/3.] Breslau. Landw.-techn. Inst. d. Univ.)

SCHMIDT.

**Bruno Levy**, *Über einige neue Carbazolderivate*. Carbazolkalium wurde mit Äthyljodid, n. Propyl-, Isopropyl-, n. Butyl-, sec. Butyl-, Isobutyl-, Isoamyl-, sec. Amyl- und Allyljodid, Benzylchlorid und Triphenylmethylchlorid in Rk. gebracht (Einw. von Methyljodid vgl. EHRENREICH, S. 819). Es zeigte sich, daß die Reaktionsgeschwindigkeit von der Natur des Alkyls in hohem Maße abhängig ist; mit steigendem Mol.-Gew. nimmt sie rasch ab, wird aber durch doppelte Bindung beträchtlich erhöht; auch Benzylchlorid ist sehr reaktionsfähig. Verzweigung der Kohlenstoffkette im Alkyl bewirkt Depression der Reaktionsgeschwindigkeit. Triphenylmethylchlorid reagiert schon bei der Temp. des sd. Benzols unter B. von Triphenylmethylcarbazol. — Äthylcarbazol wurde in guter Ausbeute durch 24-stünd. Einw. von Äthyljodid auf Carbazolkalium bei Zimmertemp. gewonnen. Propyl- und Isopropylcarbazol bildeten sich innerhalb dreier Tage bei Zimmertemp. nur in geringen Mengen; bei 5-stünd. Erwärmen von Carbazolkalium mit dem betreffenden Alkyljodid resultierten gute Ausbeuten an Propyl- und Isopropylcarbazol, wobei sich das Propyljodid als etwas reaktionsfähiger als das Isopropyljodid erwies. Die Butyljodide reagierten innerhalb von 3 Tagen bei Zimmertemp. fast gar nicht; auch nach 5-stünd. Erwärmen war die Umsetzung noch recht unvollkommen, am besten beim n., am schlechtesten beim tert. Butyljodid. Bei dem sec. Amyl- u. Isoamyljodid ließen sich bei Zimmertemp. nach 3 Tagen nur Spuren eines Reaktionsprod. beobachten; nach 5-stünd. Erwärmen auf dem Wasserbad war die Ausbeute klein und in beiden Fällen fast gleich. Allyljodid reagiert mit Carbazolkalium schon bei Zimmertemp. unter beträchtlicher Erwärmung. Benzylchlorid gab ebenfalls schon bei Zimmertemp. Benzylcarbazol; nach 5-stünd. Erwärmen auf dem Wasserbad war die Rk. fast völlig beendet.

Äthylcarbazol, F. 68°. — n. Propylcarbazol,  $C_{15}H_{15}N$ , farblose Nadeln (aus A.), F. 50°. Gibt mit Pikrinsäure in A. ein Pikrat, dunkelrote Nadeln (aus A.), F. 98°. — Isopropylcarbazol,  $C_{15}H_{15}N$ , F. 120°. Pikrat, dunkelrote Nadeln (aus A.), F. 143°. — n. Butylcarbazol,  $C_{16}H_{17}N$ , fast farblose Nadeln (aus A.), F. 58°. Pikrat, rubinrote Nadeln, F. 89°. — Das sec. Butylcarbazol wurde als nichtkrystallisierbaren Öl erhalten. Pikrat,  $C_{16}H_{17}N \cdot C_6H_5O_7N_3$ , rote Nadeln (aus A.), F. 64°. — Isobutylcarbazol, nicht krystallisierbares Öl. Pikrat,  $C_{16}H_{17}N \cdot C_6H_5O_7N_3$ , hellrote Nadeln, F. 177°. — Isoamylcarbazol, Öl. Pikrat,  $C_{17}H_{19}N \cdot C_6H_5O_7N_3$ , dunkelrote Nadeln, F. 85°. — Sec. Amylcarbazol, Öl. Pikrat,  $C_{17}H_{19}N \cdot C_6H_5O_7N_3$ , rote Nadeln, F. 93°. — Allylcarbazol,  $C_{15}H_{13}N$ , farblose Rhomben (aus A.), F. 56°. Pikrat, rote Nadeln, F. 86°. — Benzylcarbazol,  $C_{19}H_{17}N$ , farblose Nadeln (aus A.). Pikrat, rote Nadeln, F. 105°. — Triphenylmethylcarbazol,  $C_{31}H_{23}N$ , farblose, zugespitzte Rhomben (aus Toluol), F. 245°, unl. in W. und A. (Monatshefte f. Chemie 33. 177–84. 29/2. [11/1.\*] Prag. Chem. Lab. d. Deutschen Univ.) HÖRN.

**Frank Lee Pyman**, *Die Synthese von Glyoxalinderivaten, die mit dem Pilocarpin verwandt sind*. (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 99. 1386; C. 1911. II. 760.) Nachdem sich herausgestellt hatte, daß die Bromglyoxaline (Journ. Chem. Soc. London 97. 1814; C. 1910. II. 1480) ähnlich dem Brombenzol zu Kondensationsrkk. nicht geeignet sind, auch durch Alkylmagnesiumhalogenide nicht aktiviert, höchstens teilweise reduziert werden, wurden Kondensationsprodd. der Na-Derivate des  $\gamma$ -Phenoxyäthylmalonsäureäthylesters,  $C_{15}H_{20}O_5 = C_6H_5O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2C_2H_5)_2$ , farbloses Öl,  $Kp_{40}$  226° (vgl. LEUCHS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1507; C. 1911. II. 529) u. des  $\alpha$ -Cyan- $\beta$ -äthylbernsteinsäureäthylesters (JOWETT, Journ. Chem. Soc. London 79. 1348; C. 1902. I. 211) mit 4(5)-Chlormethylglyoxalin dargestellt. Aus diesen konnten Glyoxalinderivate gewonnen werden, die dem Pilocarpin nahe verwandt sind, die aber dennoch keine besonderen physiologischen Wirkungen (P. P. LAIDLAW) zeigen.



(korr.) nach vorherigem Sintern, ll. in h. W., l. in ca. 4 Tln. k. W. (Journ. Chem. Soc. London 101. 530—44. März. Dartford. Kent. Wellcome Chem. Works.) FRANZ.

Charles Moureu und Amand Valeur, *Über das Spartein (XXVII). Die Frage nach der Symmetrie des Sparteins.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] 11. 339 bis 344. 5/4. — C. 1912. I. 1023.) DÜSTERBEHN.

Arthur James Ewins, *Konstitution und Synthese des Damascenins, des Alkaloids von Nigella damascena.* KELLERS (Arch. der Pharm. 246. 1; C. 1908. I. 1289) Ansicht, daß Damasceninsäure 2-Methylamin-3-methoxybenzoesäure ist, konnte durch Synthese aus m-Oxybenzoesäure bestätigt werden. Hierbei wurde ferner gefunden, daß der Damasceninsäuremethylester, KELLERS Methylamascenin, mit dem natürlichen Damascenin identisch ist, das also nicht mit der Damasceninsäure isomer ist.

Experimentelles. 2-Nitro-3-methoxybenzoesäure, aus 20 g m-Methoxybenzoesäure (aus m-Oxybenzoesäure in Methylalkohol, konz. wss. NaOH u. Methylsulfat, F. 107—108°) u. 80 ccm HNO<sub>3</sub> (D. 1,4) bei weniger als 60° in 3 Stdn., rhombische Tafeln aus A., F. 249—250°. — 2-Amino-3-methoxybenzoesäure, C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N, aus 10 g 2-Nitro-3-methoxybenzoesäure in 100 ccm A. bei 3-stg. Erhitzen mit 18 g Sn-Folie und 60 ccm konz. HCl, Tafeln aus W., F. 162—163°, swl. in k. W., ll. in A., Ä., Essigester; die Lsgg. in organischen Fl. fluorescieren blau. C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N·HCl, rhombische Tafeln aus konz. HCl, F. 204—205°. Pikrat, C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, tiefrote Nadeln aus W., F. 172°, wl. in k. W. — 2-Methylamino-3-methoxybenzoesäure (Damasceninsäure), aus 5 g 2-Amino-3-methoxybenzoesäure in 25 ccm Methylalkohol und 4,3 g CH<sub>3</sub>J bei 100° in 3 Stdn., rhombische Tafeln aus Cblf. + A., F. 141 bis 142°, hygroskopisch. C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N·HCl, Krystalle aus A., F. 210—211°. — 2-Methylamino-3-methoxybenzoesäuremethylester (Damascenin), C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N, aus 4 g Damasceninsäurehydrochlorid in 50 ccm Methylalkohol beim Sättigen mit HCl und 5-stgdg. Kochen, Krystalle, F. 23—24°, Kp.<sub>17</sub> 156—157°, Kp.<sub>750</sub> 270° (unter geringer Zers.), die Lsgg. in organischen Fl. fluorescieren blau. C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N·HCl, Prismen aus Ä. + alkoh. HCl, F. 156°, zerfließlich, oder Krystalle mit 1H<sub>2</sub>O aus 80%ig. A., F. 121 bis 122°. Pikrat, C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, gelbe rhombische Tafeln aus W., F. 158 bis 159°. — Zur Isolierung des natürlichen Damascenins wurden die fein zerkleinerten Samen von Nigella damascena mit PAe. extrahiert, die PAe.-Lsg. mit 5%ig. wss. HCl ausgezogen, die saure Lsg. mit festem Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> alkal. gemacht und mit Ä. ausgeschüttelt. (Journ. Chem. Soc. London 101. 544—52. März. London. Herne Hill. The Wellcome Physiolog. Research Labb.) FRANZ.

William J. Hale und Harvey C. Brill, *Über die Bildung von Metathiazinen aus Thioharnstoff.* Wird bei der Kondensation von Nitromalonaldehyd mit Harnstoff (vgl. S. 829) der letztere durch Thioharnstoff substituiert, so verläuft die Rk. in ganz anderer Weise. Das Endprod. ist nicht ein Nitromercaptopyrimidin, sondern eine Verb., welche das S-Atom im Ring enthält, ein  $\beta$ -Nitroimino-m-thiazin (I). Die Aminogruppe des Pseudothioharnstoffs kondensiert sich mit einer Aldehydgruppe des Nitromalonaldehyds, die zweite Aldehydgruppe tritt, in hydratisierter Form, leichter mit der Mercaptangruppe des Pseudothioharnstoffs in Rk. als mit der Imidogruppe. Das Zwischenprod. ist ein Monothioureid des Nitromalonaldehyds (II). Die Menge des als Kondensationsmittel verwendeten Piperidins ist für die Ausbeute von m-Thiazin von erheblicher Bedeutung. Das m-Thiazin ist unl. in Alkali; beim Erhitzen mit NaOH wird es langsam zers., wobei Nitromalonaldehyd auftritt. Beim Erhitzen mit basischer Bleilsg. oder mit HgO wird es nicht entschweifelt, ein Beweis für die Ringlage des Schwefels. Dagegen findet bei gleicher Behandlung des Monothioureids des Nitromalonaldehyds eine Entschweif-



Asche, l. in W.,  $[\alpha]_D = +176^\circ 6$ , bezogen auf aschefreie Trockensubstanz. Gibt bei der Hydrolyse Arabinose und Galaktan. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 5. 344 bis 347. 1/4.)  
DÜSTERBEHN.

**Emile Verdon**, *Über die Pektine der Blätter von Kalmia latifolia L. und der Wurzeln von Verbascum Thapsus L.* Die zuvor mit sd. A. erschöpften Wurzeln von Verbascum Thapsus wurden im Autoklaven bei  $105-110^\circ$  mit W. ausgezogen und der Auszug mit HCl-haltigem A. gefällt. Das so gewonnene Pektin (Ausbeute 0,66% der frischen Wurzel) bildet ein graues, in W. ll. Pulver mit 6% Aschegehalt,  $[\alpha]_D$  der aschefreien Trockensubstanz  $= +158^\circ 45$  (0,0094 g gel. in 25 ccm). Die wss. Lsg. koaguliert unter dem Einfluß von Bleiessig, Barytwasser, Kalkwasser,  $Fe_2(SO_4)_3$  und Pektase. Gibt mit  $HNO_3$  Schleimsäure, mit verd.  $H_2SO_4$  Arabinose. — Die zuvor mit sd. A. erschöpften Blätter von Kalmia latifolia lieferten bei der gleichen Behandlung mit W. wie oben ein Pektin in Form eines schmutzigweißen, in W. l. Pulvers, welches 19,24% W. und 3,50% Asche enthält,  $[\alpha]_D = +158^\circ 62$  (0,1010 g gel. in 25 ccm), bezogen auf aschefreie Trockensubstanz. Verhält sich im übrigen wie das Pektin aus Verbascum Thapsus. — Aus der Mutterlauge dieses Pektins schied sich ein anderes Kohlenhydrat in Form eines weißen, in W. l. Pulvers ab,  $[\alpha]_D = +97^\circ 18$ . Ist kein Pektin und kein Mannogalaktan, reduziert aber nach der Behandlung mit verd.  $H_2SO_4$  FEHLINGSche Lsg. und gibt bei der Einw. von  $HNO_3$  Schleimsäure. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 5. 347—53. 1/4.)  
DÜSTERBEHN.

**E. Herrmann**, *Die Farbstoffe der Pilze.* Zusammenfassung der hierüber veröffentlichten Unterrs. (Pharm. Zentralhalle 53. 334—35. 28/3. Dresden.) ALEFELD.

**Frederick Belding Power und Harold Rogerson**, *Chemische Untersuchung der Scammoniawurzel und des Scammoniums.* Das Harz aus dem alkoh. Extrakt der Wurzel von Convolvulus Scammonia ist nicht völlig identisch mit dem Scammonium. Wie das Harz von Ipomoea orizabensis (S. 922) besteht es im wesentlichen aus Glucosiden und Methylpentosiden der *Jalapinolsäure* und ihres Methylresters, doch scheint in diesem Falle die Methylpentose *Rhamnose* zu sein. Außer diesen Stoffen wurden aus dem Harz ein *Phytosterin*,  $C_{27}H_{46}O$ , Blättchen mit  $1H_2O$  aus Essigester + verd. A., F.  $135-136^\circ$ ,  $[\alpha]_D = -30,1^\circ$  (0,5146 g wasserfreie Substanz in 20 ccm der Lsg. in Chlf.); Acetylderivat, Nadeln aus Essigester, F.  $122-123^\circ$ ; *Ipurunol*, *d*- $\alpha$ -*Methylbuttersäure* und *Tiglinsäure* isoliert. Im wasserlöslichen Anteil des alkoh. Extraktes wurden *Rohrzucker*, *Scopoletin* und *3,4-Dioxyzimtsäure* gefunden. (Journ. Chem. Soc. London 101. 398—412. März. London. The Wellcome Chem. Research Labb.)  
FRANZ.

**J. M. O'Connor**, *Über den Adrenalinegehalt des Blutes.* Die nach verschiedenen Methoden an verschiedenen überlebenden Organen (Froschgefäßpräparat, Uterus, Darm) nachweisbare *pharmakodynamische Wirksamkeit des Blutserums* ist keine reine Adrenalinwrkg. Das gleiche Kaninchenserum, das nach der Uterusmethode ein hohes Adrenalinäquivalent (1 : 200000 bis 1 : 500000) aufweist, zeigt an den Froschgefäßen ein kleineres (1 :  $1\frac{1}{4}$  bis 1 : 1000000) und nach der Wrkg. auf das Froschauge enthält es überhaupt keine nachweisbaren Adrenalinmengen. Aber nicht nur quantitativ, sondern auch qualitativ stimmt die Serunwirkung nicht mit der Wirkung des Adrenalins an allen Organen überein. Die Wirkung des Adrenalins an den vom Sympathikus innervierten Organen (Uterus, Darm, Blase) entspricht stets der Wrkg. der Sympathikusreizung, ist Erregung am Uterus, Hemmung an der Darm- und Blasenmuskulatur. Das Serum wirkt an allen glattmuskeligen Organen immer im Sinne der Erregung, mag die sympathische Innervation erregend

oder hemmend sein. Es ließ sich eine chemische Trennung der Adrenalinwrkg. und der adrenalinähnlichen Serumwrkg. durchführen, beruhend auf der Tatsache, daß Adrenalin beim Durchleiten von O bei Körpertemp. zerstört wird, während die adrenalinähnliche Komponente des Serums unverändert wirksam bleibt. Ein Adrenalinhalt des Serums indiziert sich also durch Abnahme der Wirksamkeit beim Durchleiten von O. Danach enthält das Serum aus Carotisblut und aus dem peripheren Venenblut nur ganz unbedeutende Mengen Adrenalin. Die adrenalin-vortäuschende Wrkg. des Serums wird durch Substanzen bedingt, die während des Gerinnungsprozesses ins Serum gelangen, und die ähnliche Wrkgg. besitzen wie  $\beta$ -Imidazolyläthylamin. Die *Bildung einer gefüßverengenden Substanz bei der Gerinnung* erscheint auch von teleologischer Bedeutung für das Verständnis der Blutstillung.

Soll die Wrkg. der bei der Gerinnung entstehenden Substanz ausgeschaltet werden, so müssen Adrenalinbest. des Blutes in normalem Blut, Hirudin oder Citratplasma erfolgen. Dann läßt sich im peripheren Venenblut und Arterienblut kein Adrenalin nachweisen. Dann kann auch im peripheren Venenblute Basedow-kranker kein Adrenalinhalt festgestellt werden. Hingegen ist im Plasma des Nebennierenblutes Adrenalin immer deutlich nachweisbar (beim Kaninchen 1:1 bis 1:5 Millionen). In den Geweben wird es dann rasch zerstört. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 67. 195—232. 8/3. Heidelberg. Pharmakol. Inst.) GUGGENHEIM.

**Emil Aberhalden**, *Fütterungsversuche mit vollständig abgebauten Nahrungsstoffen. Lösung des Problems der künstlichen Darstellung der Nahrungsstoffe.* Wie die Verss. des Vfs. und zahlreicher Mitarbeiter gezeigt haben, kann der tierische Organismus seinen Eiweißbedarf vollkommen durch das Gemisch von Aminosäuren, welches man durch vollständigen Abbau eines Eiweißkörpers erhält, decken, und zwar gelingt es mit vollständig abgebautem Eiweiß, das gleiche Stickstoffminimum innezuhalten, wie mit Eiweiß selbst. Ein Übergang von Aminosäuren in den Harn bei Verfütterung größerer Mengen des Aminosäurengemisches findet nicht statt. — Während das Glykokoll im Aminosäurengemisch fehlen kann, ohne daß das Gemisch an Wert einbüßt, gilt dies für das Tryptophan nicht. Dieser Befund wurde durch neue Verss. bestätigt. Bei einem weiteren Vers. wurden die in absol. A. 1. Prodd. des Aminosäurengemisches entfernt, also auch Prolin. Das mit A. extrahierte Prod. war dem nichtextrahierten gleichwertig. Der Organismus dürfte Prolin leicht aus Glutaminsäure über Pyrrolidincarbonsäure bilden können. — Arginin scheint durch Ornithin vertretbar zu sein.

Die Frage nach der Verwertbarkeit verschiedenartiger Proteine mit verschiedenem Gehalte an einzelnen Aminosäuren durch den Organismus läßt sich am zweckmäßigsten prüfen, wenn man von vollständig abgebauten Proteinen ausgeht, da dann die verschiedene Verdaulichkeit verschiedenartiger Proteine ausgeschaltet wird. Derartige Verss. ergaben zunächst, daß ähnlich zusammengesetzte Eiweißarten von Organismus quantitativ in engen Grenzen gleich gut verwertet werden. Es gilt dies für abgebautes Milchpulver, Eialbumin, Pferde-, Rind- und Hundefleisch und Blutpulver. Sie waren alle fast gleich gut geeignet, um den wachsenden Hund zur Gewichtszunahme zu bringen. Abgebautes Gliadin dagegen mit seinem hohen Glutaminsäuregehalt und dem fehlenden Lysin wurde viel schlechter verwertet. Daran änderte auch der Zusatz reichlicher Mengen von Lysin nichts. Es zeigt sich, daß ein Protein, z. B. Pflanzenproteine, welches die einzelnen Aminosäuren in einem anderen Mengenverhältnis enthält als unsere Gewebeeiweißkörper, schlechter verwertet wird als ein Protein von ähnlicher Zus. wie die Zellproteine. Durch Zusatz fehlender Aminosäuren und Erhöhung des Gehaltes an den Bausteinen, die an Menge zurücktreten, müßte sich

jeder Eiweißkörper „vollwertig“ machen lassen, vorausgesetzt, daß er im Magendarmkanal abgebaut wird. Einen solchen Vers. hatte der Vf. schon früher mit Gelatine ausgeführt, aber mit nicht ganz eindeutigem Resultat. Es gelang ihm jetzt, abgebaute Gelatine Eiweiß gleichwertig zu machen durch Ersatz der fehlenden Bausteine und Ergänzung der in geringer Menge vorhandenen. Gleichzeitig wurde damit bewiesen, daß die aromatischen Bausteine des Eiweißes unentbehrlich sind.

Nach diesem Befund war anzunehmen, daß man das Eiweiß durch ein künstliches Gemisch der uns bekannten Aminosäuren müßte ersetzen können. Das ist in der Tat der Fall. Es gelang dem Vf., Hunde mit einem künstlichen Gemisch der uns bekannten Aminosäuren im N-Gleichgewicht zu halten. Es fanden sogar beträchtliche Retentionen von N statt. Es ist also auch auf diesem Wege der Beweis erbracht, daß der tierische Organismus an Stelle von Eiweiß mit Aminosäuren allein auskommt. Gleichzeitig schließt Vf. aus diesem Vers., daß alle biologisch unentbehrlichen Aminosäuren uns bekannt sind. — Schließlich verfütterte Vf. noch ein Gemisch, das außer abgebautem Eiweiß auch die übrigen Nahrungsstoffe in abgebauter Form enthielt, Kohlenhydrate als Monosaccharide, Fett als Gemisch von Glycerin und Fettsäuren, Nucleinsäure in durch Nuclease abgebautem Zustand. Außerdem enthielt das Gemisch Knochenasche und Cholesterin. In diesen Verss., die sich bis zu 74 Tagen erstreckten, konnte Vf. zeigen, daß man während sehr langer Zeit einen Hund mit vollständig abgebauten Nahrungsstoffen ernähren kann. Die jungen Versuchstiere nahmen während des Vers. stark an Gewicht zu. Es kann also der tierische Organismus alle seine Zellbestandteile aus den einfachsten Bausteinen bilden. Das Problem der künstlichen Darstellung der Nahrungsstoffe ist hiermit auf das Problem der künstlichen Darst. der einzelnen Bausteine zurückgeführt und damit als gelöst zu betrachten.

In einem Anhang berichtet Vf. noch über die Untersuchung einiger abgebauter Eiweißpräparate nach van Slyke. Es wurde nach dem Kochen mit verd. S. nur in wenigen Fällen erheblich mehr Aminostickstoff gefunden als vor dem Kochen. Solche nur unvollständig verdauten Präparate wurden nicht zu den Stoffwechselversuchen verwendet. (Ztschr. f. physiol. Ch. 77. 22—58. 29/2. 1912. [30/12. 1911.] Halle a. S. Physiol. Inst. d. Univ.)

KEMPE.

**E. Grafe und V. Schläpfer, Über Stickstoffretentionen und Stickstoffgleichgewicht bei Fütterung von Ammoniumsalzen.** Die Verss. der Vff. mit jungen, wachsenden Hunden über Beeinflussung des N-Stoffwechsels durch Ammoniumchlorid oder -citrat ergaben, daß die Fütterung von Ammoniumsalzen unter geeigneten Bedingungen zu einer z. T. recht erheblichen Retention von N führen kann. Mit größeren Mengen Ammoniumcitrat gelingt es sogar, für längere Zeit ein Stickstoffgleichgewicht zu erzielen. Gleichzeitig steigt meist das Körpergewicht, während bei gleich starker Überernährung mit N-ärmer, kohlenhydratreicher Nahrung ohne Zusatz von Ammoniumsalzen sehr erhebliche Gewichtsabnahmen die Regel sind. Eine nachträgliche Ausschwemmung des retinierten N in irgendwie nennenswertem Maße findet nicht statt. Vff. glauben, diese Ergebnisse so deuten zu können, daß der Organismus aus dem Ammoniak und den im Überschuß vorhandenen kohlenhydratartigen Gruppen synthetisch Eiweiß aufgebaut hat. (Ztschr. f. physiol. Ch. 77. 1 bis 21. 29/2. 1912. [31/12. 1911.] Heidelberg. Mediz. Klinik.)

KEMPE.

**Kepinow, Über den Synergismus von Hypophysisextrakt und Adrenalin.** Am LAEWEN-TRENDELENBURG'schen Froschpräparat, an der Pupille und im Blutdruckvers. ließ sich eine Sensibilisierung der Angriffspunkte des Adrenalins durch Be-

standteile der *Hypophyse* nachweisen. Am Froschgefäßpräparat konnte eine beim Schwellenwert liegende Adrenalin-konzentration ( $\frac{1}{2}$  cem 1:40 Millionen) 5 mal verdünnt werden und zeigte bei Ggw. einer fast unwirksamen Menge von Hypophysenextrakt (1:1500 bis 1:2000) eine deutliche Gefäßverengung. An der Pupille der Katze und noch besser des Kaninchens läßt sich durch Instillation sonst unwirksamer Adrenalinmengen (1:200 bis 1:1000) Mydriasis erzeugen, wenn vorher Hypophysenextrakt (1 cem 1:50) intravenös injiziert wurde. Die sensibilisierende Wrkg. einer vorhergehenden Instillation von Hypophysenextrakt ins Auge läßt sich manchmal, aber nicht regelmäßig, durch den Eintritt von Adrenalinmydriasis erweisen. Am enucleierten Froschauge tritt die Adrenalinmydriasis rascher und ausgiebiger ein, wenn die Bulbi vorher der Wrkg. von Hypophysenextrakt ausgesetzt waren. Im Blutdruckvers. am Hunde ruft Adrenalin eine höhere und andauerndere Steigerung und eine ausgesprochenere Pulsverlangsamung hervor, wenn unmittelbar oder wenn gleichzeitig an und für sich kaum wirksame Gaben Hypophysenextrakt (1:500) in den Kreislauf gelangen. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 67. 247—74. 8/3. Heidelberg. Pharmakol. Inst. d. Univ.) GÜGGENHEIM.

### Gärungschemie und Bakteriologie.

H. Will und B. Heuß, *Essigsäureäthylester als Kohlenstoffquelle für Hefe und andere Sproßpilze*. Nach den Verss. der Vff. sind Sproßpilze aus den verschiedensten Gruppen (Saccharomyceten, Torulaceen und Mykodermaarten) befähigt, Essigeste zu assimilieren, wenn dieser als einzige Kohlenstoffquelle dargeboten ist, und eine verhältnismäßig starke Vermehrung der Zellen zu unterhalten. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 35. 123—29. 16/3. [Jan.] München.) KEMPE.

Gabriel Bertrand, Rosenblatt und Frau Rosenblatt, *Aktivität der Aspergillussucrase in Gegenwart von verschiedenen Säuren*. Vff. haben ihre kürzlich (S. 586) angestellten Verss. über die vergleichsweise Hydrolyse der Saccharose durch verschiedene SS. in Ggw. von Hefesucrase unter Ersatz der letzteren durch eine Sucrase aus *Aspergillus niger* wiederholt und dabei folgendes festgestellt. Die aus den früheren Verss. mit Hefesucrase gezogenen, allgemeinen Schlußfolgerungen gelten auch für die Aspergillussucrase, nur ist im letzteren Falle der wechselseitige Einfluß des Enzyms und der Säureradikale oder Anione ein noch größerer wie im ersteren Falle. Das Optimum der Säurekonzentration ist für die beiden Sucrasen fast stets ein sehr verschiedenes. Während die meisten SS. in Ggw. der Aspergillussucrase weniger wirksam sind als in Ggw. der Hefesucrase, wirken Ameisensäure, Phosphorsäure und vor allem  $\text{HNO}_3$  in weit geringeren Mengen mit der Aspergillussucrase als mit dem Hefeenzym. Bei der Propionsäure ist in beiden Fällen das Säureoptimum das gleiche. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 837—39. [25/3.\*]) DÜSTERBEHN.

Gabriel Bertrand und M. Javillier, *Gemeinsame Einwirkung von Mangan und Zink auf die Entwicklung und mineralische Zusammensetzung des Aspergillus niger*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 11. 347—53. 5/4. — C. 1911. I. 1708; II. 155.) DÜSTERBEHN.

H. Ströbel, *Über das Anaphylatoxin Friedbergers*. Im Anschluß an die Mitteilungen ANGELO LURÄS (S. 1484) veröffentlicht Vf. kurz einige Verss., denen zufolge es ohne weiteres gelang, aus Bakterien (Typhus, Meningokokken, Diphtherie) das von FRIEDBERGER als Anaphylatoxin bezeichnete giftige Prod. darzustellen;

das gleiche Prod. wurde auch durch Digestion steriler Agarröhrchen mit Alexin gewonnen. Die Grundlage für das Gift ist das im Nährboden vorhandene Pepton, das Vf. als *Peptotoxin* bezeichnet, weil ihm die Bezeichnung desselben als Anaphylatoxin nicht begründet erschien. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 13. 123. 20/4. [11/3.]) PROSKAUER.

Angelo Lurà, *Bemerkungen zu vorstehenden Ausführungen*. Vf. führt ein Zitat aus der STRÖBELschen Arbeit (C. r. de la Soc. de Biolog. 71. 413) an, aus der geschlossen werden muß, daß STRÖBEL die FRIEDBERGERSche Auffassung teilt. Die tatsächlichen Einwendungen sind übrigens durch die Verss. des Vfs., von FRIEDBERGER und SZYMANOWSKI, sowie MARCORA widerlegt, da die Anaphylatoxinabspaltung auch aus auf peptonfreien Nährböden gewachsenen Bakterien gelang u. in neuerer Zeit FRIEDBERGER und JOACHIMOGLU Anaphylatoxin aus Tuberkelbazillen von albumosefreien Nährböden erhalten haben. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 13. 124. 20/4. Bergamo.) PROSKAUER.

## Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Massobrio Carlo, *Sterilisierung von hypodermischen Lösungen*. Eine Zusammenstellung der praktischsten Sterilisationsverff. auf mechanischem, chemischem und physikalischem Wege, sowie durch trockene und feuchte Wärme. Betreffs Einzelheiten wird auf das Original verwiesen. (Boll. Chim. Farm. 51. 4—8. Januar 1912. [27/11. 1911.] Alessandria.) GRIMME.

F. Jadin und A. Astruc, *Über die Gegenwart von Arsen in einigen pflanzlichen Nahrungsmitteln*. Vff. haben eine Reihe von pflanzlichen Nahrungsmitteln nach der Methode von GAUTIER-BERTRAND auf ihren As-Gehalt hin untersucht und in 100 g Substanz folgende As-Mengen, in Milligrammen ausgedrückt, gefunden. Mistbeetchampignons: 0,006, schwarze Trüffeln: 0,020, Reis: 0,007, rote, getrocknete Bohnen: 0,025, weiße, getrocknete Bohnen: 0,010, getrocknete Kichererbsen: 0,009, geschälte Erbsen: 0,026, Linsen: 0,010, frische Artischocken: 0,010, Bocksbart: 0,007, Zichorie: 0,010, wilde Artischocke: 0,009, Rapünzchen: 0,009, Lattich: 0,023, Spinat: 0,009, Kürbis: 0,009, Saubohnen: 0,020, kleine Erbsen: 0,004, Sellerie: 0,020, Karotten: 0,005, Radieschen: 0,010, Brunnenkresse: 0,012, Blumenkohl: 0,008, wilde Spargel: 0,010, Lauch: 0,003, Walnüsse: 0,013, Haselnüsse: 0,011, Mandeln: 0,025, Datteln: 0,012, Kastanien: 0,005, Äpfel (Reinette): 0,005, Königsbirnen: 0,007, Orangen: 0,011, Mandarinen: 0,012, Ananas: 0,008, Bananen: 0,006. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 893—96. [1/4.\*]) DÜSTERBEHN.

Russell G. Pelly, *Die Zusammensetzung von Bassiafetten*. Es wurde das Fett der Samen von *Bassia butyracea* (mit 61,2—66,9% Fett), *B. longifolia* (mit 55,3—57,8% Fett) und *B. latifolia* (mit 33,0—46,0% Fett) untersucht (vgl. KESAVAMENON, Journ. Soc. Chem. Ind. 29. 1423; C. 1911. I. 502). Die VZZ. der Fette waren entsprechend 200,0, 195,3 und 195,3. Die Trennung der gesättigten SS. von den ungesättigten geschah mittels der Bleisalze. — *Bassia butyracea*. Jodzahl des Fettes: 39,6. Die ungesättigten SS. gaben eine Jodzahl von 92,8; durch Oxydation mit alkal.  $\text{KMnO}_4$  entstand Dihydroxystearinsäure, F. 130—131°; sie bestanden somit hauptsächlich aus Ölsäure, mit Spuren ungesättigterer SS. Die gesättigten SS. hatten F. 62°, Neutralisationswert 217, Jodzahl 3,2; die Trennung von den ungesättigten SS. war also nicht ganz vollständig. In der Hauptsache bestanden sie aus Palmitinsäure, F. 62—63°, Methylster, F. 29°. Somit besteht

das Fett unter Vernachlässigung des Unverseifbaren aus etwa 46% Olein und 54% Palmitin. — *Bassia longifolia*. Die ungesättigten SS. gaben eine Jodzahl von 103; durch Oxydation mit alkal.  $\text{KMnO}_4$  entstand hauptsächlich Dihydroxystearinsäure, F. 130–131°, neben wenig Sativinsäure, F. 156° (vgl. FAHRION, Ztschr. f. angew. Ch. 17. 1482; C. 1904. II. 1521, und KRÍZÁN, Chem. Rev. Fett- u. HARZ-Ind. 16. 1; C. 1909. I. 455). Linolsäuretetrabromid, F. 114–115°, konnte isoliert werden. Die ungesättigten SS. bestehen demnach aus etwa 6 Tln. Ölsäure und 1 Tl. Linolsäure. Die gesättigten SS. gaben Neutralisationswert 200,3, Jodzahl 12,3, enthielten also auch noch ungesättigte SS. Durch fraktionierte Fällung der Mg-Salze wurde Stearinsäure, F. 70°, Methylester, F. 37,5°, erhalten und Palmitinsäure (unrein), F. 57,5°, Methylester, F. 27–28°. Andere gesättigte SS. wurden nicht erhalten. Das Fett besteht demnach aus etwa 60% Olein + Linolin und 40% Stearin + Palmitin. — *Bassia latifolia*. Die ungesättigten SS. gaben bei Oxydation Dihydroxystearinsäure, F. 130°; sie scheinen nur aus Ölsäure zu bestehen. Die gesättigten SS. gaben F. 53°, Neutralisationswert 205, Jodzahl 12,7. Sie bestanden zumeist aus Stearinsäure, F. 67–68°, Methylester, F. 37–38°, neben wenig Palmitinsäure, F. 61°, Methylester, F. 29–30°. Das Fett besteht demnach etwa aus 66% Olein und 34% Stearin und Palmitin. (Journ. Soc. Chem. Ind. 31. 98–99. 15/2. 1912. [4/12.\* 1911].) RÜHLE.

**A. Chaston Chapman**, *Normalwerte für Malzessig*. Malzessig soll ohne Dest. aus Gerstenmalz und Cerealien hergestellt sein, deren Stärke durch Diastase verzuckert worden und nacheinander der alkoh. und Essiggärung unterworfen gewesen ist (United States Dep. of Agric., Circular Nr. 19 v. 26/6. 1906); solcher Art hergestellter Malzessig soll rechtsdrehend sein und in 100 ccm (20°) enthalten nicht weniger als 4 g Essigsäure, 2 g Trockenrückstand, 0,2 g Asche und 0,009 g  $\text{P}_2\text{O}_5$  der wasserlöslichen Asche. Vf. weist nach, daß die Forderung der Rechtsdrehung nicht berechtigt ist, da viele völlig vergorene, echte Malzessige infolge ihres Gehaltes an Eiweißstoffen und deren Spaltprodd. Linksdrehung zeigen oder optisch-inaktiv sind. Es geht dies daraus hervor, daß die Linksdrehung nach kombinierter Fällung mit Hg-Acetat und Phosphorwolframsäure in Rechtsdrehung übergeht. Auch die Anforderung in Betreff des Gehaltes an  $\text{P}_2\text{O}_5$  zeigt, wie wenig ratsam solche Festsetzungen sind, da der Gehalt der Malzessige an  $\text{P}_2\text{O}_5$  sehr von der Art des verwendeten W. (ob weich oder hart) abhängt (vgl. RUSSELL und HODGSON, The Analyst 35. 346; C. 1910. II. 325). (The Analyst 37. 123–27. April. [6/3.\*].) RÜHLE.

## Pharmazeutische Chemie.

**Erich Harnack**, *Über Kollargol und Argentum colloidal*. Vf. untersuchte 6 im Handel als „Argentum colloidal“ bezeichnete Präparate. Der Ag-Gehalt schwankte zwischen 53–79%, der Gehalt an Verunreinigungen zwischen 4–24,3%, der unl. Bestandteile 1,18–75,5%. Infolge dieser wechselnden Beschaffenheit war auch das Verhalten der Lsg. ein verschiedenes. Das Kollargol dagegen besteht aus mindestens 75% kolloidem Ag und etwa 25% Eiweiß, als sog. Schutzkolloid mit einer der elektrischen Ladung der Kollargolteilchen gleichnamigen Ladung. Die letztere ist im Gegensatz zu den gewöhnlichen Metallionen negativ. Die chemischen Befunde bei diesen Handelspräparaten zeigen, wie sehr sich diese Präparate des Argent. colloidal gerade in betreff der wichtigsten u. ausschlaggebenden Eigenschaften vom richtigen „Kollargol“ unterscheiden, da nicht nur der Ag-Gehalt bedeutend variiert, sondern auch das Verhalten der Lsgg. wesentlich verschieden

ist. Es liegt eine Lücke im Arzneibuche vor, u. die Fassung des neu aufgenommenen Artikels, so wie sie vorliegt, hat dadurch, daß sie unwillkürlich den Eindruck der Identität von Kollargol und Arg. colloidal hervorrufft, den schon bestandenen Schaden erheblich vergrößert. Vf. fordert genaue Vorschriften über Prüfung und Feststellung der Eigenschaften für alle kolloiden Metalle des Arzneibuches, wie er sie für das kolloidale Silber als wünschenswert erkannt hat. (Dtsch. med. Wochenschr. 38. 794—95. 25/4. Halle a/S. Pharmakol. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

L. Schwedes, *Crema Venus Carnis und Venuspillen*. Die Unters. dieser zur Entw. der Büste empfohlenen französischen Geheimmittel ergab, daß der Creme aus einer salbenartigen, parfümierten M., die 15% stearinsäures Na, 35% W. und 50% Glycerin enthält, besteht, während die weichen, mit Benzoetinktur überzogenen Pillen von durchschnittlich 0,275 g Gewicht in ihrer Grundmasse aus einem eisen- und tonhaltigen Lakritzen bestehen und pro Stück ca. 8 mg  $\text{NH}_4\text{Cl}$  enthalten. (Apoth.-Ztg. 27. 289. 17/4. Göttingen. Pharm. Lab. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Robert Cohn, *Wasserlösliches Lecithin*. Vf. weist darauf hin, daß die seit einiger Zeit im Handel befindlichen sog. „wasserlöslichen Eierphosphatide“ diese Bezeichnung nicht verdienen, da sie keine Fettsäuren mehr enthalten und ohne weiteres durch ein künstliches Gemisch aus Glycerophosphorsäure und Cholin ersetzt werden können. (Pharmaz. Ztg. 57. 281. 6/4. Berlin.) DÜSTERBEHN.

Ludwig Kroeber, *Oleum Olivarum und Oleum Arachidis D. A.-B. 5*. Vf. führt aus, daß hinsichtlich des Säuregrades des Olivenöles neben der Technik der Darst. zweifelsohne klimatische Verhältnisse eine große Rolle spielen. In dieser Beziehung scheint das Jahr 1910 ganz besonders ungünstig gewesen zu sein, da selbst die feinsten, teuersten Öle dieses Jahres die obere Grenze 4,5 der SZ. erreichten. Anders verhält es sich mit den Ölen des Jahres 1911; Öle mit einer SZ. von 2,25—2,80 sind leicht zu haben. — Zum Nachweis von Sesamöl im Arachisöl ist nach den Beobachtungen des Vfs. die vom D. A. B. vorgeschriebene BAUDOINSCHE Probe zu empfindlich, da sie bereits bei einer technisch nicht zu vermeidenden Verunreinigung von  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ % eine deutlich carmoisinrote, bei einem Gehalt von 1% schon eine himbeerrote Färbung gibt. Hier wäre die weniger empfindliche SOLTSIENSCHESCHE Zinnchlorürprobe, die erst bei einem Gehalt von 1% Sesamöl eine schwache Rosafärbung gibt, vorzuziehen. (Apoth.-Ztg. 27. 278—79. 13/4. München-Schwabing.) DÜSTERBEHN.

L. Rosenthaler und R. Kueny, *Über Ölbestimmung in pharmazeutischen Emulsionen mit Gerbers Acidverfahren*. Das GERBERSCHE Acidverf. ist zur Ölbest. in Lebertranemulsionen, anderen Ölemulsionen und frischen Linimenten brauchbar. Die Emulsionen sind vorher 10-fach mit W., event. unter Zusatz von Gummischleim zu verdünnen. (Apoth.-Ztg. 27. 289—90. 17/4. Straßburg. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

## Agrikulturchemie.

E. Schaffnit, *Zur Aussaat der Sommerung*. Verss. zur Sortierung von Saatgut nach Keimkraft und Triebkraft auf mechanischem Wege mit Windfège und Trieur. Betreffs Einzelheiten wird auf das Original verwiesen. (Illustr. landwirtschaftl. Zeitung 32. 143—44. 24/2. Bromberg. Abteil. für Pflanzenkrankheiten des Kaiser Wilhelms-Inst. f. Landwirtschaft; Sep. vom Vf.) GRIMME.

F. W. Dafert, *Die gegenwärtige Lage der Industrie der künstlichen Stickstoffdünger*. (Österr. Chem.-Ztg. [2] 15. 86—89. 1/4. — C. 1912. I. 942.) BUSCH.

G. Wichern, *Düngerindustrie*. Bericht über die Fortschritte in den Jahren 1909 bis 1911. (Chem.-Ztg. 36. 329—31. 26/3. 354—55. 30/3. 389—92. 9/4. 420—21. 16/4. 434—36. 18/4. 474—75. 27/4. 482—83. 30/4.) BLOCH.

C. v. Eckenbrecher, *Bericht über die Anbauversuche der Deutschen Kartoffelkulturstation im Jahre 1911*. (Vgl. Ztschr. f. Spiritusindustrie 1911. Ergänzungsheft 3; C. 1911. I. 1238.) Aus der umfangreichen Arbeit ist hervorzuheben, daß der Stärkegehalt der Kartoffeln meist ein recht hoher war. Im Mittel der Verss. betrug er 18,2% gegen 17,4% im Jahre 1910. Der höchste Stärkegehalt wurde mit 26,8% beobachtet. — Über die Wrkg. einer starken N-Düngung ergaben die Verss. wechselnde und ungleichmäßige Resultate, so daß keine besonderen Schlußfolgerungen zu ziehen sind. (Ztschr. f. Spiritusindustrie 1912. Ergänzungsheft 1, 3—60.) KEMPE.

J. F. Hoffmann, *Kartoffeluntersuchungen der Ernte 1911*. Vorläufiger Bericht. Die Unterss. geschahen unter den gleichen Gesichtspunkten wie im Vorjahre (vgl. Ztschr. f. Spiritusindustrie 1911. Ergänzungsheft 61; C. 1911. I. 1238). Die salpetergedüngten Kartoffeln lieferten im allgemeinen mehr Eiweiß. Der größte Unterschied im Eiweißgehalt der Trockensubstanz einer Kartoffelsorte im gedüngten und ungedüngten Zustande betrug 4,6%. Insgesamt schwankten die Eiweißzahlen in der Trockensubstanz zwischen 6,5 und dem hohen Wert 17,6%. Widen erwarten zeigte der Gehalt an Trockensubstanz keinen bemerkenswerten Unterschied gegenüber den Jahren 1909 und 1910. (Ztschr. f. Spiritusindustrie 1912. Ergänzungsheft 1. 61—62. Berlin.) KEMPE.

## Mineralogische und geologische Chemie.

Sir Norman Lockyer, *Das Spektrum des Brookschen Kometen*. Die Wellenlängen der beobachteten Banden und Linien des *Kometenspektrums* müssen im Original eingesehen werden. Die Linien  $\lambda\lambda$  3883, 4737, 5165 und 5635 sind identisch mit Linien des *Kohlenstoffs* oder Verbb. des C. Bezüglich der Herkunft der übrigen Linien lassen sich keine sicheren Schlüsse ziehen. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 86. 258—61. 26/3. [8/2.\*].) BUGGE.

Raphael Ed. Liesegang und J. Renck, *Enhydrosbildung*. Die B. der Enhydros unterscheidet sich dadurch von derjenigen der Achate (LIESEGANG, Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1911. 497; C. 1911. II. 932), daß bei jenen die Kieselsäuremembran bald sehr dicht, undurchlässig für W. wurde. Ursprünglich war die Kieselsäure des Mantels und das W. im Innern vereint, dann trat von der Peripherie her Entmischung dieser zwei Bestandteile ein. Vf. beschreiben folgende Erscheinung: In ein Reagensglas wurde Natronwasserglas gebracht und darauf konzentrierte, mit HCl noch angesäuerte Eisenchloridlsg. geschichtet. Letztere rückte an der Gefäßwandung ruckweise nach unten, so daß schließlich ein das Wasserglas einschließender Sack entstand. An der Berührungsfäche von Eisenchlorid und Wasserglas bildete sich dabei eine Membran von Eisensilicat, welche infolge des ruckweisen Vorrückens und teilweisen Wiederrückweichens des Eisenchlorids regelmäßige Schrumpfungswülste aufwies. Bei Verwendung von stärkerer Eisenchloridlsg. oder reiner Salzsäure wird die Kieselsäuremembran viel starrer,

die Schrumpffalten treten zurück, und bei geeigneten Mischungen entstehen Oberflächengebilde, welche mehr denjenigen der Enhydros gleichen. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1912. 193—98. 1/4. Frankfurt a. M. und Marburg.) ETZOLD.

Franz Heritsch, *Das Alter des obersteirischen „Zentralgranits“*. Vf. weist nach, daß der Granit präcarbonisches Alter haben muß und damit nicht den von WEINSCHENK angenommenen metamorphosierenden Einfluß auf die Graphitlagerstätten ausgeübt haben kann. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1912. 198—202. 1/4. Graz.) ETZOLD.

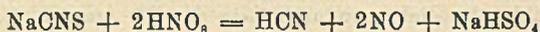
D. Holde, *Zur Nomenklaturfrage der Bitumen*. Begriffsbest. u. Übersicht über natürlich vorkommende Bitumina u. ähnliche aus diesen oder anderen organischen Rohstoffen gewonnene bituminöse Stoffe in einer von dem Vf. aufgestellten Tabelle. (Petroleum 7. 713—14. 3/4. Groß-Lichterfelde.) JUNG.

J. Satterly, *Untersuchungen über den Emanationsgehalt verschiedener Böden und über die Radioaktivität des Sumpfgases und verschiedener Wässer*. Die Arbeit ist im wesentlichen eine Zusammenfassung von drei schon früher referierten Abhandlungen; vgl. S. 604. (Le Radium 9. 101—3. März. [12/3.] Cambridge. Univ. Lab. J. J. THOMSON.) BUGGE.

## Analytische Chemie.

Herbert S. Shrewsbury, *Ein Verfahren zur Bestimmung von Calciumcarbonat in Böden*. 10 g werden mit 100 ccm annähernd 1/4-n. Essigsäure ausgezogen, 25 ccm abfiltriert, eingedampft, geglüht, mit 10 ccm 1/10-n. Essigsäure oder mehr aufgenommen und der Säureüberschuß mit 1/10-n. KOH oder NaOH zurücktitriert (Phenolphthalein). Ein blinder Vers. mit destilliertem W. ist gleichzeitig auszuführen. Etwa vorhandenes Mg kann, nach Entfernung des Ca mit NH<sub>4</sub>-Oxalat, nach THRESH („Prüfung von Wasser und Wasserversorgungsanlagen“) schnell durch Fällung mit Na-Phosphat und Vergleich des Nd. mit in gleicher Weise aus Lsgg. bekannten Gehaltes an Mg erhaltenen Ndd. bestimmt werden. (The Analyst 37. 128—29. April. [6/3.\*] Trinidad. Regierungslab.) RÜHLE.

Harry Silvester, *Bemerkung zum Phenolsulfosäureverfahren zur Bestimmung von Nitraten in Sielwässern*. Während dieses Verf. (vgl. CHAMOT, PRATT und REDFIELD, Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 381; C. 1911. I. 1320) bei Trinkwasser und gut geklärtem Abwasser brauchbare Werte gibt, wird es unzuverlässig bei Sielwässern, die Thiocyanate enthalten, da sich HNO<sub>3</sub> mit letzteren nach der Gleichung:



umsetzt. Zur Best. von Nitrat-N in Abwässern, auch solcher mit Gehalt an Thiocyanaten, wird das Zink-Kupferverf. der Kgl. Kommission für Abwässerbeseitigung (Royal Commission on Sewage Disposal. Methods of Chemical Analysis, Fourth Report., Vol. IV) empfohlen. Zur annähernden Schätzung des Gehaltes an Nitrat-N benutzt Vf. die Rk. mittels Diphenylamin und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. (Journ. Soc. Chem. Ind. 31. 95—96. 15/2. 1912. [14/12.\* 1911].) RÜHLE.

Maurice Pellet, *Verhältnis zwischen dem Flüssigkeitszustande nach Barbey und der Viscosität nach Engler bei Schmierölen*. Ersterer wird im Izometer bestimmt;

er gibt an, wieviel cem Öl während 60 Minuten aus einer Öffnung bekannter Größe bei bestimmter Temp. und konstantem Drucke auslaufen. Letztere ist das Verhältnis der Auslaufzeiten von je 200 cem Öl und W., gemessen im Viscosimeter nach ENGLER. Vf. gibt 2 Formeln an, die gestatten, einen dieser beiden Werte angenähert aus dem anderen zu berechnen. (Bull. d. l'Assoc. des Chim. de Suer. et Dist. 29. 622—24. März. San Pablo [Argentinien]. Zuckersiederei.) RÜHLE.

Tscheischwili, *Über die Reduzierbarkeit neutraler Kaliumpermanganatlösungen in Gegenwart von Neutralsalzen der Schwefelsäure bei verschiedenen Konzentrationen.* Vf. hat den Einfluß der Konzentration neutraler schwefelsaurer Salze auf die Reduzierbarkeit neutraler Permanganatlgg. im Licht untersucht. Eine sorgfältig hergestellte  $\frac{1}{10}$ -n. Lsg. von  $\text{KMnO}_4$  wurde mit Lsgg. von folgenden Salzen gemischt und im Tageslicht sich selbst überlassen:  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{CdSO}_4$ , Chromalaun, Eisenalaun, Aluminiumalaun; die Lsgg. waren von verschiedener Konzentration:  $\frac{1}{1}$ -n.,  $\frac{1}{10}$ -n. und  $\frac{1}{100}$ -n. Die Unterss. über den Verlauf der Reduktion wurden zu verschiedener Zeit durch Titration mit  $\text{FeSO}_4$  vorgenommen: gleich nach der Mischung, darauf nach 24 Stdn., nach einem Monat, 2 Monaten, 3 Monaten und 8 Monaten. Es zeigte sich, daß alle Salze außer Chromalaun eine schwach hemmende katalytische Wrkg. ausüben. Chromalaun hat eine stark beschleunigende Wrkg. Die Konzentration der Salze hat gleichfalls einen Einfluß auf die Aktivität, was besonders bei Chromalaun zu beobachten ist. — Betreffs aller Einzelheiten der Ausführung muß auf das Original verwiesen werden. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. 1402—20. 10/11. [Mai] 1911. Charkow. Pharmazeut. Lab. d. Univ.) FRÖHLICH.

C. Davis und J. L. Foucar, *Über eine volumetrische Methode zur schnellen Bestimmung von freiem Schwefel.* Die Methode ist hauptsächlich ausgearbeitet zur schnellen Best. von freiem Schwefel in Materialien, die sowohl freien Schwefel enthalten, als auch andere in  $\text{CS}_2$  oder anderen Lösungsmitteln l. Substanzen, besonders in *verbrauchtem Oxyd*. Sie beruht auf der quantitativen Verwandlung des Schwefels in Natriumrhodanid durch Digestion mit einer alkoh. Lsg. von Natriumcyanid u. der Titration des Rhodanids in üblicher Weise. Man trocknet 1 g der feinpulverten Probe (60 Maschen) auf dem Wasserbade 1 Stde. lang, bringt in eine 250 cem-Flasche, fügt 1,5 g  $\text{NaCN}$  u. 50 cem absol. A. zu, kocht 2 Stunden lang, dest. den A. vollständig ab, fügt 100 cem h. W. zu und wäscht in einer 250 cem-Flasche und füllt in der Kälte auf. Zu 25 cem dieser Lsg. fügt man 75 cem W. und 5 cem gesättigter Eisenalaunlgg., erhitzt unter Rühren auf  $95^\circ$ , filtriert, wäscht rhodanidfrei, fügt nach dem Abkühlen 5 cem  $\text{HNO}_3$  zu, füllt auf etwa 500 cem mit W. auf u. titriert mit  $\frac{1}{20}$ -n. Silbernitratlgg. Enthält die Probe schon Rhodanat, was bei verbrauchtem Oxyd zumeist der Fall ist, so ist dieses mit W. auszuziehen und eine blinde Best. auszuführen. Soll die Menge des in  $\text{CS}_2$  l. Nichtschwefels gefunden werden, so wird die nach obigem Verf. erhaltene Schwefelmenge von der nach der gewöhnlichen Methode erhaltenen Menge des in  $\text{CS}_2$  Löslichen subtrahiert. (Journ. Soc. Chem. Ind. 31. 100. 15/2. [8/1.]) BLOCH.

Theodor St. Warunis, *Über die Bestimmung des Schwefels in unlöslichen Sulfiden.* Die früher (Ztschr. f. anal. Ch. 50. 270; C. 1911. I. 1441) angegebene Methode zur Best. des Gesamtschwefels mittels Kupferoxyd u. wasserfreier Soda läßt sich auch benutzen, um den Schwefel in unlöslichen Sulfiden rasch u. bequem zu bestimmen. Man mischt 0,5 g feinpulverisiertes Sulfid innig mit einem Gemisch von 4 Tln. Soda und 3 Tln. Kupferoxyd, bedeckt mit einer dünnen Schicht der Soda-Kupferoxydmischung, erhitzt anfangs gelinde, steigert dann die Hitze u. erhitzt

schließlich 2 Stdn. lang mit der vollen Flamme unter öfterem Umrühren der M. mit einem Platindrabt, laugt nach dem Erkalten der Schmelze mit W. aus, filtriert, kocht den Rückstand mit Sodalg., wäscht bis zum Verschwinden der alkal. Rk., übersättigt mit HCl, kocht, dampft unter Zusatz von HCl ein, filtriert von der Kieselsäure und fällt im Filtrat h. mit kochender BaCl<sub>2</sub>. Zur Abhaltung von Oxydationsprodd. des Schwefels im Leuchtgas bringt der Vf. den Tiegel in das Loch einer schräggestellten Asbestscheibe. — Ist in dem zu untersuchenden Sulfid kein Metall enthalten, welches ein wl. Sulfat gibt, so wird der Tiegelinhalt direkt in HCl gelöst. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 869—70. 20/4. [1/3.] Privatlab. Athen.)

BLOCH.

**Ch. Muller**, *Bestimmung der Phosphorsäure mittels Citronensäure-Molybdänsäurelösung*. PELLET hat gefunden, daß der Nd. der Phosphormolybdänsäure von konstanter Zus. erhalten wird, wenn bei der Fällung mit Molybdänsäurelsg. Ammoniumcitrat zugefügt wird. Vf. hat genau festgestellt, wieviel Citrat nötig ist, und fügt dieses bereits zu der Molybdänsäurelsg. hinzu. Es hat sich gezeigt, daß 1 cem Citratlsg. (nach PETERMANN) auf 100 cem Molybdänsäurelsg. nicht überschritten werden sollte. Die Lsg. wird folgendermaßen hergestellt: I. reine Molybdänsäure 50 g, Ammoniak von 22° Bé. 105 cem, W. 90 cem; II. Salpetersäure (D. 1,420) 460 cem, W. 290 cem. Lsg. I wird zu Lsg. II gegeben und 10 cem Ammoniumcitrat nach PETERMANN hinzugefügt; nach 24 Stdn. Stehens wird filtriert. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Suer. et Dist. 29. 619—22. März.)

RÜHLE.

**S. J. M. Auld**, *Die Bestimmung der Phosphorsäure in Böden mittels des Phosphormolybdänsäureniederschlags*. Nach Besprechung der hierüber bereits vorliegenden Arbeiten empfiehlt Vf. folgendes Verf.: Der in üblicher Weise erhaltene gelbe Phosphormolybdänsäurend. wird in verd. NH<sub>3</sub> gel., im Filtrate durch Zusatz von HNO<sub>3</sub> (1 S. : 2 W.) im Überschusse gefällt und nochmals einige Zeit mit 5 cem NH<sub>3</sub>-Molybdänsäurelsg. stehen gelassen. Dann wird schnell durch einen Goochtiegel filtriert, mit 1%ig. HNO<sub>3</sub> nachgewaschen, getrocknet und gegläht, bis der Rückstand eine gleichmäßige blaue Färbung und konstantes Gewicht erlangt hat. Der Faktor zur Umrechnung des erhaltenen Gewichtes beträgt im Mittel 0,0396; er entspricht der Formel P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·Mo<sub>3</sub>O<sub>3</sub>·21MoO<sub>3</sub>. (The Analyst 37. 130—37. April. [6/3.\*].)

RÜHLE.

**Ernest A. Lewis**, *Die Fehlergrenzen der Analysen von Kupfer und Bronzen (Messing)*. Vf. bespricht die Fehlerquellen u. gibt eine Zusammenstellung der zulässigen Fehlergrenzen und der in Arbeit zu nehmenden Substanzmengen für die im Handel mit Kupfer und Bronzen (Messing) in Frage kommenden Materialien. Die Angabe von Analysenzahlen bis auf die zweite Dezimalstelle genau ist nutzlos und irreführend, wenn die angewandten Verf. nur auf die erste Dezimalstelle genaue Werte liefern können. (Journ. Soc. Chem. Ind. 31. 96—97. 15/2. 1912. [14/12.\*] 1911.)

RÜHLE.

**A. Fouchet**, *Bestimmung der Ameisensäure allein oder im Gemisch mit ihren Homologen mittels Kaliumpermanganat in alkalischer Flüssigkeit*. Die Best. erfolgt in ähnlicher Weise wie diejenige der organischen Substanz im Trinkwasser. Gebraucht wird eine 5%ig. KMnO<sub>4</sub>-Lsg., eine 5%ig. Lsg. von kristallisierter Soda, eine Lsg. von 20 g Ferroammoniumsulfat u. 30 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ad 1000 cem, ein Gemisch aus gleichen Volumina H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und W. Man gibt in 2 Erlenmeyerkolben je 40 cem der Sodalg. und 20 cem der KMnO<sub>4</sub>-Lsg. und bringt in den einen Kolben 0,05 g der fraglichen Substanz gel. in etwas W., in den anderen, den blinden Vers. enthaltenden Kolben die gleiche Menge von reinem W. Ist die Ameisensäure in der

Substanz nur in sehr geringer Menge vorhanden, so verwendet man, ohne das Gesamtvolumen der Fl. zu ändern, eine 1 $\frac{0}{100}$ ig.  $\text{KMnO}_4$ -Lsg. und eine entsprechend verd. Ferrosulfatlsg. Man hält die beiden Kolben 3 Min. in sd. W., kühlt ab, versetzt den Inhalt mit je 20 ccm der verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u. 50 ccm der Ferrosulfatlsg. u. titriert den Überschuß an letzterer mit 5 $\frac{0}{100}$ ig.  $\text{KMnO}_4$ -Lsg. zurück. Die Differenz der von dem Inhalt des einen und anderen Kolbens verbrauchten ccm  $\text{KMnO}_4$ -Lsg. gibt, mit 3,51 multipliziert, die in der Probe enthaltene Menge Ameisensäure in mg an. Die Homologen der Ameisensäure werden unter den obigen Versuchsbedingungen nicht oxydiert. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 11. 325—28. 5/4. Rennes. Fak. d. Wiss. Lab. von PERRIER.) DÜSTERBEHN.

C. Bleisch und H. Leberle, *Die Lagerung der Gerste in ihrem Einflusse auf die analytischen Bewertungsmomente*. Vff. untersuchten, ob die mit der chemischen Analyse gewonnenen Daten bei Lagerung der Gerste eine Veränderung erleiden. Nach diesen Verss. scheinen einschneidende Veränderungen in der Zus. der Gerste nicht mehr stattzufinden, wenigstens in dem Sinne, daß eine Handelsanalyse das gleiche Resultat ergeben wird, ob sie drei Monate früher oder später ausgeführt wurde, von dem Moment an, wo die Gerste mälzbar wird, d. h. für die Praxis überhaupt ein Interesse vorliegt. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 35. 101—4. 2/3.) KEMPE.

F. W. F. Arnaud und H. Hawley, *Bemerkungen über die Bestimmung von Butterfett und Cocosfett in Margarine*. Das Verf. von CRIBB und RICHARDS (The Analyst 36. 327; C. 1911. II. 727) ist gut brauchbar bei Vorliegen größerer Mengen von Cocosfett; fällt der Gehalt daran unter 20% (POLENSKESche Zahl unter 2,5), so wird die anzubringende Korrektur zu groß. Vff. stellen verschiedene Formeln auf zur Berechnung des jeweiligen Gehaltes an Butter- und Cocosfett aus den für die REICHERT-MEISZLSche, POLENSKESche und KIRSCHNERSche Zahl gefundenen Werten. Die für die POLENSKESche Zahl anzubringende Korrektur ist aus einer Kurventafel zu entnehmen. (The Analyst 37. 122—23. April. [7/2.\*]) RÜHLE.

Kühl, *Der Nachweis von Essigessenz in Gärungsessig*. Die Best. des Gehaltes an Ameisensäure nach FINCKE (Ztschr. f. Unters. Nahrsgs- u. Genußmittel 22. 88; C. 1911. II. 905) gibt zurzeit das wertvollste Erkennungsmittel für Gärungsessig an die Hand. Bei diesem ist nach FINCKE (l. c.) der Gehalt an Ameisensäure entweder gleich Null oder doch sehr gering. (Dtsh. Essigind. 16. 107—8. 5/4.) RÜHLE.

J. Gordon Parker und J. B. Blockey, *Bemerkung zur Bestimmung von Glucose in Leder*. Zu dem VON SCHROEDERSchen Verf. sind verschiedene Vereinfachungen vorgeschlagen worden, aus Veranlassung deren auch die Einw. von normalem und von basischem Bleiacetat auf die Entgerbung der wss. Lsg. der in W. l. Stoffe untersucht worden ist; dabei hatte sich in jedem Falle herausgestellt, daß bei Verwendung von normalem Bleiacetat höhere Werte für den Gehalt an Glucose erhalten wurden als bei Verwendung von basischem Bleiacetat. Vff. haben deshalb mittels geeigneter Verss. die Ursache hierfür erforscht u. konnten in Übereinstimmung mit STIASNY u. WILKINSON (Collegium 1911. 318; Journ. Soc. Chem. Ind. 30. 1172; C. 1911. II. 1384) feststellen, daß während basisches Bleiacetat die Gerbstoffe vollkommen fällt, normales Bleiacetat dies, zumal bei Ggw. freier S., nicht vermag, und daß der in Lsg. verbliebene Gerbstoff FEHLINGSche Lsg. reduziert und somit einen höheren Wert für Glucose, als dem tatsächlichen Wert entspricht, vortäuscht. (Journ. Soc. Chem. Ind. 31. 268—69. 30/3. [4/3.\*]) RÜHLE.

## Technische Chemie.

**J. Grossmann**, *Bemerkungen über Sielschlamm und seine Aufarbeitung*. VI. weist auf die Schädigungen in hygienischer Beziehung hin, die Sielschlamm und seine unsachgemäße Beseitigung verursachen kann, u. bespricht die verschiedenen gebräuchlichen Verff. zur Aufarbeitung von Sielschlamm unter besonderer Berücksichtigung der dafür aufzuwendenden Kosten. (Journ. Soc. Chem. Ind. **31**. 3—7. 15/1. 1912. [1/12.\* 1911.])

RÜHLE.

**G. P. Lishman**, *Die Produktion von Ammoniumsulfat im Saturator*. Das erhaltene Salz fällt in seinen Eigenschaften, wie Aussehen und sonstige äußere Beschaffenheit, sehr verschieden aus, u. zwar sowohl von Werk zu Werk, wie auch innerhalb eines Werkes, infolge der wechselnden Bedingungen, unter denen im Saturator gearbeitet wird; als solche kommen in Betracht Stärke der S. im Saturator, Temp. der S. und der Gase, sowie deren Gehalt an  $\text{NH}_3$  u. Feuchtigkeit u. a. Vf. hat durch Verss., deren Ergebnisse in einigen Tabellen u. graphischen Darst. niedergelegt sind, die im Saturator sich abspielenden Vorgänge verfolgt u. die Bedingungen festgestellt, die für Gewinnung eines Salzes von der erforderlichen Beschaffenheit in erster Linie von Einfluß zu sein scheinen. (Journ. Soc. Chem. Ind. **31**. 269—72. 30/3. [14/2.\*].)

RÜHLE.

**E. Zschimmer**, *Einfluß der Temperatur und Zeit auf die Doppelbrechung ungleichförmig gespannter Gläser*. Es werden hier bezüglich der Doppelbrechung nur die qualitativen Beobachtungen (Photogramme der „Spannungsbilder“) wiedergegeben, welche bei einer von der endgültigen Methode etwas abweichenden Behandlung des Glases erhalten wurden. Auch die mitgeteilten Temperatur- und Zeitgrößen gelten nur als vorläufige Orientierungswerte. Es wird vor allem der definitive App. zur Spannung und Entspannung der Gläser gegeben. — Kronglas erwies sich als bedeutend widerstandsfähiger gegen permanente Deformation durch Härtung als Flintglas; Flintglas ist viel plastischer als Kronglas. Kronglas verliert seine Elastizitätskraft rascher als Flintglas. Mit der Temp. findet eine beträchtliche Zunahme der Stärke der ungleichförmigen Doppelbrechung statt. Das Kronglas beansprucht zur Entspannung bei gleicher Temp. viel längere Zeiten als Flintglas. (Arch. Physikal. Chem. d. Glases u. d. Keram. Massen **1**. Heft 2. 1—3. Heft 3. 9—12. März. Jenaer Glaswerk.)

BLOCH.

**Ernst Jänecke**, *Über die Konstitution der Portlandzementklinker*. (Nachtrag. Vgl. S. 689.) Nach der optischen Unters. durch **K. H. Schumann** zeigt die Verb.  $8\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  im Dünnschliff unregelmäßigen Querschnitt, leistenförmigstengelförmigen optisch-positiven Längsschnitt, (annähernd) gerade Auslöschung, Zonenbildung, polarisiert in den Farben der ersten Ordnung; Lichtbrechung  $>1,54$ ; rhombisch (oder monoklin). Die Verb. läßt sich auch äußerst leicht (besonders bei Benutzung eines Gipsplättchens an den Polarisationsfarben) in den Dünnschliffen von Klinkern finden. (Ztschr. f. anorg. Ch. **74**. 428. 28/3. Hannover. Techn. Hochschule.)

GROSCHUFF.

**F. N. Speller**, *Herstellung von Röhren aus weichem Stahl im Hinblick auf Korrosion*. Zusammenfassende Besprechung an Hand eigener Verss. der zur Erklärung der Korrosion durch W. und säurehaltiges W. aufgestellten Theorien, sowie des Einflusses der Herst., insbesondere des Gehaltes des Stables an anderen Elementen (C, Mn, P, S, Ni, sowie Oxyde und Schlacke) auf die Größe der Kor-

rosion. Zur Erklärung wird hauptsächlich die elektrolytische Theorie herangezogen, ausgehend von der Tatsache, daß selbst das reinste W. H.-Ionen enthält, und vermöge deren nahezu alle Stoffe, mit denen es in Berührung kommt, einschließlich des Eisens zu lösen vermag. (Journ. Soc. Chem. Ind. 31. 263—65. 30/3. [8/2.\*].)

RÜHLE.

**P. de Sornay**, *Die Konservierung der Bagasse*. (Vgl. WREDE, S. 1157.) Zur Konservierung während weniger Stdn. von zum Zwecke der Unters. entnommener Proben hat sich 40%ig. Formalin (auf 5 kg Bagasse etwa 20 ccm Formalin) bewährt. Bei nichtkonservierter Bagasse nimmt der Gehalt an Zucker schnell ab. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 29. 625—27. März.)

RÜHLE.

**Rohland**, *Über den Eisenbeton in Brauereien*. Vf. weist auf die Zers. hin, die Eisenbeton durch vagabundierende elektrische Ströme erleiden kann. Ein Schutzmittel besteht in einer vollständigen Isolierung gegen Feuchtigkeit, die durch geeignete Eisenbetonschutzmittel, z. B. durch Nigril, erreicht werden kann. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 35. 104—6. 2/3. Stuttgart.)

KEMPE.

**O. Wenglein**, *Die analytische Gerstenbewertung und ihre Verwendbarkeit für die Praxis, vom Standpunkt der zu erwartenden Malzextraktausbeute aus betrachtet*. Was die Best. des Malzextraktes betrifft, so bedürfen die Methoden hierzu noch einer genaueren Präzisierung, besonders in bezug auf die Konzentration des zu verwendenden Malzauszugs wie auf das Malz, um allgemein verwendbare und übereinstimmende Resultate zu erzielen. Die Stärkebest. der Gerste durch Polarisation, welche vom Vf. etwas vereinfacht wurde, empfiehlt sich wegen ihrer raschen Ausführbarkeit und gibt sehr zuverlässige Anhaltspunkte für den zu erwartenden Malzextrakt. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 35. 65—67. 10/2. 80—83. 17/2. Betriebslab. d. A.-G. Hackerbräu.)

KEMPE.

**O. Neumann**, *Die bitteren Harze des Hopfens beim Kochen, in Würzen und Bieren und ihre titrimetrische Bestimmung*. Vorläufige Mitteilung. Die Best. der Bitterstoffe in Würzen und Bieren führt Vf. folgendermaßen aus: 50 oder 100 ccm Würze oder gut entkohlensäuerter Bier werden mit der fünffachen Menge Ä.  $\frac{1}{4}$  Stde. ausgeschüttelt, Würze, resp. Bier vom Ä. getrennt und in dieselbe Äthermenge von neuem wieder 50 (100) ccm Würze oder Bier eingebracht und ebenso wie vorher verfahren, bis schließlich die zur Entbitterung vorgesehene Gesamtmenge der Fl. mit derselben Äthermenge ausgeschüttelt ist. Der Ätherextrakt wird im Wasserbade von ca. 40° bis auf 15—20 ccm eingeeengt, mit ca. 40—50 ccm Bzl. aufgenommen u. bis zur neutralen Rk. des Waschwassers mit W. ausgewaschen. Die so gewonnene Ä.-Bzl.-Mischung wird dann wie bei der Bitterstoffbest. im Hopfen mit  $\frac{1}{10}$ -n. Kalilauge titriert. Diese Methode scheint brauchbare Werte zu liefern. — Weitere Verss. ergaben, daß beim Kochen von Hopfenbitterstoff oder von reiner  $\alpha$ -Bittersäure (Humulon) mit Würze erhebliche Bitterstoffverluste auftreten (30—40%). Es werden die reinen Bittersäuren ebenso wie die Hopfenharze während des Kochprozesses teilweise zers., so daß der Hopfenkessel eine Hauptverlustquelle der bitteren Hopfenbestandteile darstellt. (Wechschr. f. Brauerei 29. 97—99. 24/2. Berlin. Rohstoff-Stickstofflab. der Vers.- u. Lehranstalt für Brauerei.)

KEMPE.

**W. Windisch**, *Über den Extraktchwand zwischen Sudhaus und Gärkeller*. Bei Best. des Extraktchwandes zwischen Sudhaus u. Gärkeller durch Ermittlung des Extraktergebnisses an beiden Stellen sind von verschiedenen Seiten zu hohe Verluste festgestellt worden. Eine Prüfung dieser Verhältnisse in verschiedenen Brauereien ergab, daß diese zu hohen Verluste entweder durch unrationelle Arbeit

verursacht oder durch prinzipielle Fehler bei der Ausbeutebest. im Sudhaus oder Gärkeller vorgetäuscht werden können. Die an der Richtigkeit der Methode der Ausbeutebest. im Sudhaus geäußerten Zweifel sind unbegründet. (Wchschr. f. Brauerei 29. 85—88. 17/2.)  
KEMPE.

**F. Schönfeld** und **G. Himmelfarb**, *Vorsicht bei der Verwendung von Formaldehyd zur Desinfektion (Biertrübung)*. Ganz geringe Zusätze von Formaldehyd zu Bier ( $\frac{3}{10}$  mg zu 100 g Bier) rufen im Bier schon Trübungen hervor, im hellen Bier stärker als im dunkeln. Es ist hierauf bei der Verwendung von *Formaldehyd zur Desinfektion von Gefäßen in Brauereien* Rücksicht zu nehmen. (Wchschr. f. Brauerei 29. 125—27. 9/3.)  
KEMPE.

**H. Will** und **P. Beyersdorfer**, *Ozon als Desinfektionsmittel*. (Vgl. WILL, WIENINGER, Ztschr. f. ges. Brauwesen 33. 4. 13; C. 1910. I. 558.) Nach den praktischen Verss. der Vff, deren Ergebnis im Gegensatz zu den Erfahrungen steht, welche v. VETTER u. MOUFANG (Wchschr. f. Brauerei 28. 377; C. 1911. II. 1494) mitgeteilt haben, dürfte es sich empfehlen, mit der Verwendung von *Ozon zu Desinfektionszwecken in Brauereibetriebe* noch zu warten. Rohrleitungen können durch Einleiten ozonisierter Luft nicht sterilisiert werden, da die Rohre und die ihrer Wandung anhaftenden Organismen ausgetrocknet werden, trockene Organismen aber der Einw. des Ozons widerstehen. Auch Filtermasse kann nicht mit Ozon sterilisiert werden, da sie zersetzend auf dasselbe wirkt. Einen ähnlichen Einfluß scheint Pech auf das Ozon auszuüben, so daß auch gepichte Transportfässer, deren Innenwandung nicht überall glatt ist, durch Ozon nicht keimfrei gemacht werden können. — Was die Sterilisierung von Wasser durch Ozon anbetrifft, so kam H. WILL nicht nur hinsichtlich der Abtötung von Bakterien, sondern auch bei Einhaltung bestimmter Bedingungen hinsichtlich der in W. verteilten Hefenzellen zu günstigen Ergebnissen. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 35. 73 bis 77. 17/2.; 89—93. 24/2. 1912. [Dez. 1911; Jan. 1912.] München. Wissensch. Station für Brauerei.)  
KEMPE.

**Ed. Moufang**, *Studien über eine Lösung der Faßreinigungsfrage*. Vf. verwendete *Ozon als Desinfektionsmittel*. Sowohl die Verss. mit Trocken-, wie mit Naßblüftung hatten negative Erfolge. Bessere Resultate erhielt Vf. durch Ausspritzen der vorgereinigten Fässer mit Ozonwasser. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 35. 77—80. 17/2.; 93—97. 24/2. [Januar.] Kirn a. N.)  
KEMPE.

**Ernst Vogel**, *Noch etwas über das Nachtrocknen von Malz*. Vf. spricht sich gegen die Verwendung von Malztrocknungsapp. aus. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 35. 106—8. 2/3. Brauereitechnische Vers.-Stat. Weihenstephan.)  
KEMPE.

**R. Haid**, *Grundzüge der modernen Weinbereitung*. Zusammenfassender Vortrag im Vereine österreichischer Chemiker. (Österr. Chem.-Ztg. [2] 15. 15—20. 15/1.; 29—34. 1/2. 1912. [28/10. 1911.\*] Klosterneuburg.)  
KEMPE.

**L. Meunier** und **A. Seyewetz**, *Über die Gerbung mit Hilfe der Halogene*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 11. 344—47. 5/4. — C. 1911. II. 1000. 1715.)  
DÜSTERBEHN.

## Patente.

**Kl. 8i. Nr. 246606** vom 10/3. 1910. [4/5. 1912].

**Crefelder Seifenfabrik Stockhausen & Traiser, Crefeld, Verfahren zum Reinigen von Gewebestoffen auch in feuchtem Zustand mittels flüchtiger Fettlösungsmittel**, z. B. flüchtiger Kohlenwasserstoffe, wie Petroleumbenzin, Steinkohlenbenzin, Ligroin, Petroleum u. dgl., dadurch gekennzeichnet, daß den Fettlösungsmitteln ein Gemisch von durch Seifen oder Sulföseifen wasserlöslich gemachtem Tetrachlorkohlenstoff oder dessen Homologen mit Essigäther zugesetzt wird.

**Kl. 8k. Nr. 246658** vom 1/1. 1911. [6/5. 1912].

**Albert Stutzer, Königsberg i/Pr., Verfahren, um aus der Ablauge von Sulfitecellulosefabriken einen Teil der Farbstoffe zu entfernen**, dadurch gekennzeichnet, daß man in der Ablauge durch Zusatz von Carbonaten der alkal. Erden zunächst die stärkeren SS. absättigt, den entstandenen Nd. abfiltriert und zu dem noch sauer reagierenden, namentlich schweflige S. enthaltenden Filtrat geringe Mengen von Phosphorsäure (beispielsweise auf 100 l Ablauge ungefähr 100 g  $H_3PO_4$ ) zusetzt, worauf die Fl. zweckmäßig durch Eindunsten konz., von dem ausgeschiedenen Farbstoff getrennt und nach weiterem Eindampfen durch Zugabe von Calciumcarbonat von dem etwa vorhandenen Rest der l. Phosphorsäure befreit wird.

**Kl. 12o. Nr. 246338** vom 10/6. 1910. [30/4. 1912].

(Zus.-Pat. zu Nr. 209910 vom 9/1. 1908; C. 1909. II. 1916.)

**Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., Verfahren zur Darstellung von Aldehyden der aromatischen Reihe mit mindestens einer Oxygruppe in benachbarter Stellung zur Aldehydgruppe**, darin bestehend, daß man an Stelle der aus  $\alpha$ -Isatinderivaten und Körpern mit der Gruppe  $-CH : C \cdot OH$  oder  $-CH_2CO-$  erhältlichen Verbb. hier die aus 3-Oxy-(1)-thionaphthen oder seinen Derivaten einerseits und o-Diketonen, wie Isatin, andererseits erhältlichen Kondensationsprodd. mit Alkalien bis zur erfolgten Spaltung behandelt. — *Thioindigoscharlach* (aus Isatin u. Oxythionaphthen) liefert beim Erhitzen mit 40%ig. Natronlauge die Natriumsalze der *Thiosalicylsäure* und des *Oxindolaldehyds*, von denen ersteres leichter l. ist als letzteres; der freie *Oxindolaldehyd* krystallisiert aus verd. A. in schwach gelblichen Nadeln, F. 213°; er vereinigt sich mit Anthranilsäure zu einem beständigen Azomethin. Werden an Stelle des Thioindigoscharlachs seine im Benzolkern des Isatinrestes substituierten Derivate oder das aus Naphthisatin erhaltene Prod. angewandt, so erhält man die entsprechenden substituierten oder analogen Aldehyde. — Das Kondensationsprod. aus *Acenaphthenchinon* und 3-Oxy-(1)-thionaphthen gibt mit 10%ig. alkoh. Natronlauge den *Acenaphthenonaldehyd*, der aus verd. A. in fast farblosen Blättchen krystallisiert.

**Kl. 12o. Nr. 246659** vom 16/8. 1910. [6/5. 1912].

(Zus.-Pat. zu Nr. 237358 vom 31/10. 1909; C. 1911. II. 579.)

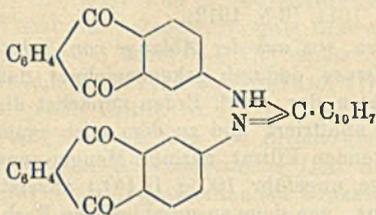
**Société chimique des Usines du Rhône Anct. Gilliard, P. Monnet & Cartier, Paris, Verfahren zur Darstellung von o-Nitrobenzaldehyd**, darin bestehend, daß der Reaktionsfl. Magnesiumsulfat oder andere Substanzen, die das freie Alkali abzustumpfen fähig sind, beigefügt werden. — Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. von o-Nitrobenzaldehyd aus o-Nitrophenylnitromethan.

## Kl. 12o. Nr. 246661 vom 27/4. 1911. [6/5. 1912].

Kurt Brand, Gießen, *Verfahren zur Herstellung von Dichloressigsäure*. Es wird *Trichloressigsäure* der elektrochemischen Reduktion unterworfen. Die Patentschrift enthält mehrere ausführliche Beispiele; die Stromausbeute schwankt zwischen 90 und 100%, die Stoffausbeute beträgt mindestens 80%.

## Kl. 22b. Nr. 246477 vom 3/6. 1911. [2/5. 1912].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten der Anthrachinonreihe*. Es wurde gefunden, daß man durch Behandlung von *Aminoanthrachinonen* oder deren Derivaten mit Tetrachlorkohlenstoff u Naphthalin, Diphenyl oder anderen mit Kohlenstoffchloriden unter Abspaltung von Halogenwasserstoff kondensierbaren Verb., zweckmäßig unter Zusatz von Kondensationsmitteln, wie Kupfer, Kupferverb. usw., zu Kondensationsprodd. gelangt, welche entweder als Farbstoffe oder als Ausgangsmaterialien zur Herst. von Farbstoffen verwendbar sind. — Das Kondensationsprodukt aus



2-*Aminoanthrachinon*, *Naphthalin* u. *Tetrachlorkohlenstoff* (in Ggw. von Kupferpulver bei 140—150°) hat nebensteh. Zusammensetzung; es ist unl. in W., verd. Alkalien und verd. SS.; Lsg. in konz. Schwefelsäure gelbrot; färbt aus alkal. Hydrosulfitküpe in klaren, gelben Tönen. — Die Kondensationsprodd. liefern mit sulfierenden Mitteln ll. Sulfosäuren, die ungebeizte Wolle in gelben Tönen anfärben.

## Kl. 23c. Nr. 246582 vom 23/12. 1910. [4/5. 1912].

Albert Stiewing, Saarbrücken, *Verfahren zur Herstellung eines geräuschdämpfenden Schmiermittels für Rädergetriebe*. Es wird einer Fettmischung fein gemahlener Kork beigemischt.

## Kl. 28a. Nr. 246650 vom 24/6. 1910. [4/5. 1912].

C. H. Boehringer Sohn, Nieder-Ingelheim a. Rh., *Verfahren zum Entkalken von Häuten*, dadurch gekennzeichnet, daß in der Entkalkungsflüssigkeit zunächst eine bestimmte Menge des Salzes einer organischen S., z. B. milchsaures Natrium, aufgelöst wird, worauf die Entkalkung mit einer höchstens äquivalenten Menge einer anorganischen S. in bekannter Weise erfolgt. Der Salzzusatz ist so zu bemessen, daß er etwa  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{1}{2}$  der sonst zum Entkalken notwendigen äquivalenten organischen Säuremenge beträgt.

## Kl. 29b. Nr. 246651 vom 13/3. 1910. [4/5. 1912].

A. Wohl, Danzig-Langfuhr, *Verfahren zur Herstellung viscoser Lösungen von Acetylcellulose*, gekennzeichnet durch die Verwendung von *Ameisensäuremethylester* für sich oder in Mischung mit anderen gebräuchlichen Quell- oder Lösungsmitteln für *Acetylcellulose*.

## Kl. 40a. Nr. 246181 vom 20/10. 1910. [25/4. 1912].

Herbert F. Höveler, London, *Verfahren und Vorrichtung zur Gewinnung von Zinn aus Zinnerzen durch Erhitzung im Flammofen unter einer Schlackendecke*. Die Erhitzung erfolgt durch mittels flüssiger Brennstoffe erzeugte Gebläseflammen, um eine zur Zers. der Zinnsilicate durch geeignete Zuschläge genügende Temp. zu erzeugen.

**Kl. 40a. Nr. 246182** vom 22/3. 1910. [25/4. 1912].

**Charles Morris Johnson**, Avalon, Pa., V. St. A., *Verfahren und Vorrichtung zum Reduzieren von Metalloxyden der Wolfram-, Vanadium-, Molybdän- und Chromgruppe, bezw. der Haut oder dem Hammerschlag solcher mit Stahl legierten Metalle.* Es erfolgt die Einleitung und Durchführung der Reduktion ausschließlich durch das in dem getrennt gelagerten Reduktionsmittel gebildete Kohlenoxydgas; dem Metalloxyd ist überhaupt kein Reduktionsmittel beigemischt.

**Kl. 40a. Nr. 246183** vom 21/5. 1911. [27/4. 1912].

**Paul Schmidt & Desgraz**, G. m. b. H., Hannover, *Verfahren der direkten Erzeugung von Metallen, welche bei der Reduktionstemperatur nicht flüchtig sind, aus oxydischen oder oxydierten Erzen ohne Schmelzung oder Verschlackung der Gangart mittels festen Kohlenstoffs und reduzierender Gase.* Es werden die mit kohlenstoffhaltigen Substanzen brikkettierten und einem Strome von reduzierenden Gasen entgegengeführten Erze zuerst durch die direkte Einw. von Verbrennungsabgasen bis zu einer Temp., die zur Einleitung der Reduktion genügt, vorgewärmt, dann bis zur vollständigen Reduktion der Einw. eines Stromes von reduzierenden Gasen, unter Ausschluß einer direkten Flammenwrkg., ausgesetzt und endlich in dem Strom des reduzierenden Gases abgekühlt.

**Kl. 40a. Nr. 246509** vom 13/2. 1910. [3/5. 1912].

**Carl Giesecke**, Braunschweig, *Verfahren und Vorrichtung zur Vorbereitung von gold- und silberhaltigen Erzen zur Laugerei.* Die etwa auf Faustgröße vorgebrochenen Erze werden in Kugeltrommelmühlen nur halbtrocken, d. h. mit einem für den ganzen ununterbrochenen Arbeitsgang bestimmten Zusatz von nicht mehr als 35% W. zu einem feinen Dickbrei vermahlen und dieser wird erst nach Beendigung der Mahlarbeit durch einen reichlichen Zusatz an W. u. innige Mischung mit dem letzteren in die zur Laugerei geeignete dünnflüssige Trübe umgewandelt.

**Kl. 40a. Nr. 246561** vom 28/6. 1910. [4/5. 1912].

**Heinrich Stübe**, Lüdenscheid i/W., *Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von chemisch reinem Kupfer durch nascierenden Wasserstoff.* Es werden saure Kupferbeizen mit feinst verteiltem Pulver von Metallen, die mit S. Wasserstoff erzeugen können, behandelt.

**Kl. 40b. Nr. 246484** vom 21/10. 1911. [2/5. 1912].

**Wilhelm Borchers**, Aachen, und **Otto Barth**, Oker a. Harz, *Verfahren zur Veredlung von Aluminium durch Legieren mit Ceritmetallen in Mengen bis zu etwa 0,2%, dadurch gekennzeichnet, daß man geringe Mengen von wasserfreien Ceritmetallfluoriden während der elektrolytischen Herst. des Aluminiums in den geschmolzenen Elektrolyten einträgt.* Liegt fertiges Rohaluminium zur Veredlung vor, so erhitzt man dasselbe einige 100° über seinen F., also auf annähernd 1000°, mit etwas Ceritmetallfluorid oder ceritmetallfluoridhaltigen Salzgemischen. Die Affinität zwischen Aluminium u. Fluor ist nur wenig verschieden von der zwischen den Ceritmetallen u. Fluor. Die letztere scheint die größere zu sein, denn die Rk.:



kommt bei 900—1000° schon zum Stillstand, wenn das Aluminium nur etwa 1,5% Ceritmetall aufgenommen hat. Das Gefüge des etwa 0,2% ceritmetallhaltigen Aluminiums ist gegenüber dem des reinen Handelsaluminiums sehr fein und dicht. Während Aluminiumgegenstände einen fast hölzernen Klang besitzen, gibt das

ceritmetallhaltige Aluminium einen schönen reinen Glockenton. Es füllt die feinsten Zeichnungen der Gußform scharf aus. Auch für die sonstige mechanische Bearbeitung besitzt das wenig ceritmetallhaltige Aluminium durch seine Zähigkeit u. Festigkeit gegenüber dem Reinaluminium große Vorzüge.

Kl. 48a. Nr. 246682 vom 24/2. 1911. [6/5. 1912].

Felix Burkert, Berlin, *Verfahren zum Dekapieren von mit einem galvanischen Überzug zu versehendem Aluminium und Legierungen mit vorwiegendem Aluminiumgehalt durch Behandlung in einer Lösung von Chloriden der strengflüssigen Schwermetalle*. Es wird zur Schwermetallchloridsg. ein Zusatz von Königswasser gegeben, worauf die eigentliche Niederschlagsarbeit in einem gewöhnlichen Galvanisierungsbad vorgenommen wird.

### Bibliographie.

- Beltzer, J. G., et Persoz, J., *Les matières cellulosiques*. Paris et Liège 1911 kl. 8. XV u. 454 SS. Mark 6.
- Bingham, E. C., and White, G. F., *Laboratory Manual of Chemistry*. New York 1911. 8. cloth. Mark 5.
- Carpini, C., *Elementi di Elettrochimica ad uso specialmente delle scuole professionali ed industriali*. Livorno 1911. 12. 316 SS. c. figure. Mark 5.
- Collins, H. F., *Metallurgy of Lead*. 2. edition. Philadelphia 1911. 8. with figures. cloth. Mark 30.
- Dischler, E. G., *Elektrochemie*. Nach den Vorlesungen N. A. PUSCHINS. (Russisch.) St. Petersburg 1911. 8. 171 SS. Mark 7,50.
- Duncan, R. K., *Some Chemical Problems of to-day*. New York 1911. 8. with figures. cloth. Mark 10.
- Dupré, F., *Qualitative Analyse*. Vollständig umgearbeitete Ausgabe des Leitfadens der qualitativen Analyse. Leipzig 1911. 8. XVII u. 180 SS. mit 5 Figuren. Leinenband. Mark 6.
- Erlwein, G., *Herstellung und Verwendung des Ozons*. Leipzig 1912. gr. 4. mit 21 Figuren. Mark 1.
- Harden, A., *Alcoholic Fermentation*. New York 1911. 8. boards. Mark 6,25.
- Harris, E. P., and Pond, G. C., *Manual of Qualitative Chemical Analysis*. State College, Pa. 1911. 8. cloth. Mark 8.
- Hirth, G., *Der elektrochemische Betrieb der Organismen, die Satzlösung des Elektrolyten u. der elektrolytische Kreislauf mit dem Gehirn als Zentrale*. Mark 4., vermehrte Auflage, mit Anhang: Die Dynamik des organischen Betriebes, von F. C. B. Eschle. München 1911. gr. 8. 259 SS. mit Figuren. Mark 2.
- Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften*. Begründet von J. LIEBIG und H. KOPP, herausgegeben von J. Tröger u. E. Bauer. Für 1905—1908. Heft 35—37. Braunschweig 1911. gr. 8. Organischer Teil S. 5521—5760 u. Anorganischer Teil S. 2641—3120. Mark 36.
- Kahlenberg, L., and Walton, J. H., *Qualitative Chemical Analysis*, Madison, Wisc., 1911. 8. with figures. cloth. Mark 7.