

Chemisches Zentralblatt.

1912 Band II.

Nr. 16.

16. Oktober.

Apparate.

Müller-Holländer, *Ein praktischer Uhrglasbehälter*. In einem oben u. unten offenen zylindrischen Gefäße werden die Uhrgläser mit der Wölbung nach oben aufeinander geschichtet; eine besondere Vorrichtung verhindert das Herausfallen. Die Entnahme geschieht, indem man mit der Hand von unten her jedes einzelne Uhrglas nach vorn herauszieht. Die Behälter (D.R.G.M. 519 380) sind durch die Firma L. HORMUTH, Heidelberg, zu beziehen. (Chem.-Ztg. 36. 1051. 14/9.) JUNG.

Eric Sinkinson, *Apparat zum automatischen Dekantieren und Auswaschen von Niederschlägen*. Es wird ein App. beschrieben und skizziert, welcher oben genannte Zwecke erfüllt. Einzelheiten vgl. im Original. (Chem. News 106. 49—50. 2/8. Crookesmoor Road. Sheffield.) BLOCH.

Ern. Cordonnier, *Lösung für Trockenschränke von 102—105°*. Als Heizflüssigkeit benutzt Vf. eine Lsg. von 600 g Borax in 1200 ccm W. und 600 ccm Glycerin, welche bei 105° sd. und dem Innenraum des Trockenschrankes eine Temp. von 102—103° mitteilt. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 19. 413. Juli. Monaco.) DÜSTERBEHN.

C. Metz, *Das Stufenmikrometer mit vereinfachter Mikronteilung*. Verfasser beschreibt ein neues, im Gebrauch sehr einfaches Okularmikrometer, das auch dort, wo die gebräuchlichen Mikrometer versagen, wie bei der Dunkelfeldbeleuchtung, zu verwenden ist. Es wird von E. LEITZ in Wetzlar hergestellt. (Ztschr. f. wiss. Mikroskop. 29. 72—78. 28/6. [27/1.] Wetzlar. Optische Werke von E. LEITZ.) KEMPE.

Paul Verbeek, *Ein neues Quecksilbervolumenometer*. Der App. ist ein verbessertes Quecksilbervolumenometer nach GRASSER. Es dient zur Best. des spez. Gew. oder des Volumgew. von festen Stoffen, vor allen Dingen von solchen Materialien, die nicht unter Petroleum, W. oder dgl. getaucht werden dürfen. In bezug auf die eingehende Beschreibung muß auf das Original verwiesen werden. Der App. (DRGM. 506307) ist von der Firma J. H. BÜCHLER, Breslau, Altbüßerstr. 7 zu beziehen. (Chem.-Ztg. 36. 1029—30. 10/9.) JUNG.

A. Golodetz, *Birektifikatoren, neue Rektifizierapparate*. Die Birektifikatoren eignen sich für den Kleinbetrieb oder größere Laboratoriumsverss. Sie beruhen auf demselben Prinzip, wie die früher (Chem. Ind. 35. 102. 141; C. 1912. I. 1084) beschriebenen App. Aus der 15 l fassenden Blase steigen die Dämpfe in einen ringförmigen Raum, welcher sich zwischen der äußeren und der inneren Röhre befindet. Er ist mit kleinen Kieselsteinen gefüllt. Der von hier austretende Dampf geht nach dem ersten Kühler, wo er sich kondensiert. Das Kondensat tritt durch ein U-Rohr in die innere Säule ein, die ebenfalls mit Kieselsteinen gefüllt ist, fließt von oben nach unten, wird dabei erwärmt und verdampft. Der

Dampf gelangt in den zweiten Kühler. Der nicht flüchtige Rest wird in das ursprüngliche Flüssigkeitsgemisch zurückbefördert. Es findet also eine zweimalige Dest. des Gemisches statt. In der Blase ist ein Seitenrohr eingeschraubt, welches bis zum Boden reicht und zur ununterbrochenen Dest. des Gemisches, ferner zur Dest. mit Wasserdampf und zum Entleeren und Reinigen der Blase dient. Der Birektifikator arbeitet außerordentlich gleichmäßig. Er ist auch für approximative analytische Bestst. geeignet. Den Vertrieb haben die Vereinigten Fabriken für Laboratoriumsbedarf, Berlin, übernommen. (Chem.-Ztg. 36. 1051. 14/9.) JUNG.

Allgemeine und physikalische Chemie.

K. B. Hofmann, *Über die Kenntnis der klassischen Völker von den Vitriolen und der Stypteria*. Man pflegt, BECKMANN'S Erörterungen folgend, die Stypteria für Eisenvitriol zu nehmen. Diese einfache Identifikation ist aber irrig. Das Wort bedeutet vielmehr, nach der vorstehenden Eigenschaft, dem adstringierenden Geschmack, vor allem Alaun oder ein verwandtes Mineral, z. B. Alunit, Keramohalit. Weiter wird die Bedeutung des Namens *Chalkanthon* oder *Chalkanthos* besprochen, mit welchem die reinen, aber auch bisweilen andere Vitriole haltenden Vitriole des Kupfers und Eisens bezeichnet sind. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 86. 305—18. 10/8. Graz.)
BLOCH.

E. Baud, *Beitrag zum Studium der konzentrierten Lösungen*. Es sollen zwischen den *Erstarrungstemp.* und den *Konzentrationen konzentrierterer Lsgg.* Beziehungen abgeleitet werden. Es werden zuerst Mischungen normaler Fl. untersucht, d. h. von Fl., deren Partialdrucke in den Mischungen ihrer Konzentration proportional sind, die also nach LINEBARGER, DOLEZALEK und ZAWIDZKI aufeinander nicht reagieren. Für Mischungen derartiger normaler Fl. wird thermodynamisch die Gleichung $\Delta t = K \cdot \lg x \cdot T_2$ abgeleitet, wo Δt die Erniedrigung des Gefrierpunktes der einen Fl., T_2 die absolute Erstarrungstemp. dieser Fl. und x die molekulare Konzentration des Auflösungsmittels ist. Für sehr verd. Lsgg. geht diese Gleichung in die RAOULT'sche Regel $\Delta t = K(1 - x)$ über, daß die Gefrierpunktserniedrigung der Konzentration des gel. Stoffes proportional ist. Zur Best. der Erstarrungskurven der Lsgg. von *Äthylendichlorid und Äthylendibromid in Benzol*, von *Benzol in Äthylendibromid*, von *Toluol in Äthylendibromid und in Bromoform*, von *Äthylendibromid in Naphthalin* ergibt sich die angenäherte Gültigkeit der Gleichung $\Delta t = K \cdot \lg x \cdot T_2$, die als Grenzesetz zu betrachten ist und unter der Annahme der strengen Gültigkeit der LINEBARGER-ZAWIDZKISchen Regel und der Unabhängigkeit der Schmelzwärme des Lösungsmittels von der Temp. exakt zutreffen dürfte. Daß sich aber auch die normalen Fl. mehr oder weniger beeinflussen, zeigen die mehr oder weniger großen Wärmetönungen beim Vermischen dieser Fl.

Bei anomalen Mischungen, bei deren Herst. also eine Wärmetönung zu beobachten ist, muß diese mit in Rechnung gestellt werden. Für derartige Flüssigkeitsgemische wird die Gleichung $-\lg x = \frac{E}{R} \left[\frac{Q - q}{T_2} - \frac{Q}{T_1} \right]$ abgeleitet, wo x die molekulare Konzentration einer gesättigten Lsg. bei der Temp. T_2 , Q die Schmelzwärme und q die Mischungswärme bedeutet. Zur experimentellen Prüfung dieser Gleichung wurden Mischungen der im fl. Zustande bimolekularen *Essigsäure mit Benzol, Äthylendibromid, Toluol und Naphthalin* untersucht. Die berechneten Erstarrungstemp. T_2 stimmten mit den beobachteten recht gut überein. (Ann. Chim. et Phys. [8] 27. 89—116. September.)
MEYER.

A. Reychler, *Über die osmotischen Eigenschaften der Lösungen*. Es werden einfache Ableitungen der Gesetze der Dampfdruckerniedrigung eines Lösungsmittels beim Auflösen eines nichtflüchtigen Stoffes, der Siedepunktserhöhung, der Gefrierpunktserniedrigung und des osmotischen Druckes gegeben. Zum Schluß folgen einige Bemerkungen über die verschiedenen Gründe der Abweichungen der theoretischen und der beobachteten Zahlenwerte. (Bull. Soc. Chim. Belgique 26. 409—14. August-September. [28/6.]) MEYER.

Cam. Gillet, *Die wässrigen Lösungen. Der osmotische Druck*. In Fortsetzung seiner früheren Unterss. (Bull. Soc. Chim. Belgique 23. 119; C. 1909. I. 1300) bringt Vf. neue Gedanken über den osmotischen Druck. Ebenso wie ein Gas einen bestimmten Gasdruck besitzt, der es veranlaßt, sich auszudehnen, so kommt jedem festen Stoffe in einer Fl. ein *Diffusionsdruck* zu, der die Ursache der Auflösung ist. Während nun die gel. Moleküle nach VAN'T HOFF mit den Gasmolekülen zu vergleichen sind, zwingen die Erscheinungen der Auflösung, diese sehr bequeme Hypothese zu ändern. Das fl. Wasser stellt ein Gleichgewicht zwischen einfachen Hydrolmolekülen und Dihydrolmolekülen dar. Alle in wss. Lsgg. beobachteten Rkk. muß man nun der Anwesenheit der einfachen *Hydrolmoleküle* zuschreiben. Ein sogenannter 1. Stoff verschwindet z. B. deshalb im W., weil seine Moleküle mit den Hydrolmolekülen einen 1. Stoff liefern. Bei dieser Rk. wird Wärme entwickelt. Da andererseits aber durch den Verbrauch der Hydrolmoleküle das Gleichgewicht $(\text{H}_2\text{O})_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$ gestört wird, so muß das Dihydrol dissoziieren, wozu Wärme verbraucht wird. Je nach dem Überwiegen des einen oder des anderen Vorganges verläuft demnach die Auflösung unter Wärmeverbrauch oder -entw.

Der Dampfdruck einer wss. Lsg. muß kleiner als der des W. sein, da in der Lsg. weniger Hydrolmoleküle als im reinen W. enthalten sind. Die verschiedene Konzentration der Hydrolmoleküle in einer wss. Lsg. und in reinem W. ist auch die Ursache der Osmose durch eine halbdurchlässige Wand, ebenso wie die Ursache der isothermen Dest. des W. im leeren Raume vom reinen W. zur Lsg. Ebenso wie die Verb. zwischen gel. Stoff und Hydrol zum Teil in die Komponenten dissoziiert ist, spaltet auch das Dihydrol etwas Hydrol ab. Der Unterschied der Dissoziationsspannungen beider Vorgänge entspricht dem osmotischen Drucke. Es wird der osmotische Druck demnach um so größer sein, je kleiner die Dissoziationsspannung des gel. Körpers sein wird, je weniger freie Hydrolmoleküle also in der Lsg. vorhanden sind. Isotonische Lsgg. enthalten also nicht die gleiche Anzahl gel. Moleküle, sondern die gleiche Anzahl freier Hydrolmoleküle. (Bull. Soc. Chim. Belgique 26. 415—18. August-September. [13/3.]) MEYER.

Alf. Gillet, *Der Mechanismus der Osmose*. (Siehe vorhergehendes Ref.) Verschiedene theoretische Betrachtungen über die Natur der wss. Lsgg. haben den Vf. zu der Annahme geführt, daß der Unterschied der Dampfdrucke auf beiden Seiten einer halbdurchlässigen Wand genügt, um alle osmotischen Erscheinungen zu erklären. Es wird ausführlich gezeigt, daß die Dampfdrucke zu beiden Seiten einer semipermeablen Wand beim osmotischen Gleichgewichte identisch sind. Die Osmose selbst ist einer Dest. vergleichbar. Der osmotische Druck hängt nur indirekt von dem Zustand der gel. Salze ab. Er ist vielmehr nur eine Folge der Gesetze der Dampfdrucke bei konstanter Temp. Die VAN'T HOFFSche Annahme von dem pseudo-gasförmigen Zustande des gel. Stoffes ist ungenau und beraubt seiner Theorie der Lsgg. einen großen Teil ihres Wertes. (Bull. Soc. Chim. Belgique 26. 419—21. August-September. [13/3.]) MEYER.

B. Weinberg, *Der Einfluß der Temperatur auf die innere Reibung von Pech und Asphalt*. Nach der früheren Methode (vgl. S. 3) wird der Temp.-Einfluß auf

die innere Reibung von *Pech* und *Asphalt* bestimmt. Derselbe ist recht groß und beträgt zwischen 20 u. 40° 38 u. 23% pro 1° für *Pech* und 44 u. 30% für *Asphalt*. Die Elastizitätsgrenze des *Asphalts* wird deutlich kleiner bei Erhöhung der Temp. *Asphalt* folgt dem Relaxationsgesetz von MAXWELL u. demjenigen von SCHWEDOW. Die Methode von SEGEL ergibt eine stationäre Bewegung nur in den ersten Stadien der Erscheinung. Betreffs der Details muß auf das Original verwiesen werden. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. Phys. Teil 44. 201—29. 10/7. [11/2.] Tomsk. Technolog. Inst. Phys. Lab.) FISCHER.

M. Gostiunin und P. Le-Dentu, *Der Widerstand eines viscosen Mediums gegen die Bewegung eines festen Körpers.* (Vgl. vorst. Referat.) Auf Veranlassung von B. WEINBERG versuchten die Vff., den Widerstand von *Pech* — einem in demselben bewegten festen Körper zu bestimmen. Die Best. wurde ausgeführt, indem ein mit konischen Enden versehenes zylindrisches Schiffchen, welches von beiden Seiten durch Drähte und zwei Blocks, bei konstanter Temp. durch ein Rohr mit *Pech* unter dem Einfluß von Gewichten verschoben wurde. Die Methode gestattet, den Widerstand des *Peches* zu messen, ohne daß Wirbelbewegungen in demselben auftreten. Der Widerstand ist der ersten Potenz der Geschwindigkeit des festen Körpers proportional, und bei einem Körper mit zylindrischem, mittlerem Teil verändert sich der Widerstand linear bei Veränderung der Länge des Zylinders. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. Phys. Teil 44. 241—51. 10/7. Tomsk. Technolog. Inst. Phys. Lab.) FISCHER.

B. Weinberg, *Weitere Versuche über das Fließen einer viscosen Flüssigkeit in einem Kanal.* (Vgl. vorst. Ref. u. früher.) Seine früheren Verss. über das Fließen von *Pech* dehnt Vf. jetzt auch auf Kanäle von anderer Form, nämlich halbrunde, dreieckige und rechteckige aus, und findet gute Übereinstimmung der Resultate mit der Theorie. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. Phys. Teil 44. 252—56. 10/7. [2/4.] Tomsk. Technol. Inst. Phys. Lab.) FISCHER.

Walther Hempel und Georg Vater, *Über die Adsorption von Gasen durch Kohle und einige andere poröse Körper.* Der Zweck der vorliegenden Verss. ist es, den Einfluß festzustellen, welchen die *Herstellungstemp. und die Art der Kohle* auf ihre Adsorptionsfähigkeit für Gase besitzt. Zu den Verss. diente eine größere Reihe von Gasen; das adsorbierte Volumen wurde als Differenz zwischen dem Anfangs- und Endvolumen bestimmt. Als günstigste Herstellungstemp. ergab sich 600°, als wirksamste Kohle nicht Cocosnußkohle, sondern Tierkohle, die durch Rinderblut ver kittet u. dann ebenfalls auf 600° erhitzt wurde. Obwohl die Kohle für die einzelnen Gase ein ganz verschiedenes Adsorptionsvermögen besitzt, lassen sich gasanalytische Trennungen bei den 2-atomigen Gasen durch Adsorption nicht ausführen. Im allgemeinen wächst die Adsorption etwas langsamer als der Partialdruck. (Ztschr. f. Elektrochem. 18. 724—27. 15/8. [20/5.] Dresden.) SACKUR.

N. Parravano und G. Sirovich, *Die Krystallisationserscheinungen in ternären Systemen. Ternäre Gemische mit einer Mischungslücke im flüssigen und einer solchen im festen Zustand.* (NERNST-Festschrift 341—59. — C. 1912. II. 985.) BYK.

W. Arkadjew, *Über die Absorption elektrischer Wellen an zwei parallelen Drähten.* Vf. erhielt an zwei parallelen Drähten reine gedämpfte, elektrische Wellen von 72,7 bis 1,27 cm Länge. Die Energie der Wellen nimmt nach dem Exponentialgesetz ab. Es wurden die theoretischen Formeln zur Berechnung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit und des Absorptionskoeffizienten unter den Bedingungen der wirk-

lichen Laboratoriumsanordnung abgeleitet. Die erhaltenen Werte des Absorptionskoeffizienten von unmagnetischen Drähten erwiesen sich, beim Vergleich mit den theoretischen Werten, um 3,3% größer, was durch die Inkonzanz der Amplitude der durchgehenden Wellen erklärt wird. Der Verlauf des Absorptionskoeffizienten von magnetischen Drähten zeigt im untersuchten Gebiet einen schnellen Abfall der Permeabilität zu den kurzen Wellen. Die Permeabilität, berechnet nach den Absorptionskoeffizienten, erweist sich bei einer Wellenlänge von 72,7 cm gleich 93 für weiches *schwedisches Eisen* und gleich 20 für *Nickeldraht*; bei einer Wellenlänge von 1,31 cm fällt der Maximalwert der Permeabilität des Eisens bis $\mu = 8$. Die Extrapolation ergibt, daß für Eisen bei Wellenlängen von einigen mm die Permeabilität gleich 1 sein soll; dieses zeigt an, daß schon im Gebiet von elektrischen Wellen die elektromagnetischen Vorgänge in ferromagnetischen Metallen bei $\mu = 1$ verlaufen, ebenso wie bei den langwelligen Strahlen von RUBENS. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. Phys. Teil. **44**. 165—200. 10/7. 1912. [Dezember 1911.] Moskau.)

FISCHER.

Franz Fischer und Richard Lepsius, *Über eine konstante Form des Brennstoffelements*. Das von den Vff. angegebene Brennstoffelement dient zu Demonstrationszwecken für Studierende. In einen 6 cm hohen und 7 cm weiten Tiegel aus Eisen oder Ni-Blech wird Ätznatron eingeschmolzen und die Elektroden, ein Kohlestab von etwa 1 cm und ein Eisenoxyduloxystab von 1,5 cm Dicke, wie ihn die Fabrik Griesheim-Elektron bei der Elektrolyse der Chloralkalien verwendet, nach Vorwärmung eingetaucht und die Spannung gemessen. Erst ist die Eisenoxyduloxylektrode positiv, dann dreht sie während des Temperaturanstieges vorübergehend ihre Polarität um, um schließlich bei 350° eine Spannung von 0,6, bei 550° von 0,8 Volt zu zeigen. Man konnte stundenlang 60 Milliamp. Strom entnehmen. Zur Erhöhung der depolarisierenden Wrkg. der Fe_3O_4 -Elektrode wird an ihr Luft eingeblasen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**. 2316—17. 28/9.; Physikal. Ztschr. **13**. 774—75. 15/8. [Juni.] Charlottenburg. Elektrochem. Lab. d. Technischen Hochschule.)

BYK.

O. Sackur, *Schmelzflußelektrolyse. Sammelreferat über die Jahre 1909, 1910 und 1911*. Die neueren, meist technischen Verf. zur elektrolytischen Darst. von Metallen aus schmelzfl. Elektrolyten werden ausführlich besprochen. (Ztschr. f. Elektrochem. **18**. 731—36. 15/8. [14/5.]

SACKUR.

R. W. Wood, *Vorläufige Mitteilung über die Elektronenatmosphären von Metallen*. Im Laufe von Unterss. über die elektrischen Eigenschaften sehr langer Wärmewellen (112μ) stellte Vf. Experimente mit versilberten u. vergoldeten Glas- und Quarzplatten an, um die Frage zu entscheiden, ob zwischen zwei einander sehr nahe befindlichen *Metallelektroden* eine *Entladung* durch Luft bei Atmosphärendruck nur oberhalb eines „kritischen Potentials“ (300 Volt) möglich ist. In gewissen Fällen trat „metallische Leitung“ bei Anwendung eines Potentials von 1 Volt ein, wenn die Platten noch 20—30 Wellenlängen voneinander entfernt waren. Es scheint, daß sich in unmittelbarer Nähe der Metalloberflächen eine Atmosphäre von *Elektronen* befindet. (Philos. Magazine [6] **24**. 316—22. August.)

BUGGE.

Walter Wahl, *Physikalisch-chemische Bestimmungen bei hohen Drucken mittels optischer Methoden*. Der Vf. beschreibt eine Versuchsanordnung, die gestattet, bei verschiedenen Drucken (bis 4000 kg/qcm) den *Refraktionsindex*, die *Dispersion*, das *Drehungsvermögen*, die *Absorption* etc. von Substanzen zu messen. Mittels dieser Anordnung wurden optische Bestst. von *Zustandsdiagrammen* von *Kohlenstofftetrabromid* u. α, β -*Dibrompropionsäure* ausgeführt. — Der *Schmelzpunkt* von CBr_4 wird

durch einen Druck von 16 kg/qcm um 1° erhöht; der Übergangspunkt von der monoklinen zur regulären Krystallform steigt um 1° bei Erhöhung des Druckes um 32 kg/qcm. Die Schmelzpunktskurve u. die Übergangspunktskurve schneiden sich daher nicht bei hohen Drucken in einem Tripelpunkt. Infolgedessen kann die anisotrope monokline Form des Kohlenstofftetrabromids bei keiner Temp. oder keinem Druck zum Schmelzen gebracht werden.

Die α, β -Dibrompropionsäure existiert in einer stabilen (F. 64°) und in einer instabilen Modifikation (F. 51°); beide Formen krystallisieren monoklin. Die Krystallisations- und die Schmelzgeschwindigkeit beider Modifikationen ist klein; es war daher möglich, die Grenzen für ein Bereich, innerhalb welcher nicht nur Überkühlung, sondern auch Überhitzung bei verschiedenen Drucken bewirkt werden kann. Der F. der stabilen Modifikation wird durch einen Druck von 51,28 kg/qcm, derjenige der instabilen Modifikation durch einen Druck von 53,48 kg/qcm um 1° erhöht. Die Schmelzpunktskurven schneiden sich bei wachsendem Druck nicht, und die bei gewöhnlichem Druck instabile Verb. bleibt demnach bei allen Drucken instabil. Beide Schmelzpunktskurven, von denen die obere für ein Druckbereich von 1060 kg/qcm und die untere für ein Bereich von 1330 kg/qcm ermittelt wurde, sind vollkommen gerade Linien. Verlängert man die Kurven nach den negativen Drucken hin, so schneiden sie sich in einem Punkt, der einer Temp. von -270 bis -280° , d. h. dem absoluten Nullpunkt, entspricht. Bei jedem Druck ist also der Unterschied zwischen den absoluten FF. der beiden Modifikationen ähnlich diesem Unterschied bei gewöhnlichem Druck. (Proc. Royal Soc. London, Serie A. 87. 152—53. 21/8. [23/5.*] Royal Inst., DAVY-FARADAY Lab.) BUGGE.

Jean Bielecki und Victor Henri, *Quantitative Untersuchung der Absorption der ultravioletten Strahlen durch Alkohole, Säuren, Ester, Aldehyde und Ketone der Fettreihe.* (Vgl. S. 1225.) Die von den Vf. ausgeführte Unters. der Absorption der ultravioletten Strahlen (durch Photometrie von Spektrogrammen) erstreckte sich auf folgende Körper: Methyl-, Äthyl-, n. Propyl- u. n. Butylalkohol, Ameisensäure, Essigsäure, Propion- und n. Buttersäure, Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Methyl-, Äthyl-, Propyl- und Butylacetat, Formaldehyd, Acetaldehyd, Propyl- und Butylaldehyd, Aceton, Methyläthylketon und Diäthylketon. — Die *Alkohole* zeigen eine kontinuierliche Absorption, die von λ 3000 bis 2144 regelmäßig zunimmt. Die Absorption nimmt für dieselbe Region mit der Zahl der CH_2 -Gruppen sehr rasch zu. Für das äußerste Ultraviolett ist die Absorption von Äthylalkohol = 2,5, von Propylalkohol = 7,5, von Butylalkohol = 50, wenn man die Absorption von Methylalkohol = 1 setzt. Die Absorption der einbasischen *Fettsäuren* ist sehr beträchtlich, etwa 2000-mal stärker als die von Methylalkohol. *Ameisensäure* und *Essigsäure* absorbieren gleich stark, *Propionsäure* weniger und *Buttersäure* stärker als die vorhergehenden. Der COOH-Gruppe kommt also ein hohes Absorptionsvermögen zu. Die zweibasischen SS. verhalten sich sehr verschieden, je nachdem die COOH-Gruppen direkt oder durch eine oder mehrere CH_2 -Gruppen miteinander verbunden sind. Im ersten Fall ist die Absorption sehr bedeutend (30000-mal stärker als die von Methylalkohol); im zweiten Fall ist sie nur $1\frac{1}{2}$ -mal stärker als die der einbasischen SS. Die *Essigsäureester* absorbieren weniger stark wie die Essigsäure; die Absorption nimmt regelmäßig zu in dem Maße, wie das Molekül komplizierter wird. *Formaldehyd* zeigt schwaches Absorptionsvermögen (ca. 12-mal so stark wie das des Methylalkohols). Für die drei folgenden Aldehyde existiert eine bisher nicht beobachtete Absorptionsbande bei λ 2800. Jenseits dieser Bande geht die Absorption durch ein Minimum und nimmt dann sehr stark zu. Für die drei *Ketone* liegt die Absorptionsbande bei λ 26800. Die Absorption ist, wie bei den Aldehyden, um so stärker, je komplexer das Molekül ist. Für die kurzen

Wellenlängen nimmt das Absorptionsvermögen immer mehr ab. (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 456—58. [19/8.*])
BUGGE.

John Allen Harker, *Sehr hohe Temperaturen*. (Vortrag, gehalten vor der Royal Institution am 9. Febr.) Der Vf. gibt eine Übersicht über die bekannten Methoden zur Erzielung sehr hoher *Tempp.* und zu ihrer Messung. Besonders berücksichtigt werden die *elektrischen Öfen*, von denen ein vom Vf. konstruierter, ohne Verwendung von Kohle funktionierender genau beschrieben wird. Dem Ofen liegt das Prinzip der Nernstlampe zugrunde: eine Röhre aus Zirkonoxyd mit etwas Yttriumoxyd wird mittels einer isolierten Nickelspirale auf 500—600° erhitzt, eine Temp., die ausreicht, um den Durchgang des die weitere Erhitzung bewirkenden Stroms zu ermöglichen. — Der letzte Teil des Vortrags behandelt die bereits referierte Unters. über die Emission der Elektrizität aus Kohle bei hohen Temp. (vgl. HARKER, KAYE, Proc. Royal Soc. London, Serie A. 86. 379; C. 1912. I. 1952). (Chem. News 106. 85—87. 23/8. 97—98. 30/8.)
BUGGE.

E. Abel, *Über katalytische Reaktionsauslese*. Während die Einwirkung von *Wasserstoffsuperoxyd* auf *Thiosulfat* bei Ggw. von Jodionen zu Tetrathionat führt, bildet sich bei Ggw. von molybdänsauren Salzen auch Sulfat, u. zwar um so mehr und um so rascher, je konzentrierter dieser Zusatz ist. Durch die Molybdänsäure wird also die Reaktion katalytisch in eine andere Bahn gelenkt, als sie ohne Katalysator oder mit Jodionen verläuft. Molybdänsäure und Jodionen sind also ein anorganisches Modell für die Wirkungsweise spezifischer Fermente.

Die kinetische Unters. der Katalyse durch Molybdänsäure ergab, daß die Oxydationsgeschwindigkeit des Thiosulfats zu Sulfat unabhängig von der Konzentration des Wasserstoffsuperoxyds und proportional der Konzentration des Thiosulfats und der *Molybdänsäure* ist und ferner proportional der H-Ionenkonzentration. Da die Reaktion unter B. von S. verläuft, so ist sie autokatalytisch, falls man nicht künstlich den H-Iontentiter konstant hält. Wahrscheinlich bildet sich momentan ein Permolybdat, welches seinerseits langsam mit dem Thiosulfat reagiert. (Ztschr. f. Elektrochem. 18. 705—8. 15/8. [18/5.*] Vortrag. Heidelberg. Hauptversammlung der Deutschen Bunsengesellschaft. Wien.)
SACKUR.

H. von Halban und **Alexander Kirsch**, *Vorlesungsversuche über den Einfluß des Lösungsmittels auf die Reaktionsgeschwindigkeit*. Zu solchen Verss. eignet sich der *Zerfall der Xanthogensäure*. Das Verhältnis der Geschwindigkeiten in den verschiedenen Lösungsmitteln erreicht fast eine Million. Zur qualitativen Verfolgung der Rk. wird die grüne Färbung des *komplexen Kobaltsalzes der Xanthogensäure*, welches in allen organischen Lösungsmitteln l. ist, benutzt. Das Salz wird dargestellt durch Ansäuern von Kaliumxanthogenatlg. mit gekühlter verd. H_2SO_4 in Ggw. von Xylol und Zusatz von alkoh. Kobaltnitrat-hexahydratlg. zur Xylol-schicht. Die Zersetzungsgeschwindigkeit nimmt ab — die Dauer der Färbung zu — in der Reihenfolge der Lösungsmittel Äthyl-, Amyl-, Benzylalkohol, trockenes Aceton, Eg., Nitromethan und Nitrobenzol. Mischungen der xylolischen Lsg. mit Chlf., Bzl., Toluol, Lg., CS_2 und Ä. können während der ganzen Vorlesung am Rückflußkühler kochen, ohne daß die Xanthogensäure eine wesentliche Zers. erleidet. — Die Zers. der sich selbst überlassenen Xanthogensäure bildet ein Beispiel einer typischen Autokatalyse; der beim Zerfall neben CS_2 entstehende Äthylalkohol wirkt als Katalysator. Eine mit $CaCl_2$ geschüttelte Xanthogensäure läßt sich in Ggw. von fein verteiltem P_2O_5 bei fortgesetztem Rühren ohne merklichen Zerfall tagelang aufbewahren oder mehrere Stunden auf 50° erwärmen; von P_2O_5

abfiltriert, zerfällt sie nach wenigen Minuten unter Erwärmung. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2418—20. 28/9. [22/7.] Chem. Inst. Univ. Würzburg.) BLOCH.

Frank B. Kenrick, *Einige Vorlesungsversuche über Oberflächenspannung*. Es werden mehrere Vorlesungsvers. beschrieben, die sich mit einfachen Mitteln darstellen und projizieren lassen. Es wird ein Modell zur Definition und annähernden Best. der Größe der Oberflächenspannung des W. angegeben, ferner werden die Oberflächenspannungen zweier an den Mündungen eines U-Rohres befindlicher Tropfen verglichen, ein Vers. über Oberflächenspannung und Löslichkeit angegeben, sowie die Oberflächenspannung in Saponin- und Methylviolettsgg. demonstriert. Zum Schluß wird die Emulsionierung von Öl durch Pottasche und die B. von Ölhäutchen auf W. gezeigt. Wegen der experimentellen Einzelheiten ist das Original einzusehen. (Journ. of Physical Chem. 16. 513—18. Juni. [März.] Chem. Lab. der Univ. Toronto.) MEYER.

Frank B. Kenrick, *Projektionsversuche mit Reaktionen in nichthomogenen Systemen*. Es wird eine Versuchsanordnung beschrieben, die es gestattet, das BOYLESche Gesetz, den Dampfdruck von Fl. und seine Abhängigkeit von der Temp., die Zersetzungstemp. und das Auskrystallisieren übersättigter Lsgg. mittels des Projektionsapparates zu demonstrieren. Ein dazu besonders gut geeigneter App. wird eingehend erläutert. (Journ. of Physical Chem. 16. 519—26. Juni. [März.] Chem. Lab. der Univ. Toronto.) MEYER.

H. Rebenstorff, *Explosionsmöglichkeiten bei Versuchen mit Wasserstoff*. Eine H-Entwicklungsflasche explodierte nach angestellter Reinheitsprobe, weil bei wiederholtem Nachgießen von verd. S. in kleinen Portionen so viel Luft durch das Trichterrohr mitgerissen wurde, daß wieder ein explosives Gasgemisch entstand. Bei der Darst. von selbstentzündlichem Phosphorwasserstoff kann man die leicht eintretende Explosion verhüten, wenn man zunächst nur den Phosphor und eine ihn bedeckende Menge W. in den Kolben bringt, die Kalilauge aber erst nach erfolgter Luftverdrängung aus einer vorgeschalteten Waschflasche durch Heben und Umkehren derselben einfließen läßt u. hierauf den H-Strom absperrt. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 25. 229—30. Juli. Dresden.) FRANZ.

Anorganische Chemie.

N. Rosanow, *Über die Absorptionsspektren des Wasserstoffsuperoxyds*. In der Arbeit von ZELINSKY (Bull. Acad. St. Pétersbourg 1912. 465; C. 1912. I. 1961) wird die starke Absorption ultravioletter Strahlen durch Lsgg. von Radiumsalzen nur der Emanation zugeschrieben u. dem hierbei stattfindenden chemischen Prozeß keine Bedeutung beigelegt. Unter der Einwirkung der Emanation bildet sich jedoch in wss. Lsg. Wasserstoffsuperoxyd, welches die Absorption bewirken kann. Vf. hat nach der gleichen Methode, wie in der Arbeit von ZELINSKY, die Absorptionsspektren 3—0,000001% Lsgg. von Wasserstoffsuperoxyd photographiert. Aus den Unterss. von CAMERON u. USHER (Jahrb. der Radioaktivität und Elektrotechnik 8. 323) läßt sich folgern, daß die mit 1 g Radiumsalz im Gleichgewicht befindliche Emanationsmenge 0,00277 g H₂O₂ bildet. Das von ZELINSKY verwendete Radiumpräparat müßte 0,00001385 g H₂O₂ in 25 ccm bilden. Ist nur das H₂O₂ als Ursache der Absorption aufzufassen, so müßte eine 0,0000054%ige Lsg. desselben die gleiche Absorptionskurve ergeben wie die Lsg. der Emanation des Radiumsalzes. Dieses trifft für die Emanationslsg. wirklich zu. Lsgg. der Radiumsalze selbst ab-

sorbieren jedoch stärker als eine H_2O_2 -Lsg., die sich mit dem Radiumsalz im Gleichgewicht befinden kann. Die Absorption ultravioletter Strahlen wird somit sowohl durch die Emanation als auch durch H_2O_2 bewirkt, da aber beide Faktoren gleichzeitig auftreten, läßt sich nicht bestimmen, welchen von ihnen der größere Einfluß zukommt. Besondere Verss. haben auch ergeben, daß die in Radiumlsgg. sich bildenden H_2 , O_3 und Ozon keine Absorption ultravioletter Strahlen bewirken. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 44. 1146—52. 27/7. [7/5.] Moskau. Univ. Organ. u. analyt. Lab.)

FISCHER.

Ernst Beckmann, *Schwefeltrioxyd, Sulfurylchlorid, Sulfuryloxychlorid und Chromylchlorid als ebullioskopische Lösungsmittel*. Nach gemeinsam mit K. Haring ausgeführten Verss. (vgl. BECKMANN, Ztschr. f. physik. Ch. 53. 129; C. 1905. II. 1076). Die Resultate werden folgendermaßen zusammengefaßt: Schwefeltrioxyd ist ein ebullioskopisches Lösungsmittel von nur beschränkter Anwendbarkeit. Von organischen Substanzen waren nur Sulfonal, $(CH_3)_2C(SO_2 \cdot C_2H_5)_2$, und Trional, $(CH_3)(C_2H_5)C(SO_2 \cdot C_2H_5)_2$, zur Best. der Konstanten anwendbar. Bei Sulfanilsäure $C_6H_5NH_2(SO_3H)^4$ fand Aufspaltung statt. Andere organische Substanzen (Sulfobenzid, Diäthylsulfon, Saccharin, Anthrachinon, Anthracen, Campher) lösten sich entweder nicht oder unter starker Zers. — Arsenitrioxyd, Arsentrisulfid, Phosphor-pentoxyd, Chromtrioxyd, Aluminiumchlorid, Selentetrachlorid, Natriumbromid und metallisches Natrium erwiesen sich als ungenügend oder gar nicht l. *Schwefelsäuremonohydrat* gab Werte, welche dem einfachen bis doppelten Molekül entsprechen.

In Sulfurylchlorid gaben *Sulfonal, Trional, Campher* die normale Konstante; *Aluminiumchlorid* zeigte beginnende Assoziation zum Molekül Al_2Cl_6 , während Eisenchlorid und Chromtrioxyd sich nicht lösten.

Sulfuryloxychlorid erwies sich wegen seiner Neigung, HCl abzuspalten, sowohl unter gewöhnlichem wie vermindertem Druck als ein ungeeignetes Lösungsmittel für ebullioskopische Verss.

In Chromylchlorid löste sich nur Chromtrioxyd unverändert, und zwar mit dem Molekül CrO_3 .

Die gefundenen Konstanten sind: Lösungsmittel SO_3 , Kp. 46° ; Konstante aus Siedeverss. 13,4, bezw. 25,7, nach TROUTON 24,5; SO_2Cl_2 , Kp. $69,5^\circ$; 45,5 (aus Verdampfungswärmen nach ARRHENIUS-BECKMANN 46,7), nach TROUTON 44,4; CrO_2Cl_2 , 118° , 55,0, nach TROUTON 58,2. — Über die *Darst.* von SO_3 , sowie über einen *App. zur Anstellung von Lösungsverss.* vgl. das Original. Eine *Erstarrung der SO_3 -Präparate zur asbestartigen Modifikation* durch eine geringe Verunreinigung mit W. tritt nicht ein, wenn ein Erkalten unter $+27^\circ$ vermieden wird. (Ztschr. f. anorg. Ch. 77. 90—102. 26/7. [6/6.] Kaiser Wilhelm Inst. f. Chemie Berlin-Dahlem.)

BLOCH.

Eugène Wourzel, *Synthese des Nitrosylchlorids und Atomgewicht des Chlors*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 115; C. 1912. I. 708.) Vf. hat eine bestimmte Menge Chlor mit NO zu NOCl vereinigt und aus dem sich ergebenden Verhältnis Cl:NO das At.-Gew. des Cl berechnet. Gefunden wurden Werte von 35,457—35,461, im Mittel 35,460, wenn $O = 16$, $H = 1,00762$, $N = 14,008$ und $Ag = 107,88$ gesetzt werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 345—46. [29/7.*].)

DÜSTERBEHN.

R. J. Strutt, *Eine chemisch aktive Modifikation des Stickstoffs, die von der elektrischen Entladung erzeugt wird*. IV. (Vgl. III.: Proc. Royal Soc. London, Serie A. 86. 262; C. 1912. I. 1687.) Aus einem Vergleich der Energie, welche ein Strom von aktivem Stickstoff bei seiner Umwandlung in gewöhnlichen Stickstoff verausgabt, mit der Energie, die frei wird, wenn derselbe Strom von aktivem

Stickstoff sich vollständig mit Stickoxyd umsetzt, kann geschlossen werden, daß aktiver Stickstoff ein stark endothermer Körper ist. Seine Energie ist von derselben Größenordnung wie die anderer chemischer Substanzen. Bei der Umwandlung von aktivem in gewöhnlichen Stickstoff macht die Zahl der ionisierten Atome nur einen kleinen Bruchteil der gesamten für die Umwandlung in Betracht kommenden Atome aus. Die Ionisation ist ein untergeordneter Effekt und muß wahrscheinlich auf sehr kurzwelliges Licht zurückgeführt werden, das bei der Rk. emittiert wird. Der Vf. beschreibt mehrere Verss., die zeigen, daß der Übergang der aktiven Modifikation in die gewöhnliche bei niederen Temp. rascher erfolgt. Diese Tatsache steht mit dem einatomigen Charakter des Moleküls in Zusammenhang. (Proc. Royal Soc. London, Serie A. 87. 179—88. 21/8. [13/6.*] South Kensington. Imp. Coll. of Science.)

BUGGE.

A. Wassiljew, *Eutektische Schmelze von Arsen- und Antimontrijodid*. In einer früheren Arbeit (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 42. 428; C. 1910. II. 56) hat Vf. die Vermutung ausgesprochen, daß, falls *Arsen- und Antimontrijodid* ein Eutektikum bilden, dasselbe folgender Beziehung entsprechen muß:

$$\frac{N_0^2 M_0 T_0}{M_1 T_1} = \frac{2}{3} : \frac{2}{3} = \frac{2}{3},$$

wo M_0 und M_1 die Mol.-Geww. der Komponenten, T_0 und T_1 die Schmelzpunktsniedrigungen beim Eutektikum, N_0 das Verhältnis der Mol-Zahl der Verbindung bedeutet. Nunmehr wird diese Relation nach der FLAWITZKISSchen Schmelzmethode geprüft und der F. des Eutektikums dieser beiden Verb. zu 135° gefunden. AsJ_3 F. 146°, SbJ_3 F. 171°; hieraus berechnet sich $N_0 = 1,4692$. Das Eutektikum muß somit einer Zus. $\text{SbJ}_3 + 1,4692 \text{ AsJ}_3$ mit 80,33% J entsprechen. Die direkte Analyse ergab bis auf 0,1 Mol-% genaue Übereinstimmung. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 44. 1076—78. 25/7. Kasan. Univ. Chem. Lab.)

FISCHER.

M. Le Blanc und O. Weyl, *Die Einwirkung einiger Elemente auf geschmolzenes Ätzkali. II.* (I.: Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 4728; C. 1910. I. 326; vgl. auch die Diss. von O. WEYL, Leipzig 1912.) Im allgemeinen wurde die frühere Versuchsanordnung beibehalten (im Original durch Figur erläutert). Den mit Gas geheizten Ofen ersetzte man durch einen solchen mit elektrischer Heizvorrichtung (mit Nickeldraht umwickeltes Porzellanrohr). In diesem senkrecht stehenden Rohr, das innen durch einen Goldzylinder geschützt ist, hängt das Reaktionsgefäß, ein Goldtiegel; bei den mit Nickeltiegel angestellten Verss. bestand die innere Rohrverkleidung aus Ni. Oben und unten ist das Porzellanrohr gasdicht verschlossen. — Das verwendete KOH enthielt im Mittel etwa 84% KOH, 3% K_2CO_3 und 13% W. Zur Best. des Wassergehaltes wurde der beschickte Tiegel vor und nach dem Erhitzen gewogen. Während der Verss. wurde N durch den Ofen geleitet. Da es sich um die Best. von H_2O u. H handelte, so passierten die den Ofen verlassenden Gase zunächst ein CaCl_2 -Rohr (H_2O), dann glühendes CuO und schließlich wieder ein CaCl_2 -Rohr. Angewendet wurden KOH-Mengen von 7—10 g; der N-Strom hatte eine Geschwindigkeit von 1—2 l pro Stde. Es zeigte sich, daß KOH bei 400° in ca. 6 Stdn. entwässert werden kann; ein weiterer Verlust von W. war bis 670° nicht festzustellen, so daß eine Rk. $2\text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ in merklicher Weise nicht eintrat. Hierbei wurde der Goldtiegel etwas angegriffen (kleine Goldfitterchen in der Schmelze).

Dagegen wurden beim Erhitzen im Nickeltiegel auf 475—568° stets 20—30 mg Ni gelöst, die sich als $\text{Ni}(\text{OH})_2$ in der wss. Lsg. der Schmelze befanden. Auch traten kleine Mengen von W. auf; eine H-Entw. fand nicht statt. — Die Unters.

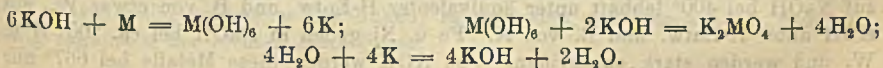
der *Einw. von Kalium auf KOH* wurde im Ni-Tiegel vorgenommen. Die Temp. von 6–7 g KOH (wasserfrei) u. 1–1,2 g K wurde schnell auf 525–555° gebracht und die Zunahme der Absorptionsgefäße von Zeit zu Zeit verfolgt. Während des Vers. waren über der Schmelze blaugrüne K-Dämpfe bemerkbar. H-Entw. war nicht zu konstatieren, entgegen dem Verhalten von Na gegen NaOH. K wirkt also bis 555° nicht auf KOH ein. — Auch bei der *Einw. von Na auf KOH* verdampfte Metall; es wurde schwache H-Entw. festgestellt. — K liefert beim Erhitzen mit NaOH deutlich Wasserstoff; Metaldämpfe trafen nicht auf. Wahrscheinlich stellt sich ziemlich schnell das Gleichgewicht:



ein. Daneben erfolgt die Rk.: $\text{Na} + \text{NaOH} = \text{Na}_2\text{O} + \text{H}$; diese Rk. und das Verdampfen des K haben schließlich das Verschwinden der Metallphase zur Folge. Wegen der verhältnismäßig großen Menge NaOH dürfte viel K durch die äquivalente Menge Na ersetzt werden, so daß die Metallphase vorzugsweise aus Na besteht. — Sämtliche Verss. wurden in der Weise ausgeführt, daß wasserfreies KOH hergestellt, die Temp. genügend stark erniedrigt und das zu untersuchende Metall möglichst schnell in den das KOH enthaltenden Tiegel gebracht wurde.

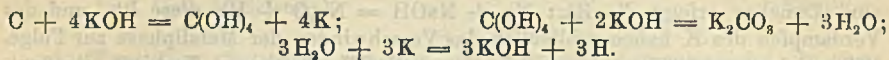
Beim Erhitzen von *Aluminium* mit wasserfreiem KOH im Nickeltiegel auf 550° oder im Goldtiegel auf 500° konnte eine Entw. von W. oder H nicht beobachtet werden. Das Al zeigte kaum Gewichtsverlust. Um dem Einwand zu begegnen, daß eine dünne Schicht von Oxyd das Al vor weiterem Angriff schützt, wurde nachgewiesen, daß, wenn man KOH an der Luft unter Rotgluthitze hält u. etwas Aluminiumoxyd hinzufügt, sich letzteres schnell völlig auflöst. — Wie Al liefert auch *Mangan*, mit KOH bis 662° erhitzt, kein W. und keinen H. Von dem Mn gingen während mehrerer Stdn. nur wenige mg in die Schmelze und kamen dann beim Auflösen der Schmelze in W. als flockiger, dunkelbrauner Nd. zum Vorschein. — *Einw. von Chrom, Molybdän und Wolfram auf KOH*. Angewandt wurden Chromium metallicum fusum mit 98,36% Cr, Molybdän nach MOISSAN mit 97,68% und zwei Sorten Wolfram (Pulver und Wolframium metallicum nach MOISSAN). Gewöhnlich verwandte man 0,4–0,9 g Metall mit ca. 1–2 gcm Oberfläche bei 660°. Wasserbildung konnte nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden, dagegen war stets schwache Wasserstoffentw. vorhanden; die sich mit der Zeit verringerte, aber nie ganz aufhörte. Die Schmelzen wurden auf ihren Metallgehalt analysiert. Chrom war in der gelblich gefärbten Schmelze fast stets als Chromat, das Mo als Molybdat, das W als Wolframat vorhanden. Bei Mo und W ließ sich stets reichliches Auftreten von freiem Kalium feststellen (bei Cr wurde nur bei einem Vers. etwas K gefunden).

Das entstandene K legierte sich mit dem Goldtiegel u. konnte nur sehr schwer quantitativ entfernt werden. Ein graugrünes Aussehen des Tigelinneren war ein fast untrügliches Zeichen für die B. dieser Legierung. Zur Best. des K wurde der Tiegel gut ausgewaschen, getrocknet, gewogen, geglüht, wiederum ausgewaschen und gewogen. Trat Gewichtsabnahme ein, so reagierte das Waschwasser alkal.; durch Eindampfen mit etwas H₂SO₄ konnte aus ihm K₂SO₄ erhalten und gewogen werden. Da ein Teil des entstandenen K durch Verdampfen und beim ersten Auswaschen verloren geht, so handelt es sich nur um einen qualitativen Nachweis. Zu viel entstandenes K zerstörte den Tiegel; es erwies sich daher als zweckmäßig, Vorverss. im Ni-Tiegel zu machen, oder nur kleine Metallmengen anzuwenden. Vielleicht verläuft die Rk. nach dem Schema:

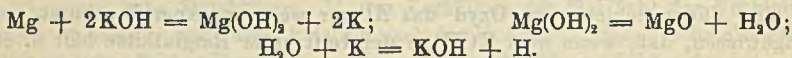


Jedes Metallatom würde also 2 Atome K und 4 Atome H frei machen. — Schon bei dem Vers. mit dem Ni-Tiegel trat Nickeloxydhydrat auf, ohne daß H-Entw. wahrzunehmen gewesen wäre. Hier, wie auch bei Verwendung anderer Metalle schien die H-Entw. durch ein Oxydationsmittel in der Schmelze verhindert zu werden.

Einw. von Kohle auf KOH. Für die Verss. bereitete man durch Reduktion von CO_2 mit Na eine KW-stofffreie Kohle der Zus. 93,04% C, 2,21% H_2O , 4,07% Rückstand. Von dieser sehr voluminösen Kohle wurden 0,074 g mit ca. 11 g KOH im Goldtiegel auf 650–660° gebracht. Es fand reichliche H-Entw. statt; der Tiegel erwies sich als stark K-haltig. Auf 1 Atom C waren 2,62 H- und 0,40 K-Atome entstanden. Wahrscheinlich findet folgende Rk. statt:



Eine Rk. zwischen Kohle und Carbonat unter CO-Bildung findet nicht statt; desgleichen entweichen keine KW-stoffe. — Das für die Unters. der *Einw. von Magnesium auf KOH* benutzte Magnesiumblech enthielt 99,1% Mg. Schon bei der Schmelztemp. des Ätzkalis erfolgte Rk. unter H- und K-Bildung, so daß der verwendete Nickeltiegel zerstört wurde. Während eines Vers. im Goldtiegel wurde bis 465° erhitzt; die Schmelze enthielt MgO als Bodenkörper. Auf 1 Atom Mg wurden 0,96 Atome H und 0,83 Atome K gebildet:



Durch Erhitzen von Carbonat gewonnenes MgO bildet beim Behandeln mit schm. KOH kein W. — *Einw. von Silicium auf KOH.* Das verwendete kristallisierte Si war 99,3%ig. Schon bei 400° erfolgt stürmische Rk. unter B. von viel H und (bei Anwendung größerer Mengen Si) K. Es wurde unter Verwendung von 20–114 mg Si auf 8–11 g entwässertes KOH bis ca. 500° erhitzt. Man fand, daß auf 1 Atom Si 2,3–3,4 Atome H entstanden. Das Si wirkte stets quantitativ ein; die gefundene SiO_2 -Menge stimmte mit der aus dem angewandten Si berechneten gut überein. Die Analogie zwischen C u. Si tritt hier nicht zutage. Merkwürdig sind die schwankenden Mengen H, die mehr als 3,3 Äquivalent nicht erreichten. Offenbar tritt die zu erwartende Rk.: $\text{Si} + 4\text{KOH} = (\text{KO})_4\text{Si} + 4\text{H}$, nicht ein.

Einw. von Nickel, Kobalt und Eisen auf KOH. Von ca. 1 g 100%ig. Ni-Granalien, die im Goldtiegel mit KOH erhitzt wurden, traten 23–25 mg in Aktion; eine H-Entw. war nicht zu konstatieren; in der Lsg. der Schmelze wurde grünes Oxyd gefunden. Ein völlig analoges Ergebnis zeigten die Verss. mit Kobalt, das 3% Ni enthielt. Beim Auflösen der Schmelze konnte Co in Form von Hydroxyd nachgewiesen werden, ohne daß eine H- oder H_2O -Entw. beobachtet wurde. Das gleiche Bild gaben vier Verss. mit Eisen (Ferrum met. in lam.). In diesem Falle bedeckte das gebildete Eisenoxyd das angegriffene Metall als Rost, der leicht entfernt werden konnte; die Lsg. in verd. HCl gab keine Rk. auf zweiwertiges Fe. Bei allen Verss. betrug die Temp. 666°. Während der Verss. mit dem Nickeltiegel konnte nie eine Erscheinung beobachtet werden, die auf die B. von freiem K hindeutete. Trotz des Angriffes der Metalle wurde keine H-Entw. beobachtet. — NaOH u. KOH zeigen, wie die Verss. lehren, gegen Metalle ein wesentlich verschiedenes Verhalten. Na wirkt auf NaOH schon bei 450° ein unter äquivalenter H-Entw. und Na_2O -Bildung; K ist noch bei 555° ohne Einw. auf KOH. Mg wirkt auf NaOH bei 400° lebhaft unter äquivalenter H-Entw. und B. von etwas W., auf KOH unter H-Entw. und B. von K. Fe u. Ni geben in NaOH bei ca. 700° H u. W. und werden stark angegriffen. Von KOH werden diese Metalle bei 667° nur

wenig angegriffen, ohne daß W. oder H auftritt. Al endlich wirkt bei 500° mäßig auf NaOH ein unter Wasserbildung und äquivalenter H-Entw., mit KOH erfolgt bei 550° noch keine Rk. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2300—15. 28/9. [25/6.] Leipzig. Phys.-chem. Inst. der Univ.) JOST.

Hermann Ehlert und Walther Hempel, *Über die Löslichkeit einiger Salze*. Es wurde die Löslichkeit einer Reihe von Salzen in mit CO₂ unter Druck von 2 Atm. gesättigten W. bei Zimmertemp. bestimmt. Die Lsgg. wurden in gasdicht verschlossenen Büchsen einen Tag lang geschüttelt und dann je 1 l gravimetrisch analysiert. Auf diese Weise wurde die Löslichkeit folgender Salze bestimmt: *Calciumcarbonat, Ferrocarbonat, Calciumphosphat, Bariumsulfat, Zinkcarbonat*. Auch der Einfluß einiger leichtlöslicher Salze auf diese Löslichkeiten wurde bestimmt. Die Resultate werden tabellarisch mitgeteilt. (Ztschr. f. Elektrochem. 18. 727 bis 729. 15/8. [20/5.] Dresden.) SACKUR.

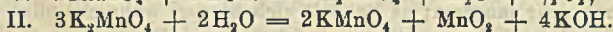
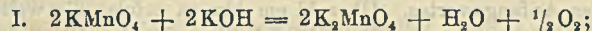
Walther Hempel und Carl Schubert, *Über die Dissoziation einiger Oxyde, Carbonate und Sulfide*. Eine Reihe von natürlichen Erzen und chemischen Verbb. wurde im elektrischen Ofen erhitzt, und es wurden die Temp. bestimmt, bei denen die Gasentw. begann und bei denen sie aufhörte. Die Resultate sind in folgender Tabelle enthalten:

Substanz:	Beginn der Dissoziation	Ende der Dissoziation	Substanz:	Beginn der Dissoziation	Ende der Dissoziation
Braunstein .	470—500°	1280°	Natronsalpeter	380°	725°
Roteisenstein	1250°	1500°	Spateisenstein	470°	880°
Bleisuperoxyd	290°	640°	Strontianit .	1075°	1340°
Kaliumpermanganat .	160°	1400°	Magnesit . .	350°	900°
Kaliumbichromat . . .	500°	1500°	Galmei . . .	150—175°	360°
Bleichromat .	600°	1150°	Pyrit . . .	480°	über 1400°
Kalialpeter .	400°	950°	Cuprisulfid .	220°	550° (?)
			Arsenkies . .	220°	—

(Ztschr. f. Elektrochem. 18. 729. 15/8. [20/5.] Dresden.)

SACKUR.

O. Sackur und W. Taegener, *Zur Kenntnis der wässerigen Lösungen des Kaliumpermanganats und des Kaliummanganats*. In stark alkal. Lsgg. von Permanganat tritt beim Erwärmen die Reaktion (I.) ein; in verd., alkal. oder sauren Lsgg. andererseits die Reaktion (II.). Die Gleichgewichte dieser beiden Reaktionen



lassen sich analytisch nicht feststellen, doch konnte ihre ungefähre Lage aus Potentialmessungen berechnet werden. Zu diesem Zwecke wurden die elektromotorischen Kräfte der folgenden Elemente bei wechselnden Konzentrationen bestimmt: 1. Pt/Lsg. von KMnO₄ und K₂MnO₄/Normalelektrode und 2. Pt/Lsg. von K₂MnO₄/Normalelektrode. Als Normalelektrode diente eine Elektrode von Quecksilberoxyd in 0,8-n. KOH. Aus den Messungen wurden die Normalpotentiale Permanganat → Manganat und Manganat → Braunstein berechnet, und aus diesen die Gleichgewichte der obigen Reaktionen. Es ergab sich z. B., daß die Reaktion I. in 1-n. Kalilauge zu einem Dissoziationsdruck von 6·10¹³ Atm. Sauerstoff bei Zimmertemp. führen müßte; das Gleichgewicht der Reaktion II. muß in alkal. Lsgg. völlig zugunsten der linken, in neutralen und sauren Lsgg. dagegen völlig zugunsten der rechten Seite liegen.

Die Potentialmessungen machten es wahrscheinlich, daß es gelingen müßte, Braunstein in alkal.-wss. Lsg. zu Manganat elektrolytisch zu oxydieren. Alle diesbezüglichen Verss. schlugen jedoch fehl.

Schließlich wurden die *Löslichkeiten von Kaliumpermanganat* in verschiedenen konz. KOH-, KCl- u. K_2CO_3 -Lsgg. bei Temp. zwischen 0 u. 90° bestimmt, sowie die *Löslichkeit von Kaliummanganat in 2–10-fach n. KOH*. Die erhaltene Löslichkeitsbeeinflussung ist wesentlich größer als sich durch Zurückdrängung der Dissoziation allein erklären läßt. (Ztschr. f. Elektrochem. 18. 718–24. 15/8. [14/5.] Breslau. Chem. Inst. d. Univ.) SACKUR.

Paul Lebeau, *Über das Urananhydrid und seine Hydrate*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 11. 799–802. 5/8. — C. 1912. II. 591.) DÜSTERBEHN.

A. Raynaud, *Über die Dichte des Uranoxyduls und seine Löslichkeit in Salpetersäure und Königswasser*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 1480; C. 1912. I. 555.) Ein durch Reduktion von Uranyloxalat im H-Strom bei 300–320° gewonnenes Uranoxydul, UO_2 , amorphes, schwärzliches, braun reflektierendes Pulver, zeigte die D. 8,2. Die Unters. der Löslichkeit dieses UO_2 in HNO_3 von 36° Bé. und Königswasser bei verschiedenen Temp. ergab, daß das Oxydul in Königswasser schwerer l. ist, als in reiner HNO_3 . In beiden SS. nimmt die Löslichkeit von 0–20° langsam und regelmäßig zu, um dann rascher zu steigen und von 50 bis 100° nur noch wenig zuzunehmen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 11. 802 bis 804. 5/8.) DÜSTERBEHN.

L. Wertenstein, *Über die Absorption der radioaktiven Projektionen und über die Ionisation, welche sie erzeugen*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1657; C. 1911. II. 515.) Der Vf. untersuchte die Absorption der von Radium A ausgehenden Projektionen (Radium B) in Gasen. Zu diesem Zweck wurde mittels einer aktiven, mit Ra A bedeckten Scheibe und eines geeigneten Diaphragmas ein schmales Bündel der ausgestoßenen Atome erzeugt, dem bei niederen Drucken (Größenordnung 1 mm) u. in verschiedenen Entfernungen positiv geladene Rezeptoren in den Weg gestellt wurden. Man kann dann feststellen, wie die von den empfangenden Scheiben aufgenommene Aktivität mit dem Druck und der Entfernung variiert. Es zeigte sich, daß für Drucke von 1, bzw. 6 mm das Absorptionsvermögen von Luft und Wasserstoff nahezu dasselbe ist. Die Abnahme der Zahl der projizierten Teilchen ist in beiden Fällen bis zu Entfernungen von ca. 5 cm sehr unbedeutend; dann nimmt diese Zahl rasch ab und fällt bei ca. 10 cm auf einige Hundertstel des Anfangswertes. Über 11 cm hinaus erfolgt die weitere Abnahme der Aktivierung sehr langsam; es handelt sich hierbei wahrscheinlich um Diffusion nicht oder negativ geladener Atome. Infolge dieser Erscheinung ist eine genaue Best. der Reichweite sehr schwierig; sie beträgt für beide Gase bei den erwähnten Drucken ca. 10,5 cm. Die Reichweite in Wasserstoff ist also sechsmal größer als die in Luft, wenn beide Gase unter dem gleichen Druck stehen. — Die Projektion von Ra B ruft eine intensive Ionisierung von Luft u. Wasserstoff hervor. In einer Ionisationskammer von 4 mm Höhe, die sich 25 mm von der aktiven Scheibe befindet, erzeugen die ausgestoßenen Atome des Ra B in Luft bei 1 mm Druck 3,7-mal mehr Ionen als α -Strahlen. Erhöht man die Entfernung von 25 auf 45 mm, so fällt, bei demselben Druck, die Ionisation im Verhältnis von 1,6 : 1; in Wasserstoff bei 6 mm Druck nimmt die Ionisation bei gleicher Abstandserhöhung im Verhältnis von 3 : 1 ab. Man muß infolgedessen, da unter denselben Bedingungen die Abnahme der Zahl der Teilchen nur sehr unbedeutend ist, schließen, daß die von einem ausgestoßenen radioaktiven Atom produzierte Ionisation abnimmt, wenn

seine Geschwindigkeit geringer wird (umgekehrt wie bei den α -Strahlen). Diese Ionisationsabnahme erfolgt in Wasserstoff rascher als in Luft. (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 449—53. [19/8.*])
BUGGE.

S. Ratner, *Über die Beweglichkeiten der radioaktiven Atomionen in Gasen.* Nach zwei verschiedenen Methoden (s. Original) ausgeführte Bestst. ergaben für die Beweglichkeit der Atome des von Radium A ausgestoßenen Radiums B in Luft den Wert 1,28, bzw. 1,35, der identisch mit dem Wert für die Beweglichkeit positiver Ionen in Luft ist. Eine Unters. der Beweglichkeiten der Atomionen des Ra B in Luft bei reduzierten Drucken führte zu dem Resultat, daß die Beweglichkeiten dem Druck umgekehrt proportional sind. Die Beweglichkeit des Ra B-Atoms in Wasserstoff beträgt bei gewöhnlichem Druck 5,65 (die entsprechende Beweglichkeit des positiven Ions in Wasserstoff = 6,12). (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 453—55. [19/8.*])
BUGGE.

Ernst J. Kohlmeyer, *Über die Löslichkeit von Silberoxyd in Bleiglätte.* Um die Ursachen der Verluste an Silber bei Best. des Ag auf trockenem Wege durch Ausammlung in einem Bleikönig und Abtreiben desselben, kennen zu lernen, hat der Vf. Verss. über die Löslichkeit von Silberoxyd in Bleiglätte angestellt. Aus den aufgestellten Erhitzungs- u. Abkühlungskurven ergab sich, daß geschmolzenes Bleioxyd höchstens 3—6% Ag in Form eines Oxyds zu lösen vermag, dessen Konstitution noch unbekannt ist. Der F. der Glätte wird dadurch um 45° auf 840° herabgesetzt. Bei der dokimastischen Ag-Best. löst während des Treibens das Bleioxyd nur Bruchteile dieses Höchstgehaltes, wodurch aber doch schon bemerkbare Fehler entstehen. Zum Schluß erwähnt der Vf. noch andere bisher nicht weiter verfolgte Verss., bei denen im Gasmuffelofen Kapellen auf 900° erhitzt und nach einigem Verweilen mit eingewogenen Mengen Ag-haltiger Glätte bisweilen auch unter Zusatz von CaO, CuO, ZnO oder Fe₂O₃ beschickt wurden. (Chem.-Ztg. 36. 1079—82. 19/9. Metallhüttenmännisch. Lab. d. Kgl. Techn. Hochschule Berlin.)
JUNG.

G. Rossi, *Verbindungen von Kupferthiosulfat mit einigen Aminen.* Behandelt man eine Cuprisalzlsg. mit einer Lsg. von Na₂S₂O₃, so findet Reduktion zu Cuprothiosulfat statt, welches je nach der Anordnung des Vers. rein oder als Doppelsalz mit Na-Thiosulfat auskristallisiert. Das sich intermediär bildende Cuprithiosulfat läßt sich nicht fassen. Vf. ist es nun gelungen, dasselbe mit Hilfe organischer Basen zu fixieren. Die Verss. erstreckten sich auf Verb. mit Pyridin, Anilin und Hexamethylentetramin.

Experimenteller Teil. *Pyridincuprithiosulfat*, CuS₂O₃·4C₅H₅N·6H₂O. B. durch Versetzen einer konz. Cu-Acetatlg. mit 20% ig. Na-Thiosulfatlg. bis zur Grünfärbung und Versetzen der Mischung mit wenig Pyridin. Polyedrische, tiefblaue Krystalle, beständig im Dunkeln, bräunen sich am Licht unter Abscheidung von CuS. Unl. in den gebräuchlichen Solvenzien, zers. sich durch W., gibt mit verd. HCl in der Wärme CuS. Im Vakuum über H₂SO₄ werden W. und Pyridin abgespalten. — *Anilincuprithiosulfat*, CuS₂O₃·C₆H₅NH₂. B. analog dem vorigen unter Anwendung einer wss. gesättigten Anilinlg. Dunkelgrüne Krystallwürfel, unl. in den gebräuchlichen Solvenzien, zers. sich mit W. u. an der Luft, gibt mit verd. HCl in der Wärme CuS. Im Vakuum über H₂SO₄ beständig. — *Hexamethylentetramincuprithiosulfat*, CuS₂O₃·C₆H₁₂N₄·4H₂O. B. durch Versetzen einer Cu-Acetatlg. mit einer Lsg. von Hexamethylentetramin und Na-Thiosulfat bis zur reinen Grünfärbung, Zugeben von Methylalkohol. Kräftig grüne Würfel, in bezug auf Löslichkeit u. Verhalten gegen verd. HCl u. W. dem vorigen gleich, aber viel

lichtbeständiger. Verliert im Vakuum über H_2SO_4 das Krystallwasser. (Gazz. chim. ital. 42. II. 185—88. 31/8. [12/7.] Bologna. Chem.-pharm. Inst. der Univ.)

GRIMME.

Gustav Wegelin, *Über die Herstellung kolloider Vanadinsäure*. Ein neues Verf. zur Darst. von kolloider Vanadinsäure ist das folgende: Man mischt pulverisierte Vanadinsäure mit Zuckerkohle, erhitzt im Pt-Schiffchen im H-Strom, führt das gebildete V_2O_5 durch Chlorieren bei 250° in $VOCl_3$ über und leitet die $VOCl_3$ -Dämpfe in H_2O ein, wobei nur wenig V_2O_5 abgeschieden wird. Erhitzt man die so gewonnene wss. Lsg., so fällt der größte Teil des gel. V in Form rotbrauner Flocken aus; filtriert man diese, u. behandelt man sie alsdann mit H_2O , so gehen sie kolloid in Lsg. Durch Eindampfen im Vakuum erhält man eine lackartige M., die sich in W. wiederum kolloid löst. NH_4Cl bewirkt in der kolloiden Lsg. die Ausscheidung rotbrauner Flocken, die sich ziemlich rasch absetzen, während die überstehende Lsg. schwach gelb gefärbt bleibt. (Ztschr. f. Chemie u. Industr. d. Kolloide 11. 25—28. Juli. Dresden. Techn. Hochschule.)

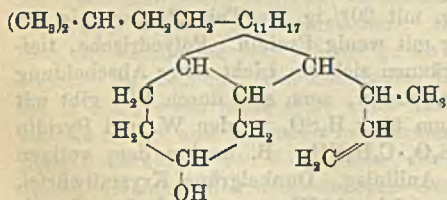
HENLE.

Fr. Heusler und E. Take, *Die Natur der Heuslerschen Legierungen*. (Physikal. Ztschr. 13. 897—908. — C. 1912. II. 572.)

BLOCH.

Organische Chemie.

A. Windaus, *Über einige neue Abbauprodukte des Cholesterins. Zur Kenntnis des Cholesterins. XV.* (14. Mitteilung: Ber Dtsch Chem Ges 45. 1316; C. 1912. I. 1887.) Bei der Oxydation der S. $C_{24}H_{38}O_8$ (l. c.) in Eg. mittels CrO_3 in verd. H_2SO_4 entsteht hauptsächlich die Tricarbonsäure $C_{24}H_{38}O_8$. Als Nebenprod. entsteht außerdem ein Lacton $C_{24}H_{38}O_9$; u. zwar in der Weise, daß ein in γ - (oder δ -Stellung) zur Carboxylgruppe befindliches tertiäres Wasserstoffatom zu Hydroxyl oxydiert wird, u. dieses mit der Carboxylgruppe ein Lacton bildet. — Lacton, $C_{24}H_{38}O_9$. Nadeln aus verd. A., F. 140° ; beginnt unter 12 mm Druck bei ca. 280° zu sublimieren; unl. in W., sonst zl.; wird von wss. KOH nicht verändert; löst sich in starker, alkoh. KOH leicht und fällt auf Zusatz von W. nicht mehr aus. Gibt bei der Oxydation mit CrO_3 eine bei 252° schm. S. — Oxim, $C_{24}H_{38}O_9N$. Nadeln aus verd. A., F. 136° ; wl. in PAe. — Oxydiert man die kürzlich beschriebene S. $C_{24}H_{38}O_8$ in Eg. mittels CrO_3 in verd. H_2SO_4 , so zerfällt sie in Aceton und die Tetracarbonensäure, $C_{21}H_{30}O_8$ (bezw. $C_{21}H_{32}O_8$). Spieße aus Essigsäure, F. 185° , ll. in A., Eg., wl. in W. u. Ä., fast unl. in Chlf., Bzl., PAe. Die Tetracarbonensäure gibt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in verd. H_2SO_4 Essigsäure. Sie enthält also noch eine Methylgruppe, und ihre Formel kann aufgelöst werden zu $HOC \cdot CH_2 \cdot C_{15}H_{21}(CH_3)(CO_2H)_3$. Durch die



letzthin mitgeteilten Verss. ist die Stellung der Carboxylgruppen in den „Cholesterinsäuren“ und dadurch auch die gegenseitige Stellung von Hydroxylgruppe u. Doppelbindung im Cholesterin selbst festgestellt. Für das Cholesterin läßt sich mit großer Wahrscheinlichkeit die nebenstehende Konstitutions-

formel ableiten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2421—23. 28/9. [29/7.] Freiburg i. B. Med. Abt. d. Univ.-Lab.)

SCHMIDT.

J. Rabcewicz-Lubkowsky, *Über die Einwirkung von Alkylaten auf die Ester der Mineralsäuren*. Die Vf. haben das Verhalten der neutralen Methyl ester der

Schwefelsäure und Phosphorsäure zu Alkylaten untersucht. *Dimethylsulfat* liefert mit Magnesiummethylat beim Erhitzen auf dem Wasserbade nach der Gleichung: $2\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{OCH}_3 + (\text{CH}_3\text{O})_2\text{Mg} = 2\text{CH}_3\text{OCH}_3 + (\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{O})_2\text{Mg}$ *Methyläther* und das Magnesiumsalz der *Methylschwefelsäure*, $\text{Mg}(\text{SO}_4\text{CH}_3)_2$. Krystalle, l. in A., unl. in Ä. Analog wurde aus Dimethylsulfat u. Natriumisobutylat *Methylisobutyläther* vom Kp. 58,5° erhalten. — *Phosphorsäuremethylester*, $\text{PO}(\text{OCH}_3)_3$. Aus phosphorsaurem Silber u. Methyljodid, Kp. 196–197°. Dieser Ester liefert mit Magnesiummethylat analog Methyläther und das Magnesiumsalz der *Dimethylphosphorsäure*, $\text{Mg}(\text{OPO}(\text{OCH}_3)_2)_2$. Alkylate liefern also mit den Estern der Mineralsäuren einfache und gemischte Äther, wobei in den Estern mehrbasischer SS. nur eine Methylgruppe durch Metall ersetzt wird. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 86. 318–21. 10/8. Petersburg. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

K. Brand und A. Höing, *Über die elektrochemische Reduktion von Kondensationsprodukten der Aldehyde mit Aminen*. 2. Mitteilung. (1. Mitteilung: Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3460; C. 1909. II. 1329.) Die Vf. haben versucht, das Äthylidenimin in alkal. und in fast neutraler Lsg. auf elektrochemischem Wege zu Äthylamin zu reduzieren. Die Verss. lieferten ein negatives Resultat u. bestätigen somit die von KNUDSEN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3994; C. 1909. II. 1981) gemachten Angaben. Der Grund für das Ausbleiben der Reduktion ist darin zu suchen, daß das Äthylidenimin durch den als Lösungsmittel benutzten wss. A. in Aldehydammoniak zurückverwandelt wird. Letzteres wird in Acetaldehyd u. NH_3 gespalten. Der bei der Elektrolyse an der Kathode verbrauchte Wasserstoff dient wahrscheinlich zur Reduktion des Aldehyds. — Unter Verwendung einer k. gesättigten Sodalsg. als Anodenflüssigkeit wird Hydrobenzamid in wss. A. in Ggw. von Na-Acetat an einer Bleikathode reduziert. Als Reduktionsprodd. werden *Benzylamin* und *Dibenzylamin* erhalten, die durch fraktionierte Dest. getrennt werden. Da ein Teil des Hydrobenzamids bei gewöhnlicher Temp. ungelöst bleibt, wird ein Vers. bei 80° ausgeführt. Die Ausbeuten sind in diesem Falle aber geringere; dies ist darauf zurückzuführen, daß das Hydrobenzamid durch h. A. unter Abspaltung von NH_3 zersetzt. Die elektrochemische Reduktion des Hydrobenzamids zeigt in alkal. Lsg. einen anderen Verlauf, als in stark schwefelsaurer Lsg., in welchem Falle KNUDSEN nur Benzylamin erhalten konnte. — Bei der elektrochemischen Reduktion von Benzalmethylamin in alkal. Lsg. wird bei einer der obigen analogen Versuchsanordnung *Benzylmethylamin* in 72,1% Ausbeute erhalten. Die Ausbeute entspricht der von KNUDSEN in schwefelsaurer Lsg. erhaltenen. Die von dem Vf. angewandte Methode hat vor der KNUDSENSchen den Vorzug, daß sie bei mittlerer Temp. vorgenommen werden kann, während KNUDSEN die Kathodenflüssigkeit auf -10° abkühlt. — Benzal-p-aminophenol gibt bei der elektrolytischen Reduktion an Bleikathoden in alkal. Lsg. bei 80° das von BAKUNIN (Gazz. chim. ital. 36. II. 211; C. 1906. II. 1413) beschriebene *Benzyl-p-aminophenol*. Eine Spaltung des Benzalaminophenols tritt auch bei Anwendung eines beträchtlichen Stromüberschusses nicht ein. Eine p-ständige Hydroxylgruppe wirkt nicht lockernd auf die Azomethingruppe ein. Hierin unterscheidet sich diese wesentlich von der Azogruppe. — *Nitrosamin des Benzyl-p-aminophenols*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{NO}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$. Aus dem Benzylaminophenol in verd. HCl mittels NaNO_2 . Grauweiße Krystalle aus verd. A., F. 148°. — Bei der Reduktion des Benzal-o-aminophenols entsteht neben harzigen Prodd. o-Aminophenol, da die Benzalverb. von Alkali in seine Komponenten gespalten wird. (Ztschr. f. Elektrochem. 18. 745–52. 1/9. [29/5.] Gießen.) SCHMIDT.

Pierre Jolibois, *Über die Formel des Organomagnesiumderivates und über das Magnesiumhydrür*. (Vgl. S. 1192.) Das *Magnesiumäthyl*, $\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, ist unl. in Ä.,

löst sich aber in einer äth. Lsg. von MgJ_2 ; diese Fl. entwickelt unter dem Einfluß von W. Äthan. Erhitzt man das Magnesiumäthyl, so zers. es sich bei 170° unter Entw. von Äthylen; das Gleiche ist der Fall beim GRIGNARDSchen Mg-Derivat, wenn dasselbe im Vakuum bei 95° vom Krystalläther befreit und sodann auf 175° erhitzt wird. Das GRIGNARDSche Mg-Derivat ist daher als ein Komplex von der Zus. $Mg(C_2H_5)_2 \cdot MgJ_2 \cdot 2C_2H_5 \cdot O \cdot C_2H_5$ aufzufassen. In der Tat scheidet sich beim Durchleiten eines elektrischen Stromes von $\frac{1}{100}$ Amp. durch eine konz. Lsg. des Mg-Derivates unter starker Wärmeentw. Mg an der Kathode ab, ohne daß eine Gasentw. eintritt. Beim Erhitzen des Mg-Derivates entweicht, wie bereits erwähnt, bei 95° der Ä., und bei 175° entwickelt sich Äthylen, wobei ein Gemisch von MgJ_2 und Magnesiumhydrür, MgH_2 , zurückbleibt, welch letzteres bei 280° in H und Mg, welches sich bei der Einw. von W. unter H-Entw. entzündet, zerfällt. Das Magnesiumhydrür ist ein graues Pulver, welches noch 16% Verunreinigungen enthält. (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 353—55. [29/7.*])

DÜSTERBEHN.

Alfred Benrath, *Über photochemische Reaktionen in wässriger Lösung*. I. Oxydationswirkungen des Eisenchlorids. Vf. hat früher gefunden, daß Formaldehyd und Acetaldehyd in wss. Lsg. durch Eisenchlorid am Licht unter B. von Ameisensäure, bezw. Essigsäure oxydiert werden. Da aber bei dieser Rk. kein Gas ausgeschieden wird, da aber andererseits Ameisensäure von Eisenchlorid lebhaft zu CO_2 oxydiert wird, war es unwahrscheinlich, daß Ameisensäure wirklich bei diesem Prozeß entstanden u. so lange völlig unverändert geblieben wäre, bis aller Formaldehyd umgesetzt war. Die Ameisensäure hatte sich vielmehr wahrscheinlich nicht bei der Lichttrk., sondern erst bei der Verarbeitung des Reaktionsprod. an der Luft gebildet. *Formaldehyd* liefert mit wss. Eisenchloridlsg. bei der Belichtung unter Luftabschluß, wie Vf. jetzt fand, als erstes Prod. *Glyoxal*, wird also nicht direkt oxydiert, sondern zuerst zu Glykolaldehyd polymerisiert, der dann zu Glyoxal oxydiert wird. Ein analoges Prod. konnte aus Acetaldehyd bisher nicht isoliert werden, doch findet wahrscheinlich auch hier zunächst eine Polymerisation statt. *Amylenhydrat*, $(CH_2)_2C(OH) \cdot C_2H_5$, lieferte bei der Belichtung bei Ggw. von wss. Eisenchlorid Aceton und Acetaldehyd. Fettsäuren werden bei gleicher Behandlung nicht oder nur äußerst langsam angegriffen, wohl aber zweibasische SS. *Bernsteinsäure* liefert bei der Belichtung bei Ggw. von wss. $FeCl_3$ Propionsäure, CO_2 , Acetaldehyd u. Äthylchlorid. Analog liefert *Brenzweinsäure* CO_2 , Buttersäure Propionaldehyd und Propylchlorid.

II. Oxydationswirkungen des Eisennitrats. Es zeigte sich, daß auch reine verd. Salpetersäure photochemisch zu oxydieren vermag, daß aber Ferrinitrat diese Rk. außerordentlich beschleunigt. *Äthylalkohol* liefert bei der Belichtung bei Ggw. von Ferrinitrat und verd. HNO_3 zunächst Acetaldehyd und dann Essigsäure, Glyoxal, Glyoxylsäure und Formaldehyd. *Aceton* liefert bei analoger Behandlung hauptsächlich Essigsäure und CO_2 , ferner Blausäure u. Formaldehyd. *Malonsäure* liefert Formaldehyd und CO_2 . *Bernsteinsäure* wird nur sehr langsam oxydiert und liefert Oxalsäure, Blausäure und Formaldehyd. *Äpfelsäure* liefert CO_2 u. Glyoxal, das aber wahrscheinlich teilweise weiter oxydiert wird. *Weinsäure* liefert CO_2 und Oxalsäure. *Citronensäure* liefert Aceton, Essigsäure, Blausäure und Formaldehyd. Bei diesen Rkk. wurde die Salpetersäure zu Stickoxydul reduziert. Bei den folgenden Rkk. fand dagegen Reduktion zu Stickstoff statt. *Aminoessigsäure* lieferte CO_2 , Glyoxalsäure und Formaldehyd. *Mandelsäure* lieferte CO_2 und Benzaldehyd, *Ameisensäure* und *Oxalsäure* werden vollständig zu CO_2 oxydiert, indem ein Teil der Salpetersäure bis zu Hydroxylamin und Ammoniak reduziert wird.

III. Wirkung anderer Oxydationsmittel. Dieselben Resultate wie mit verd. Salpetersäure wurden mit Kaliumbichromatlg. erhalten. Dagegen treten

eigenartige Rkk. ein, wenn man bei der Oxydation mit verd. HNO_3 Uranylsalze als Katalysatoren verwendet. Hier wird die Oxydation mit der Spaltung, welche die SS. unter dem Einfluß der Uranylsalze erleiden, kombiniert. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 86. 336—44. 10/8. Königsberg i. Pr. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

Clarence Smith und W. Lewcock, *Über die Bromierung aliphatischer Säuren.* Während ASCHAN (S. 491) bei der Bromierung von Säurechloriden stets eine Mischung von bromiertem Säurechlorid und Säurebromid erhielt, fanden Vff., daß Isobuttersäurechlorid fast ausschließlich in α -Bromisobuttersäurebromid übergeführt wird. — *Isobuttersäurechlorid*, aus der S. und Thionylchlorid. Liefert durch 4-stdg. Erhitzen mit Brom im Rohr auf 100° in der Hauptsache α -Bromisobutyrylbromid, $\text{C}_4\text{H}_8\text{OBr}_2$; Kp. 155—165°. Gibt durch Verseifung α -Bromisobuttersäure (Kp. 198 bis 200°). — α -Bromisobuttersäurechlorid reagiert nicht mit Brom. Die Überführung eines Säurechlorids in das bromierte Säurebromid wird mithin nicht durch die Massen der reagierenden Substanzen bedingt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2358—59. 28/9. [11/7.] London. East London Coll., Univ.) JOST.

G. B. Neave, *Löslichkeit der Bleisalze der höheren Fettsäuren in Äther und Petroläther.* Die Salze wurden dargestellt durch Neutralisieren der reinen SS. mit NH_3 und Fällern durch Zusatz einer gesättigten Lsg. von Pb-Acetat; die erhaltenen Pb-Salze wurden filtriert, gewaschen und aus A. umkrystallisiert. Der verwendete Ä. war über Na abdestilliert; vom PAe. wurde die zwischen 40 und 60° sd. Fraktion verwendet. Die Löslichkeit wurde bei 20° und beim Kp. bestimmt. Die mit dem Lösungsmittel und dem Bleisalz beschickte Flasche wurde in einem Thermostaten von 20° aufgestellt, und war mit einem Rührer ausgerüstet. In derselben Weise wurde bei Bestat. der Löslichkeit beim Kp. verfahren, nur war da die Flasche noch mit einem Kühler versehen. Durch eine geeignete Vorrichtung wurde nach Herst. einer gesättigten Lsg. ein beliebiger Raumteil der Lsg. in eine gewogene Flasche ohne Verlust durch Verdunstung übergeführt. Es wurden folgende Werte (g in 100 ccm Lsg.) erhalten für das Pb-Salz der:

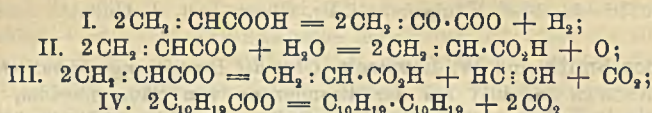
	F.	Ä. bei		PAe. bei	
		20°	Kp.	20°	Kp.
Capronsäure . .	73—74°	—	1,3640	—	0,0608
Heptylsäure . .	90.5—91.5°	0,2397	1,4900	0,0200	0,0528
Caprylsäure . .	83.5—84.5°	0,0938	0,5460	praktisch unl.	0,0384
Nonylsäure . .	94—95°	0,1115	0,2404	„ „	0,0450
Caprinsäure . .	100°	0,0290	0,4285	„ „	0,0170
Laurinsäure . .	103—104°	praktisch unl.	0,0205	„ „	praktisch unl.
Myristinsäure . .	107°	„ „	0,0555	„ „	0,0210
Palmitinsäure . .	112°	„ „	0,0261	„ „	praktisch unl.
Stearinsäure . .	125°	„ „	praktisch unl.	„ „	0,0170

Die Löslichkeiten sind sehr gering, während die des Pb-Oleats sehr groß ist. (The Analyst 37. 399—400. September. Glasgow. The Royal Technical College.)

RÜHLE.

Julius Petersen, *Elektrolyse der Alkalisalze der organischen Säuren.* V. (Vgl. Ztschr. f. Elektrochem. 4. 120; C. 97. II. 518.) Der Vf. beschreibt Verss. über die *Elektrolyse von ungesättigten Säuren der Acrylsäurereihe.* Die Rkk. bei der Elektrolyse einer wss. Lsg. von acrylsaurem Natrium werden durch die Gleichungen I, II. und III. gekennzeichnet. Die Menge des gebildeten Acetylens wächst mit

Abnahme der Menge freier S., ebenso der Gehalt der Gase an Kohlenoxyd, welches wohl hauptsächlich durch Oxydation des Acetylen entstanden ist. Die größte Ausbeute an Acetylen wird erhalten, wenn die Lsg. fast neutral ist. Divinyl wird



nicht gebildet. — Aus *crotonsaurem Natrium*, $\text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{Na}$, wird, entsprechend Gleichung III., *Allylen*, $\text{CH}_2 \cdot \text{C} : \text{CH}$, gebildet. — *Undecylensaures Kalium*, $\text{C}_{10}\text{H}_{19} \cdot \text{CO}_2\text{K}$, in wss.-alkoh. Lsg. mit D. 0,06 Amp./qcm elektrolysiert, ergab als Hauptprod. eine Fraktion vom Kp._{2,5} 175°, welche das *Diolefin* $\text{C}_{20}\text{H}_{38} = \text{C}_{10}\text{H}_{19} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{19}$ enthielt. Krystalle (aus PAe. + absol. A.); F. 20,3°; Jodzahl 180,2. Die Rkk. verliefen also nach I. und IV. In der Fraktion Kp.₁₄ 100—150° ließ sich ein *ungesättigter Alkohol* von der Zus. $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{OH}$, Jodzahl 162,7, in der Fraktion Kp.₁₄ 50—100° ein *Diolefin* $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$ durch Reduktion mit Pt und H zu $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ feststellen. Der Vorgang verläuft also wesentlich nach IV., während III. zurücktritt. — *Ölsäure*, $\text{C}_{17}\text{H}_{33} \cdot \text{CO}_2\text{H}$, gibt als Hauptprod. nach IV. das *Diolefin* $\text{C}_{34}\text{H}_{66} = \text{C}_{17}\text{H}_{33} \cdot \text{C}_{17}\text{H}_{33}$; Krystalle, F. 22,5°; Jodzahl 106. Weiter wurde der Alkohol $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{OH}$ gebildet, wahrscheinlich durch Addition von W. zum Diolefin $\text{C}_{17}\text{H}_{32}$, dessen B. sich indirekt nachweisen ließ, indem bei der Reduktion ein Paraffin $\text{C}_{17}\text{H}_{36}$ erhalten wurde.

Die chemischen Umsetzungen zwischen den freigemachten Anionen finden also in vollkommener Analogie mit den Verhältnissen bei der Elektrolyse der fetten SS. statt. (Oversigt over det Kgl. Danske Videnskabernes Selskabs Forhandling 1912. Nr. 1. 25—47; Ztschr. f. Elektrochem. 18. 710—14. 15/8. Chem. Lab. Techn. Hochschule Kopenhagen.)

BLOCH.

Felix Ehrlich, *Über die Gewinnung von Betainhydrochlorid aus Melasseschlempe*. Das von STOLTZENBERG (S. 911) mitgeteilte Verf. ist nur eine unwesentliche Abänderung einer dem Vf. bereits vor 8 Jahren patentierten Darst., die ebenfalls auf das Verhalten von Betain gegen HCl und A. basiert ist, nur daß diese Agenzien in umgekehrter Reihenfolge zur Anwendung gebracht werden, was für die Ausführung des Verf., wie auch für die Ausbeute an reiner Substanz von Wichtigkeit ist (vgl. DRP. 157173). Vf. hat das Prinzip seines Verf. mehrfach veröffentlicht und auch Hrn. STOLTZENBERG persönlich mitgeteilt. Gegenüber den früher üblichen, umständlichen Operationen bedeutete das Verf. einen wesentlichen Fortschritt. Es beruht auf der vom Vf. zuerst gemachten Beobachtung, daß *Betain* in der Melasse nicht in gebundener Form, sondern frei vorkommt. Es läßt sich durch Schütteln mit A. extrahieren, in welchem es sich, im Gegensatz zu anderen Schlempebestandteilen, schon in der Kälte spielend leicht löst. Man rührt 1 kg Melasseschlempe mit ca. 20% W. mit 1,5 l A. längere Zeit energisch durch; aus dem abgegossenen A. erhält man nach dem Eindampfen häufig dezimeterlange Krystalle von Betain. Durch Behandeln mit konz. HCl gewinnt man das Hydrochlorid, das nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Methyl- oder Äthylalkohol unter Zusatz von Kohle vollkommen rein ist. Die Reinausbeute an Hydrochlorid aus 1 kg beträgt je nach Herkunft der Schlempe 100—120 g, d. h. 10—12% der ursprünglichen Schlempe. (STOLTZENBERG erhielt aus 5 kg Schlempe 433 g reines Prod., nicht, wie S. 511 steht, 43,3 g.)

Da dieses Verf. gegenüber dem der direkten Behandlung der Schlempe mit HCl mehrere Vorteile besitzt, wurde die letztere Methode vom Vf. bereits vor Jahren verlassen. Es ist zweifelhaft, ob das von STOLTZENBERG dargestellte

Betainhydrochlorid, besonders in den späteren Fraktionen, nicht noch II. Chloride anderer Aminosäuren enthält. — Auch die *Abtrennung des Betains von Glutaminsäure* etc. läßt sich leichter und bequemer als mit Hilfe der Hydrochloride durch Schütteln mit k., konz. A. bewirken; sämtliches Betain geht in Lsg., während die übrigen Aminosäuren ungel. zurückbleiben. — *Betainhydrochlorid* löst sich verhältnismäßig leicht in W. und spaltet dabei weitgehend hydrolytisch HCl ab; man kann den HCl-Gehalt quantitativ mit Alkalilsg. austitrieren. Da das Hydrochlorid leicht zu reinigen ist, kein Krystallwasser enthält, nicht hygroskopisch und bei 110° unzers. zu trocknen ist, außerdem aber ein verhältnismäßig großes Mol. besitzt, so dürfte sich seine Verwendung als *Ursubstanz für die Alkalimetrie* empfehlen. Vf. teilt die Werte einiger Titrationsen mit (Indicator: Phenolphthalein), welche die Brauchbarkeit der Methode dartun. — Zum Schluß macht Vf. auf die Aussichten einer technischen Verwertung des Betains aufmerksam, von welchem jährlich ca. 80000 dz ungenutzt verloren gehen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2409—13. 28/9. [25/7.] Breslau. Landw.-technol. Inst. d. Univ.) JOST.

Yasuhiko Asahina, *Zur Chemie des Styrcacits. I.* Der Vf. untersucht, in welcher Beziehung der von ihm aufgefundenen Styrcacit (Arch. der Pharm. 245. 326; 247. 157; C. 1907. II. 1431; 1909. I. 1660) zu der von E. FISCHER und ZACH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 456; C. 1912. I. 999) beschriebenen Anhydroglucose steht. Bei der Oxydation des Styrcacits mittels Br in sodaalkalischer Lsg. entsteht eine FEHLINGSche Lsg. reduzierende Substanz, wahrscheinlich ein Gemisch von Aldose und Ketose. Die Verb. läßt sich in Form des Phenylsazons isolieren, das die gleiche Zus. $C_{18}H_{20}O_8N_4$, wie das Anhydroglucosazon von FISCHER und ZACH besitzt, aber nicht mit ihm identisch ist. Anders wirken H_2O_2 u. CAROSche Säure in Ggw. von Ferrosulfat auf den Styrcacit ein. Aus den Oxydationsprodd. läßt sich mittels Phenylhydrazin das d-Phenylglucosazon isolieren. Da sich unter den Oxydationsprodd. Mannose nicht nachweisen läßt, kommt als Muttersubstanz des Osazons nur die Glucose oder die Fructose in Betracht. — Verss., durch Einw. von wasserentziehenden Mitteln auf Styrcacit Furanderivate zu erhalten, verliefen negativ. Acetanhydrid gibt in Ggw. von Na-Acetat oder $ZnCl_2$, das Tetraacetat des Styrcacits. Bei der Dest. mit wasserfreier Oxalsäure entsteht Ameisensäure neben einem nicht destillierbaren Sirup. Thionylchlorid liefert mit Styrcacit einen neutralen Doppelester der schwefligen Säure $C_6H_8O_7S_2$.

Phenylsazon, $C_{18}H_{20}O_8N_4$. Man schüttelt Styrcacit in wss. Sodalsg. mit Br und läßt auf die Lösung des Oxydationsprod. essigsäures Phenylhydrazin einwirken. Blättchen aus 40%ig. A., schm. bei 185°; zers. sich gegen 200°; II. in A. und Eg., wl. in Ä., Bzl., Chlf., fast unl. in PAe. u. W. 0,05 g Osazon in 5 ccm Eg. drehen das weiße Licht um 1,10° nach links. Das Osazon dreht in pyridin-alkoh. Lsg. unmittelbar nach dem Lösen nach rechts, die Richtung kehrt sich aber bald um; die Lsg. zeigt nach einiger Zeit ziemlich starke Linksdrehung. — *Styrcacittetracetat*, $C_{18}H_{20}O_8$. Beim Kochen von Styrcacit mit Essigsäureanhydrid in Ggw. von Na-Acetat. Prismatische Krystalle aus W., F. 66—67°; Nadeln aus organischen Lösungsmitteln, F. 58°. Beide Formen lassen sich durch Impfen ineinander überführen. Schmeckt sehr bitter. Läßt sich unter 100 mm Druck bei 300° Badtemp. unzers. destillieren. Ist in A., Ä., Bzl., Chlf. II., in PAe. wl. $[\alpha]_D^{20} = -20,86^\circ$ (0,2250 g Substanz in A. zu 2,1850 g gelöst bei 22°). — *Styrcacitdisulfid*, $C_6H_8O_7S_2$. Beim Kochen des Styrcacits mit Thionylchlorid. Prismen aus W., II. in Essigester, wl. in A., Chlf., Bzl., fast unl. in PAe. Gibt beim Kochen mit verd. H_2SO_4 schweflige S. Wird beim Erwärmen mit Alkalien unter B. von Styrcacit gespalten. — Die Angabe NEUBERGS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 3386; C. 1900. I. 105), daß 0,2 g d-Phenylglucosazon in einem Gemisch von 4 ccm Pyridin und 6 ccm A. in der

Kälte II. sind, ist nicht zutreffend. Das reine Osazon löst sich darin erst beim Erwärmen auf etwa 80°, dann bleibt die Lsg. ziemlich lange klar. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2363—69. 28/9. [13/7.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

A. V. Lipinski, *Über Blausäurebildung im elektrischen Hochspannungslichtbogen*. Vf. verwahrt sich gegen die Vorwürfe von MOSCICKI (Ztschr. f. Elektrochem. 17. 878; C. 1911. II. 1522) und sucht unter Hinweis auf das Patentamt zu beweisen, daß seine Arbeiten sein geistiges Eigentum sind. (Ztschr. f. Elektrochem. 18. 729—30. 15/8. [19/5.]) SACKUR.

J. Moscicki, *Über Blausäurebildung im elektrischen Hochspannungslichtbogen. Erwiderung*. (Vgl. vorsteh. Ref.) Vf. weist die Entgegnung von LIPINSKI zurück und hält alle früher erhobenen Vorwürfe aufrecht. (Ztschr. f. Elektrochem. 18. 730—31. 15/8. [29/5.] Freiburg. Schweiz.) SACKUR.

William Ringrose Gelston Atkins und Emil Alphonse Werner, *Über die dynamische Isomerie von Ammoniumthiocyanat und Thioharnstoff*. (Vgl. REYNOLDS, WERNER, Journ. Chem. Soc. London 83. 1; C. 1903. I. 77. 447; FINDLAY, Journ. Chem. Soc. London 84. 403; C. 1904. I. 1069. 1405.) Gefrierpunktsbestimmungen von Gemischen der beiden Isomeren mit 50—80% Thioharnstoff ergeben zwei Kurven, welche sich in einem Punkt schneiden, der einem Gehalt von etwa 70% Thioharnstoff entspricht, was die Existenz der schon früher beobachteten Verb. $(\text{SCN}_2\text{H}_4)_2 \cdot \text{NH}_4\text{SCN}$ in der Schmelze in teilweise dissoziiertem Zustand anzeigt. Übersteigt in der fl. Phase der Anteil Thioharnstoff nicht 60%, so scheiden sich beim Erkalten Krystalle der eben erwähnten Verb. aus, nicht solche von Thioharnstoff (FINDLAY). Der wahre *F. von Thioharnstoff* ist experimentell nicht realisierbar, theoretisch würde er bei etwa 200° liegen. Die Umwandlung von Thioharnstoff in Ammoniumthiocyanat beginnt bei etwa 135° u. schreitet rasch fort bis 160°. Die Verb. $(\text{SCN}_2\text{H}_4)_2 \cdot \text{NH}_4\text{SCN}$ schm. scharf bei 144°; dabei wandeln sich etwa 12% in Thioharnstoff um. — Umwandlung von Thioharnstoff in Lösung. In $\frac{1}{1}$ -n. wss. Lsg. ist die Umwandlung bei 142° fast vollständig; die Rk. ist monomolekular. Bei 102° (Kp. der $\frac{1}{1}$ -n. wss. Lsg.) verläuft die Umwandlung sehr langsam, bei 60° findet überhaupt keine Umwandlung statt (vgl. auch DUTOIT, GAGNAUX, Journ. de Chim. physique 4. 261; C. 1906. II. 675). In $\frac{1}{2}$ -n. und $\frac{1}{4}$ -n. Lsg. erfolgt die Umwandlung viel weniger rasch. Auch in alkoh. Lsg. ($\frac{1}{2}$ - und $\frac{1}{4}$ -n.) verläuft die Rk. monomolekular; bei höherer Temp. (als 142°) und längerem Erhitzen treten sekundäre Umwandlungen ein. — Die Geschwindigkeitskonstante der Isomerisierung $\text{NH}_4\text{SCN} \rightarrow \text{CSN}_2\text{H}_4$ wurde zu $K = 0,00295$ gefunden, wobei $\xi = 75\%$ NH_4SCN angenommen wurde. Der Assoziationsfaktor berechnet sich nach TRAUBES Atomvolumina mit D_{16}^{105} 1,231 für die D. der Schmelze beim eutektischen Punkt zu 4. — *Thioharnstoff* bildet mit *Rubidium-* und *Caesiumjodid* in h. alkoh. Lsgg. die *Verbb.* $(\text{SCN}_2\text{H}_4)_4\text{CsJ}$; seidenglänzende Nadeln (aus alkoh. oder konz. wss. Lsgg.); F. 191°, und $(\text{SCN}_2\text{H}_4)_4\text{RbJ}$, seidenglänzende Nadeln, F. 202°. Beim Schmelzen zers. sich beide *Verbb.* Die *Verb.* $(\text{SCN}_2\text{H}_4)_4 \cdot \text{KJ}$ (F. 189°; vgl. WERNER, Proceedings Chem. Soc. 22. 245; C. 1907. I. 334) zeigt im Gegensatz zu freiem Thioharnstoff bei 142° keine Umwandlungerscheinungen. — *Verb. von Thioharnstoff mit Kaliumrhodamid*, $(\text{SCN}_2\text{H}_4)_2 \cdot \text{KSCN}$; seidenglänzende Nadeln (aus A.); F. 143°. (Journ. Chem. Soc. London 101. 1167 bis 1178. Juni. Univ. Chem. Lab. Trinity Coll. Dublin.) BLOCH.

U. Rück und H. Steinmetz, *Reiner Rhodanwasserstoff. Seine Darstellung und Eigenschaften*. (Vgl. ROSENHEIM, LEVY, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2166; C. 1907.

II. 140.) Es gelang den Vff., reinen gasförmigen Rhodanwasserstoff herzustellen, indem sie aus Kaliumrhodanid die S. durch Reiben mit Kaliumbisulfat (MERCK) freimachten. Über App., Methode, *Schliffabdichtung, Trockensystem für Wasserstoff, Verreiben der Reaktionssubstanzen durch ein Gemisch von Glas- und Porzellankugeln* vgl. das Original. Das reine Rhodanwasserstoffgas gibt mit AgNO_3 rein weiße Ndd. — Aus dem mit P_2O_5 getrockneten Gas wurde durch Kondensation mit A. und Kohlensäure fester Rhodanwasserstoff dargestellt. — Die S. stellt bei Zimmertemp., unter Atmosphären- oder vermindertem Druck ein farbloses, intensiv stechend riechendes Gas mit den charakteristischen Rkk. einer S. vor. Im Vergleich mit Cyanwasserstoff ist seine Giftigkeit minimal. Es ist ziemlich beständig; von konz. H_2SO_4 wird es stark angegriffen; gegen W. ist es so beständig, daß durch dessen Anwesenheit die B. u. Kondensation nicht verhindert wird; mit einer starken, aber nicht konz. Schwefelsäure (1 : 3) werden nicht so viele gelbe Prodd. gebildet wie mit konzentrierter. Wasserhaltige oder feuchte Körper, auch neutrale Salze bewirken eine langsame Zers. des Gases, wobei sie sich selbst zuerst meist rosa, dann mehr oder weniger gelb färben; feuchtes Eisenchloridpapier wird blutrot, Kaliumjodatstärkepapier blau, bei längerer Einw. braun gefärbt. Das Gas ist ll. in W., A., Bzl. und den üblichen Lösungsmitteln. Die Haltbarkeit reiner wss. Lsgg. nimmt im allgemeinen mit abnehmender Konzentration zu. Beim Erwärmen der Lsg. bilden sich gelbe Körper. — Bei Abkühlung auf -30 bis -40° läßt sich das Gas zu einer rein weißen kristallinen M. verdichten. Die weiße M. ist in trockener Atmosphäre bei ca. -15° länger als 1 Stde. haltbar; die kleinsten Feuchtigkeits Spuren reagieren mit leichter Gelbfärbung; das Präparat wird immer dunkelfarbiger und zähflüssiger, schließlich tritt eine spontane Zers. unter Gasentw. ein, und es hinterbleibt ein fester, orangeroter Körper. Der feste, rein weiße Rhodanwasserstoff ist ll. in W., A. und Ä., l. in Bzl., Nitrobenzol oder Eg. Mit AgNO_3 rein weiße Ndd. zu erhalten, ist bei festem Rhodanwasserstoff schwierig. Beim Erwärmen des festen Rhodanwasserstoffs entstehen gelb bis orange gefärbte MM., welche mit AgNO_3 eigelbe Ndd. liefern, die sich unter gleichzeitiger Entw. eines in sehr kleinen Blasen aufsteigenden Gases rasch schmutziorange, dann dunkelgrün bis schwarz färben. Molekulargewichtsbest. durch Gefrierpunktserniedrigung in Bzl., Nitrobenzol u. Eg. zeigen, daß in diesen Lsgg. Gemische von Substanzen höherer Molekulargröße mit einer einfach molekularen vorliegen, aus welch' letzterer die höher molekularen Substanzen wohl rasch entstehen. (Ztschr. f. anorg. Ch. 77. 51—89. 26/7. [11/5.] Mineralog. Inst. Univ. München.)

BLOCH.

Hans Stobbe, I. *Semicyclische 1,5-Diketone der Cyclopentanreihe. Cyclopentanon* vereinigt sich unter dem Einflusse alkalischer Ageuzien mit ungesättigten Ketonen vom Typus des *Benzalacetophenons*, $\text{Ar}\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$. Von diesen Verbb. wird in den vorliegenden Arbeiten nachgewiesen, daß sie 1,5-Diketone sind, deren eines Carbonyl in der Seitenkette, das andere im Ringe ist, und die danach als „semicyclische 1,5-Diketone“ bezeichnet werden. Sie haben nach ihrem ganzen Verhalten die Konstitution I. eines α -Benzoyl- β -aryl- β -cyclopentanonyläthans. Sie liefern Oxime, bezw. Dioxime und aus diesem α -Phenyl- γ -arylpyrhydrindene (II.). Sie kondensieren sich ferner mit aromatischen Aldehyden zu ungesättigten Aryliden-derivaten. Die so entstehenden Anisaldiketone werden häufig in zwei verschiedenfarbigen isomeren Formen erhalten. Diese beiden Formen werden als stereoisomer im Sinne der Formeln III. und IV. nachgewiesen.

Die beiden stereoisomeren Formen werden bei der Insolation ihrer Krystallpulver oder ihrer jodhaltigen Benzollsgg. partiell ineinander umgelagert. Bei der Einw. von Natriumamalgame wird das Prod. aus Benzalacetophenon u. Cyclopentanon

stereoisomer. Ihre Verschiedenheit beruht auf ungleicher Lagerung der Atome, bezw. Radikale an den beiden bei ihrer Synthese gebildeten asymmetrischen Kohlenstoffatomen. Bei der Reduktion mit Natriumamalgam liefern die beiden stereoisomeren Diketone zwei verschiedene Prodd., die wahrscheinlich ebenso, wie bei den Diketonen der Cyclopentanreihe, bicyclische Pinakone, d. h. bitertiäre Alkohole eines octohydrirten Indens (IX.) sind.

Mit diesen Resultaten stehen die Ergebnisse der optischen Untersuchung in Übereinstimmung. Das als Ausgangsmaterial dienende 3-Methylcyclohexanon ist optisch-aktiv, und ebenso sind alle erhaltenen Derivate aktiv, weil sie alle das asymmetrische Kohlenstoffatom des Ausgangsmaterials noch enthalten. Bei den isomeren Diketonen (VII.) treten aber zu dem asymmetrischen Atom des Ausgangsmaterials noch zwei neue asymmetrische C-Atome hinzu. Es mußten also eigentlich vier verschieden aktive, nicht spiegelbildisomere Stereoisomere möglich sein, während immer nur zwei isoliert werden konnten. Diese beiden stereoisomeren Diketone u. ihre korrespondierenden Derivate haben in der Tat ganz verschiedenes Drehungsvermögen. Bei der Synthese der bicyclischen Pinakone (IX.) treten noch zwei weitere asymmetrische C-Atome hinzu. Jedes der beiden Diketone mußte also vier isomere, optisch verschiedene, nicht spiegelbildisomere Pinakone liefern, während immer nur eines isoliert werden konnte. Bei der B. der Tetrahydrochinolinbasen (VIII.) verschwinden die beim Aufbau der Diketone (VII.) neu entstandenen beiden asymmetrischen C-Atome wieder, während das des Ausgangsmaterials erhalten bleibt. Dem entspricht die Tatsache, daß die aus zwei isomeren, optisch verschiedenen Diketonen entstehenden Basen auch optisch identisch sind. Eine Racemisierung der Diketone gelang nicht.

III. *Bicyclischer Ketonalkohol durch Addition von Menthon an Benzalacetophenon.* (Mitarbeitet von Arthur Rosenberg.) Auch Menthon lagert sich bei Ggw. von Natriumäthylat an Benzalacetophenon an. Hierbei entsteht ein einziges Additionsprod., das stets nur ein Monoxim, keine Tetrahydrochinolinbase und kein Kondensationsprod. mit aromatischen Aldehyden liefert. Es verhält sich also ganz anders als die vorher geschilderten Prodd. aus Cyclopentanon oder Methylcyclohexanon. Vff. halten es daher für einen bicyclischen Ketonalkohol von der Formel X. oder XI., obwohl es nicht gelang, die Hydroxylgruppe nach einer der üblichen Methoden nachzuweisen. Zwischen den beiden Formeln X. und XI. konnte vorläufig nicht entschieden werden. Der bicyclische Ketonalkohol ist optisch-aktiv aus den im vorigen Abschnitt erläuterten Gründen.

Experimentelles. Verb. $C_{25}H_{30}O_2$ [2,4-Diphenyl-5-isopropyl-8-methyl-9-keto-4-oxybicyclononan (X.) oder 2,4-Diphenyl-1-isopropyl-6-methyl-9-keto-4-oxybicyclononan (XI.)]. Aus molekularen Mengen Benzalacetophenon und Menthon mit $\frac{1}{4}$ Mol. Natriumäthylat. Nadeln aus 90%ig. A. F. 128—129°. Unter vermindertem Druck fast unzers. destillierbar; ll. in Bzl., zwl. in A. und Ä. $[\alpha]_D = +57,59^\circ$ in Chlf. $FeCl_3$ färbt hellgelb. Hellgrün l. in konz. H_2SO_4 . Reagiert nicht mit Essigsäureanhydrid, Dimethylsulfat, Phenylisocyanat, Benzoylchlorid etc. — Oxim, $C_{25}H_{31}O_3N$. Krystalle aus A. F. 184—185°. $[\alpha]_D^{18} = +31,89^\circ$ in Chlf. — Semicarbazon, $C_{26}H_{33}O_3N_3$. Krystalle aus 60%ig. A. F. 154—156° nach vorherigem Sintern. $[\alpha]_D^{18,5} = +20,13^\circ$ in Chlf.

IV. *Semicyclisches 1,5-Diketon aus Cyclopentanon und Benzalacetophenon.* (Bearbeitet von Robert Georgi.) α -Benzoyl- β -phenyl- β -cyclopentanonyläthan (β -Cyclopentanonylbenzylacetophenon, 6-Phenacyl-5-benzylcyclopentanon) (I., Ar = C_6H_5). Aus Benzalacetophenon u. Cyclopentanon mit Piperidin oder Diäthylamin. Siedet bei 20 mm Druck fast unzers.

(Gemeinsam mit Hans Volland.) Vorstehende Verb. liefert in feuchter äth. Lsg. mit Natriumamalgam unter Einleiten von CO_2 Bicyclo-[0,3,3]-2,4-diphenyl-4,5-

dioxyoctan, $C_{20}H_{22}O_2$ (V., Ar = C_6H_5). Weiße Krystalle aus A. F. 142—143°; ll. in A. und Ä. Konz. H_2SO_4 gibt Orange-, dann Rotfärbung. Absorbiert in Chlf. zuerst Brom, spaltet aber dann wieder freies Brom ab. — *Monobenzoylverb.*, $C_{27}H_{28}O_3$. Darst. mit Benzoylchlorid in Pyridin. Prismen aus A. F. 91—92°. — *Mono-nitrobenzoylverb.*, $C_{27}H_{25}O_5N$. Krystalle aus A. F. 127—128°. — *Monophenylurethan* $C_{27}H_{28}O_3N$. B. mit Phenylisocyanat bei 100°. Krystalle aus Lg. F. 120—122°. Das Bicyclodiphenyldioxyoctan liefert mit konz. Jodwasserstoffsäure eine nicht aufgekärte *Verb.* $C_{20}H_{20}O$ (weiße Krystalle aus A. F. 126—130°). Benzoylphenylcyclopentanonyläthan liefert mit Jodwasserstoff u. Phosphor ein *Isopinakon* $C_{20}H_{22}O_2$. Krystalle aus PAe. F. 113°. Reagiert nicht mit Semicarbazid und addiert kein Brom.

Bicyclo-[1,2,3]-2,4-diphenyl-8-keto-4,5-Δ-octen, $C_{20}H_{18}O$ (VI.). Aus α -Benzoyl- β -phenyl- β -cyclopentanonyläthan in A. mit HCl-Gas. Nadeln aus Lg. F. 122°; ll. in Chlf. und Bzl., zwl. in A. Addiert leicht Brom. — *Semicarbazon*, $C_{31}H_{21}ON_3$. Krystalle aus A. F. 202—203°. — *Zwei stereoisomere α -Benzoyl- β -phenyl- β -2-benzaldehydcyclopentanonyläthane*, $C_{27}H_{24}O_2$ (III. u. IV., Ar u. Ar¹ = C_6H_5). Aus α -Benzoyl- β -phenyl- β -cyclopentanonyläthan und Benzaldehyd in A. mit Natronlauge. Hellgelbe Form A. Krystalle aus A. F. 104—106°. Rot l. in konz. H_2SO_4 . Weiße Form B. Krystalle aus A. F. 143—144°; zwl. in A. Orangegelb l. in konz. H_2SO_4 . Die Form A wird durch Belichten in B umgelagert. Aus B entsteht beim Kochen in jodhaltigem Bzl. etwas A. — *Zwei stereoisomere α -Benzoyl- β -phenyl- β -2-piperonalcyclopentanonyläthane*, $C_{28}H_{24}O_4$ (III. u. IV., Ar = C_6H_5 ; Ar¹ = C_6H_5 : O_2CH_2). Aus α -Benzoyl- β -phenyl- β -cyclopentanonyläthan und Piperonal. Hellgelbe Form A. Krystalle aus Lg. F. 118—120°. Dunkelgelbe Form B. Krystalle aus Lg. F. 143—144°. Die entsprechend mit Anisaldehyd entstehenden α -Benzoyl- β -phenyl- β -2-anisaldehydcyclopentanonyläthane sind schon früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 921; C. 1909. I. 1475) beschrieben worden.

V. *Semicyclische 1,5-Diketone durch Addition von Cyclopentanon an Piperonalacetophenon und an Anisalacetophenon.* (Bearbeitet von Curt Striegler.) α -Benzoyl- β -piperonyl- β -cyclopentanonyläthan, $C_{21}H_{20}O_4$ (I., Ar = C_6H_5 : O_2CH_2). Aus Piperonalacetophenon und Cyclopentanon mit Piperidin oder Diäthylamin. Zu Drusen vereinigte Nadeln aus A. F. 120—121°. — *Disemicarbazon* $C_{30}H_{28}O_4N_6$. Weiße Nadeln mit 1 Mol. A. aus A. F. 214—215° unter Zers. (F. alkoholfrei 215—216° unter Zers.). — *Monoxim*, $C_{21}H_{21}O_4N$. Nadeln aus verd. A. F. 133—134°. — *Dioxim*, $C_{21}H_{22}O_4N_2$. Sechseckige Blättchen aus verd. A. F. 193—194°. — α -Phenyl- γ -piperonylpyrhydrinden, $C_{21}H_{17}O_4N$ (II., Ar = C_6H_5 : O_2CH_2). Aus Benzoylpiperonylcyclopentanonyläthan beim Erwärmen mit Hydroxylaminchlorhydrat in A. Gelbe Nadeln aus 90%ig. A. F. 124—125°. — $C_{21}H_{17}O_4N$, HCl. Gelbe Krystalle aus absol. A. F. 260°. Wird durch W. hydrolysiert. — $C_{21}H_{17}O_4N$, H_2SO_4 . Gelbe Krystalle aus absol. A. F. 215°. — Pikrat, $C_{27}H_{20}O_6N_4$. Krystalle aus absol. A. F. 189—190° unter Zers.

α -Benzoyl- β -piperonyl- β -2-piperonalcyclopentanonyläthan, $C_{28}H_{24}O_6$ (III., Ar u. Ar¹ = C_6H_5 : O_2CH_2). Aus Benzoylpiperonylcyclopentanonyläthan und Piperonal mit NaOH. Gelbliche, beiderseits zugespitzte Prismen aus A. F. 178—180°. Gelb l. in konz. H_2SO_4 . — α -Benzoyl- β -piperonyl- β -2-anisaldehydcyclopentanonyläthan, $C_{29}H_{26}O_6$ (III., Ar = C_6H_5 : O_2CH_3 ; Ar¹ = $C_6H_4OCH_3$). Analog mit Anisaldehyd u. NaOH. Weiße Nadelchen aus Methylalkohol. F. 140—142°. Gelb, später braun l. in konz. H_2SO_4 . — α -Benzoyl- β -piperonyl- β -2-benzaldehydcyclopentanonyläthan, $C_{28}H_{24}O_4$ (III., Ar = C_6H_5 : O_2CH_3 ; Ar¹ = C_6H_5). Analog mit Benzaldehyd und NaOH. Gelbliche Prismen aus A. F. 128—130°. Gelb, später rotbraun l. in konz. H_2SO_4 .

α -Benzoyl- β -anisyl- β -cyclopentanonyläthan, $C_{21}H_{20}O_3$ (I., Ar = $C_6H_4OCH_3$). Aus Anisalacetophenon und Cyclopentanon mit Diäthylamin oder Piperidin. Wurde

nicht kristallinisch erhalten (als Nebenprod. entstand einmal eine *Verb.* $C_{33}H_{28}O_4$. Weiße Nadeln aus absol. A. F. 191—192°; wl. in Ä.). — *Disemicarbazon*, $C_{23}H_{25}O_8N_6$. Krystalle aus viel A. F. 235—236°; wl. in den meisten Lösungsmitteln außer Eg. — *α -Phenyl- γ -anisylpyrhydrinden*, $C_{31}H_{19}ON$ (II., Ar = $C_6H_4OCH_3$). Aus Benzoylanisylcyclopentanonyläthan und Hydroxylaminchlorhydrat. Gelbliche Krystalle aus verd. A. F. 144—145°. — $C_{21}H_{19}ON$, HCl. Schwach gelber Nd. aus Ä. F. 218°. — *Pikrat*, $C_{37}H_{22}O_8N_4$. Gelbe Nadeln aus absol. A. F. 185—186°.

VI. Stereoisomere semicyclische 1,5-Diketone aus 3-Methylcyclohexanon und Benzalacetophenon. (Bearbeitet von Arthur Rosenburg.) Zwei stereoisomere *α -Benzoyl- β -phenyl- β -3-methylcyclohexanonyläthane*, $C_{32}H_{24}O_2$ (VII., Ar = C_6H_5). Aus Benzalacetophenon und Methylcyclohexanon mit NaOH, Piperidin und Diäthylamin. Isomeres A. Ist schon früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 1447; G. 1902. I. 1160) beschrieben worden. F. 149—151°. $[\alpha]_D^{20} = -20,12^\circ$ in Chlf.; l. in konz. H_2SO_4 mit gelber, später roter Farbe. — Isomeres B. In CCl_4 leichter l. als A. F. 135—137°. Krystalle aus A. Entsteht nur in geringer Menge. $[\alpha]_D^{20} = +83,99^\circ$ in Chlf. [aus Benzalacetophenon und Piperidin entsteht *Piperidobenzylacetophenon*, $C_{30}H_{23}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot NC_6H_{10}$. Weiße Nadeln aus PAe. F. 94 bis 95°]. — *Monosemicarbazon* des Isomeren A, $C_{33}H_{27}O_2N_6$. Weiße Nadeln aus 80%ig. A. F. 202—204° unter Zers. $[\alpha]_D = +84,10^\circ$ in Chlf. — *Monoxim* des Isomeren A. F. 215—216°. $[\alpha]_D = +34,22^\circ$ in Chlf. — *Oximsemicarbazon* des Isomeren A, $C_{33}H_{28}O_2N_4$. Weiße Nadeln aus A. F. 239° unter Zers. $[\alpha]_D = +49,65^\circ$. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor liefert das Isomere A ein *Anhydro-1,9-dioxy-1,3-diphenyl-7-methyloctohydroinden*, $C_{34}H_{24}O$ (XII.?). Krystalle aus PAe. F. 130—132°. Reagiert weder mit Semicarbazid, noch mit m-Nitrobenzoylchlorid. Mit Benzaldehyd und NaOH liefert das Isomere A *α -Benzoyl- β -phenyl- β -3-methyl-2-oxybenzylcyclohexanonyläthan*, $C_{35}H_{30}O_3$ (XIII.). Weiße Nadeln aus A. F. 200—201,5°. $[\alpha]_D^{18} = -47,45^\circ$ in Chlf. — *Monoxim* des Isomeren B, $C_{33}H_{25}O_2N$. F. 204—205° unter Zers. $[\alpha]_D^{15,5} = 86,80^\circ$ in Chlf. Beide Formen des *α -Benzoyl- β -phenyl- β -3-methylcyclohexanonyläthans* liefern mit Hydroxylaminchlorhydrat das gleiche *α, γ -Diphenyl-2-methyl-Bz-tetrahydrochinolin* (VIII., Ar = C_6H_5). F. 111—113°. $[\alpha]_D^{20} = +48,55^\circ$ in Chlf.

VII. Zwei stereoisomere semicyclische 1,5-Diketone aus 3-Methylcyclohexanon und Piperonalacetophenon. (Bearbeitet von Curt Striegler.) Zwei stereoisomere *α -Benzoyl- β -piperonyl- β -3-methylcyclohexanonyläthane*, $C_{33}H_{24}O_4$ (VII., Ar = $C_6H_5 : O_2CH_3$). Aus Piperonalacetophenon und Methylcyclohexanon in A. mit NaOH. Isomeres A, zwl. in Essigester + A. Krystalle vom F. 152—154°. $[\alpha]_D^{17} = -19,59^\circ$ in Chlf.; l. in 520 Tln. absol. A. von 17,5°. $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lsg. gelb. Piperidin bewirkt keine Umlagerung. — Isomeres B, zll. in Essigester + A. F. 137—139°. $[\alpha]_D^{17} = +69,17^\circ$ in Chlf.; l. in 376 Tln. absol. A. von 17,5°. — *Disemicarbazon* des Isomeren A, $C_{34}H_{30}O_4N_6$. Krystalle aus verd. A. F. 223—224° unter Zers. $[\alpha]_D = +37,67^\circ$ in Chlf. — *Monoxim* des Isomeren A, $C_{33}H_{25}O_4N$. Nadeln aus 90%ig. A. F. 216—217°; swl. in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln. $[\alpha]_D = -26,08^\circ$ in Eg. Das A-Isomere liefert bei der Oxydation mit CrO_3 *β -Methyladipinsäure*. — *Disemicarbazon* des Isomeren B, $C_{35}H_{30}O_4N_6$. Krystalle aus 50%ig. A. F. 172—173°. $[\alpha]_D^{17} = -30,56^\circ$ in Chlf. — *Monoxim* des Isomeren B, $C_{33}H_{25}O_4N$. Krystalle aus A. F. 183—184°. $[\alpha]_D = -16,08^\circ$ in Aceton. — *Dioxim* des Isomeren B, $C_{33}H_{26}O_4N_2$. Nadeln aus 80%ig. A. F. 197—199°. $[\alpha]_D = -104,90^\circ$ in Aceton. Aus beiden isomeren Benzoylpiperonylmethylcyclohexanonyläthanen entsteht mit Hydroxylaminchlorhydrat, bezw. aus ihren Oximen mit HCl-Gas dasselbe *α -Phenyl- γ -piperonyl-2-methyl-Bz-tetrahydrochinolin*, $C_{33}H_{21}O_3N$ (VIII., Ar = $C_6H_5 : O_2CH_3$). Blättchen aus A. F. 125—126°. $[\alpha]_D = +44,66^\circ$ in Chlf. Olivgrün l. in konz. H_2SO_4 . — *Pikrat*, $C_{39}H_{24}O_8N_4$. Krystalle aus A. F. 180—181° unter Zers.

$[\alpha]_D = -30,14^\circ$ in Chlf. Dagegen liefern die beiden stereoisomeren Benzoyl-piperonylmethylcyclohexanonyläthane bei der Reduktion mit Natriumamalgam oder mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor zwei stereoisomere 1,9-Dioxy-1-phenyl-3-piperonyl-7-methyloctohydroindene, $C_{22}H_{26}O_4$ (IX., Ar = $C_6H_5 : O_2CH_2$). Isomeres A. Weiße Nadeln aus A. F. 66–68°. $[\alpha]_D = -3,82^\circ$ in Chlf. Violettrot l. in konz. H_2SO_4 ; ll. in Ä. — Isomeres B. Prismen aus A. F. 83–84°. $[\alpha]_D = -25,35^\circ$ in Chlf. Violettrot l. in konz. H_2SO_4 .

6-Piperonal-3-methylcyclohexanon, $C_{15}H_{16}O_3$ (XIV.). Aus Methylcyclohexanon und Piperonal mit Natriumalkoholat. Gelbliche Nadeln aus A. F. 85°. $[\alpha]_D = -227,48^\circ$ in A.; l. in konz. H_2SO_4 mit gelber, später rotbrauner Farbe. — 2,6-Dipiperonal-3-methylcyclohexanon, $C_{23}H_{20}O_5$ (XV.). Entsteht analog mit überschüssigem Piperonal. Orangegelbe Krystalle aus A.; wl. in A. Violett l. in konz. H_2SO_4 . $[\alpha]_D = -31,62^\circ$ in A.

VIII. Semicyclische 1,5-Diketone durch Addition von 3-Methylcyclohexanon an Anisalacetophenon und an Dibenzalacetone. (Bearbeitet von George S. Cruikshanks.) Zwei isomere α -Benzoyl- β -anisyl- β -3-methylcyclohexanonyläthane, $C_{23}H_{20}O_3$ (VII., Ar = $C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$). Aus Anisalacetophenon und Methylcyclohexanon in A. mit NaOH. Isomeres A, zwl. in Essigester + PAe. Krystalle aus Essigester. F. 157 bis 159°. $[\alpha]_D = +71,21^\circ$; wl. in A. und Ä. Konz. H_2SO_4 färbt rötlichgelb. — Isomeres B, zll. in Essigester + PAe. F. 128–130°. $[\alpha]_D = +19,2^\circ$ in Chlf. Liefert bei der Oxydation mit CrO_3 β -Methyladipinsäure.

(Mitbearbeitet von Alexander Schwyzer.) Die beiden stereoisomeren Benzoylanisylmethylcyclohexanonyläthane liefern mit Hydroxylaminchlorhydrat dasselbe α -Phenyl- γ -anisyl-2-methyl-Bz-tetrahydrochinolin, $C_{23}H_{23}ON$ (VIII., Ar = $C_6H_4OCH_3$). Gelbes, amorphes Pulver. $[\alpha]_D = +46,35^\circ$ in Chlf. — Pikrat, $C_{29}H_{26}O_8N_4$. Krystalle aus A. F. 170°. $[\alpha]_D = -45,55^\circ$ in Chlf. — $(C_{23}H_{23}ON)_3H_2PtCl_6$. Gelber Nd. Zers. sich beim Kochen mit W. — $(C_{23}H_{23}ON)_2H_2Cr_2O_7$. Dunkelgelber Nd. Zers. sich mit sd. Wasser. — α -Zimtaacyl- β -phenyl- β -3-methylcyclohexanonyläthan, $C_{24}H_{26}O_2$ (XVI.). Aus Dibenzalacetone und Methylcyclohexanon mit Diäthylamin. Krystalle aus A. F. 149–150°; wl. in k. A. und Ä.

IX. Versuche, d-Fenchon oder Campher an Benzalacetophenon oder an andere α, β -ungesättigte Ketone zu addieren. (Bearbeitet von Robert Georgi u. Alexander Schwyzer.) Fenchon ließ sich weder an Benzalacetophenon, noch an Anisalacetophenon, noch an Benzalacetylacetone (? Im Original steht Benzaldiacetylacetone. D. Ref.) addieren. Ebenso wenig konnte Campher mit Benzalacetophenon vereinigt werden. Dienzaltriacetophenon, $C_{39}H_{32}O_3$ (XVII.). Aus Benzalacetophenon in A. bei Ggw. von NaOH. Krystalle aus A. oder Lg. F. 197°. — Piperidobenzylacetophenon, $C_{20}H_{23}ON = C_6H_5 \cdot CH(NC_5H_{10}) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$. Aus Benzalacetophenon und Piperidin. Krystalle aus Lg. F. 94°. Wird durch W. leicht gespalten. — $C_{20}H_{23}ON, HCl$. Nd. aus A. + HCl. F. 123–124°. — Pikrat, $C_{26}H_{26}O_8N_4$. F. 86 bis 88°. — Benzaldiacetylacetone, $C_{17}H_{20}O_4 = C_6H_5 \cdot CH[CH(CO \cdot CH_3)_2]$. Aus Benzalacetylacetone (? Im Original steht Benzaldiacetylacetone. D. Ref.) und Piperidin. Krystalle aus A. F. 165°. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 86. 209–276. 19/7. Leipzig. Chem. Lab. d. Univ.)
POSNER.

Knut Parck, Mono- und Dibenzyl- α -phenyläthylamin. Behandelt man α -Phenyläthylamin mit Benzylchlorid, so entstehen nebeneinander die freie Dibenzylverb. und das Hydrochlorid der Monobenzylverb. r-Monobenzylphenyläthylamin, $C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CH_3$. Das Hydrochlorid entsteht aus α -Phenyläthylamin und Benzylchlorid. — Die freie Base bildet eine farblose Fl. $Kp_{15} 171^\circ$, $D_{20} 1,009$; swl. in W., ll. in A. u. Ä.; absorbiert CO_2 nur sehr langsam. — $C_{15}H_{17}N, HCl$. Prismen aus W., F. 184°, zll. in W. — $C_{15}H_{17}N, HNO_3$. Nadeln, F. 124°, zwl. in W. —

$C_{15}H_{17}N, H_2SO_4$. Derbe Krystalle, F. 166°, ll. in W. — Saures Oxalat. $C_{15}H_{17}N, H_2C_2O_4$. Tafeln aus 50%ig. A., F. 193°, swl. in W. und in absol. A. Die r-Base läßt sich mit Hilfe von d-Weinsäure spalten. — *l*-Monobenzylphenyläthylamin, $C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CH_3$. Durch Spaltung der r-Base mit d-Weinsäure. Farblose Fl., Kp_{15} 171°. $[\alpha]_D^{20} = -39,7^\circ$, $[\alpha]_D^{20} = -56,1^\circ$ (0,7759 g in 25 ccm absol. A.). — d-Tartrat. $C_{19}H_{23}O_6N + 3H_2O$. Prismen aus W., die an der Luft ihr Krystallwasser teilweise verlieren, F. 72°. — *d*-Monobenzylphenyläthylamin läßt sich durch Spaltung der r-Base nicht rein erhalten, wohl aber aus d-Phenyläthylamin und Benzylchlorid. $[\alpha]_D^{20} = +39,9^\circ$, $[\alpha]_D^{20} = +56,2^\circ$ (1,0716 g in 25 ccm absol. A.). — Hydrochlorid, F. 177°. — Nitrat, F. 113°. — d-Tartrat. $C_{19}H_{23}O_6N + 2H_2O$. Dreiseitige Tafeln, F. 62°. Verwittert an der Luft nicht. — *r*-Dibenzyl- α -phenyläthylamin, $C_6H_5 \cdot CH[N(CH_2 \cdot C_6H_5)_2] \cdot CH_3$. Aus α -Phenyläthylamin und Benzylchlorid. Feine Nadeln, F. 58°. — $C_{22}H_{25}N, HCl$. Tafeln aus verd. A. + HCl, F. 156°. — *d*-Dibenzyl- α -phenyläthylamin. Aus *d*- α -Phenyläthylamin und Benzylchlorid. $[\alpha]_D^{20} = +99,3^\circ$ (0,3340 g in 25 ccm absol. A.). — *l*-Dibenzyl- α -phenyläthylamin. Aus *l*- α -Phenyläthylamin u. Benzylchlorid. $[\alpha]_D^{20} = -97,7^\circ$ (0,4397 g in 25 ccm absol. A.). — *d*- α -Phenyläthylamin, $C_6H_5 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3$. $[\alpha]_D^{20} = +31,0^\circ$ (0,5211 g in 25 ccm absol. A.). — *l*- α -Phenyläthylamin. $[\alpha]_D^{20} = -31,5^\circ$ (0,8125 g in 25 ccm absol. A.). (Journ. f. prakt. Ch. [2] 86. 284–88. 19/7. [April.] Lund. Lab. d. Univ.)

POSNER.

Herman Decker und Paul Becker, *Zur Einwirkung von Formaldehyd auf Phenäthylamin*. Das Verf., welches PICTET u. SPENGLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2030; C. 1911. II. 967) für die Darst. von Tetrahydroisochinolinverb. aus Methylal und Phenäthylamin, bezw. seinen Derivaten, benutzen, wurde von den Vf. auf das Homopiperonylamin angewandt und führte zu der vorwiegenden B. einer hochmolekularen Base. Die Annahme, daß bei der Rk. ein Überschuß von Base die B. einer trimolekularen Verb., ein Überschuß von Aldehyd aber die Ringbildung begünstigen könne, wird durch Vers., die in letzterem Sinne mit Formaldehyd und Phenyläthylamin angestellt wurden, nicht bestätigt. Es entsteht hier in glatter Ausbeute *N*-Dimethylphenäthylamin.

Das Phenäthylamin, $C_6H_5 \cdot [CH_2]_2 \cdot NH_2$, wird durch Reduktion des Benzylecyanids mittels Na in sd. absol. A. dargestellt. Die Ausbeute an freiem Amin beträgt bei der Verwendung von technischem Benzylecyanid 23,6%, bei der von reinem Benzylecyanid 29,2%. Zur Isolierung der Base eignet sich das Chloroplatinat. — $C_{16}H_{24}N_2PtCl_6$. Blaßgelbe Blättchen aus HCl-haltigem A., F. 253–254°; fast unl. in A., swl. in W. — *N*-Trimethylphenäthylammoniumjodid, $C_6H_5[CH_2]_2 \cdot N(CH_3)_3J$. Man methyliert Phenäthylamin oder *N*-Dimethylphenäthylamin in sd. absol. A. mittels Dimethylsulfat, wobei die Lsg. durch Hinzufügen von Na_2CO_3 neutral gehalten wird, und setzt das Reaktionsprod. mit KJ um. Krystalle aus Essigester, F. 227–230°; wl. in W. und Essigester. — Chlorid. Zerflüchtig. — *PtCl₄-Salz*, $[C_6H_5 \cdot (CH_2)_2 \cdot N(CH_3)_3]PtCl_6$. Blaßgelbe Nadeln aus 90%ig. A., schm. bei raschem Erhitzen bei 250°; swl. in absol. A. — *N*-Dimethylphenäthylamin, $C_6H_5 \cdot [CH_2]_2 \cdot N(CH_3)_2$. Beim Erhitzen des salzsauren Phenäthylamins mit 40%ig. Formaldehyd lsg. auf 130–140°. Öl von aromatischem Geruch, Kp_{758} 204–206° (korr.). — *PtCl₄-Salz*. Orangefarbene Blättchen aus A., F. 206–208° (korr.). — *Pikrat*, $C_{18}H_{18}O_7N_4$. Dunkelgelbe, ins Olivfarbene spielende Nadeln aus A., F. 133–134°; ll. in A. und Bzl. — *N*-Monomethylphenäthylamin, $C_6H_5 \cdot [CH_2]_2 \cdot NH(CH_3)$. Beim Erhitzen des Phenäthylglycins über seinen F. Fl., gibt beim Erhitzen mit Formaldehyd das Dimethylphenäthylamin. — $C_6H_9N \cdot HCl$. Krystalle aus A. + Ä., F. 156–157°. — *PtCl₄-Salz*. F. 225–226°. — Das *N*-Äthylphenäthylamin ist in der Literatur als fester krystallinischer Körper beschrieben. Es handelt sich hier sicher um eine Verwechslung mit dem Carbonat, wie dies infolge der Benzöllöslichkeit der Car-

bonate in ähnlichen Fällen wiederholt vorgekommen ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2404—9. 28/9. [23/7.] Hannover. Organ-chem. Lab. der Techn. Hochschule.)
SCHMIDT.

Marqueyrol und Florentin, *Über die Zersetzung des Diphenylnitrosamins durch die Hitze*. Vff. bestätigen im großen und ganzen die Beobachtungen von H. WIELAND (LIEBIGS Ann. 381. 200; C. 1911. II. 276), indessen erfolgt diese Zers. des Diphenylnitrosamins unter Entw. von NO bereits bei niedrigerer Temp., so z. B. in sd. Bzl. und, beim trockenen Prod., im CO₂-Strom bei 115°, und im Vakuum bereits bei 40°. Unter den Reaktionsprodd. der Benzollsg. und des trockenen Prod. bei 115° haben Vff. Diphenylamin und *Diphenyldihydrophenazin* isoliert. Die Zers. des Diphenylnitrosamins im Vakuum wird stark verlangsamt, wenn man beim Erhitzen das NO nicht in dem Masse seiner B. absaugt. — Die Zers. des Diphenylnitrosamins ist ein bequemes *Verf. zur Darst. von reinem Stickoxyd*; es genügt, die Verb. im Ölbad auf 180—190° zu erhitzen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 11. 804—5. 5/8.)
DÜSTERBEHN.

Otto Diels und Harukichi Okada, *Über die Konstitution der aus Benzoylchlorharnstoff und Alkali entstehenden Verbindung*. Bei der Einw. von verd. Alkalien auf den Benzoylchlorharnstoff erhielten DIELS u. WAGNER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 874; C. 1912. I. 1663) eine Verb. C₈H₆O₂N₂, der zunächst ohne Beweis die nebenstehende Formel erteilt wurde. Die Vff. beschreiben eine Reihe von Rkk., die mit der Formel durchaus in Einklang stehen und sie wesentlich stützen. Die Verb. wird beim Erhitzen mit rauchender HCl oder mit einer Lsg. von HBr in Eg. im Rohr auf 130° in Benzoesäure u. die entsprechenden Hydrazinsalze zerlegt. Beim Erhitzen der Verb. C₈H₆O₂N₂ mit Anilin entstehen Diphenylharnstoff und Benzoylhydrazin. Erhitzt man die Verb. C₈H₆O₂N₂ mit Hydrazinhydrat auf 100°, so erhält man das *Benzoylcarbohydrazid*, C₈H₅·CO·NH·NH·CO·NH·NH₂. Durch gelinde wirkende Reduktionsmittel, wie Natriumamalgam, wird die Verb. C₈H₆O₂N₂ glatt unter Abspaltung von CO₂ zu Benzylhydrazin reduziert. — *Benzoylcarbohydrazid*. Blättchen aus Methylalkohol, F. 186°; reduziert FEHLINGSche Lsg.; wird beim Erwärmen mit rauchender HCl in Benzoesäure und Carbohydrazid gespalten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2437—41. 28/9. [29/7.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.)
SCHMIDT.

Felix H. Witt, *Über das Orthoaminoazobenzol*. Das *o*-Aminoazobenzol läßt sich nach dem namentlich von BAMBERGER mehrfach erfolgreich angewandten Verf. der Kondensation von Nitrosoverb. mit primären Aminen gewinnen. Als Ausgangsmaterial für die Darst. dient das *Benzoyl-o-nitranilin*, das aus *o*-Nitranilin und Benzoylchlorid in Ggw. von Diäthylanilin erhalten wird. Die Reduktion der Nitroverb. zum *Benzoyl-o-phenylendiamin* erfolgt zweckmäßig durch Fe und 5%_{ig} Essigsäure auf dem Wasserbade. — *o-Benzoylaminoazobenzol*, C₁₉H₁₄ON₃. Aus Benzoyl-*o*-phenylendiamin in Eg. + A. mittels Nitrosobenzol. Rotgelbe Nadeln aus Eg. oder Methylalkohol, F. 122°; fast unl. in Ä. — *o*-Aminoazobenzol, C₁₂H₁₁N₃. Beim Kochen der Benzoylverb. mit Na-Äthylatlg. Granatrote Prismen mit leichtem grünen Metallganz aus A., F. 59°, ll. in A. und Lg. — C₁₂H₁₁N₃·H₂SO₄. Nadeln aus verd. H₂SO₄. Ist in feuchtem Zustand orangegeb, trocken hellgrün mit metallischem Schimmer; die Lsg. ist tief braunrot. — C₁₂H₁₁N₃·HCl. Ledergelbe Nadeln; die Lsgg. sind rotbraun. — *Acetylverb.*, C₁₄H₁₃ON₃. Durch Erwärmen der Base mit Essigsäureanhydrid. Rötlichgelbe Nadeln aus Eg., F. 126°. — Das *o*-Aminoazobenzol wird bei der Reduktion mit SnCl₂ + HCl in Anilin und *o*-Phenylendiamin gespalten und gibt bei der Oxydation mit CrO₃ in essigsaurer Lsg. Phenyl-

azimidobenzol (vgl. dazu GATTERMANN, WICHMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 21. 1636; C. 88. 853). (Ber. Dtsch. Chem. 45. 2380—84. 28/9. [18/7.] Charlottenburg. Techn.-chem. Lab. der Techn. Hochschule.) SCHMIDT.

R. Anschütz, *Über Sulfonylide*. *Sulfonylide*, eine neue Klasse von Substanzen, nennt der Vf. die *cyclischen Doppel ester der Phenol-o-sulfosäuren*. — *Phenylen-o-sulfonylid*, $C_{12}H_8O_6S_2 = C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} [1] O \cdot SO_2 [2] \\ [2] SO_2 \cdot O [1] \end{array} \right\} C_6H_4$, entsteht, wenn man in die äth. Lsg. des bei 73—74° schmelzenden *Acetylphenol-o-sulfonylchlorids* NH_3 einleitet oder sie mit Diäthylamin versetzt; Nadeln (aus A., Bzl. oder Chlf.); F. 73—74°; unl. in W. — *p-Methylphenylen-o-sulfonylid*, *p-Kresylen-o-sulfonylid*, $C_{14}H_{12}O_6S_2 = CH_3 [4] \cdot C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} [1] O \cdot SO_2 [2] \\ [2] SO_2 \cdot O [1] \end{array} \right\} C_6H_4 \cdot [4] CH_3$; aus der äth. Lsg. von *p-Acetylkresol-o-sulfonylchlorid* (F. 55—56°) u. NH_3 oder Diäthylamin; aus *p-Kresol-o-sulfosäure* und $OPCl_3$; mkr. Täfelchen (aus Bzl.); F. 279—286°; l. in Chlf., wl. in A., fast unl. in Ä., Lg. und CS_2 . — Die aromatischen Sulfonylide sind sehr beständig; beim Erhitzen mit konz. Alkalilauge werden sie aufgespalten und gehen in die Alkalisalze der Phenolsulfosäuren über, von denen sie sich ableiten. — Die Bezeichnung Sulfonylide ist abgeleitet von *Sulfonyl* (SO_2 , besser als *Sulfuryl* im Hinblick auf die Sulfone) und id (ähnlich Lactiden). Die *Lactide* wären nach der entsprechenden *Nomenklatur* als *Carbonylide*, Diglykolid als *Methylen carbonylid*, Lactid als *Äthylidencarbonylid*, Disalicylid als *Phenylen-o-carbonylid* zu bezeichnen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2378—80. 28/9. [12/7.] Chem. Inst. Univ. Bonn.) BLOCH.

O. Hinsberg, *Über Belichtung von Sulfoxyden und Sulfiden*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 626; 43. 1874; C. 1909. I. 1267; 1910. II. 383.) Bei weiteren Belichtungsverss. mit organischen Schwefelverbb. wurde insofern kein positives Resultat erzielt, als es nicht gelang, Isomere der angewandten Verbb. zu erhalten. — *β-Naphthylendisulfid*, in zur Lsg. nicht zureichender Menge Eg., dann mit Bzl. zur Lsg. versetzt u. in Ggw. von wenig Jod dem Sonnenlicht ausgesetzt, oxydiert sich zu dem um 2 H-Atome ärmeren *Dinaphthylendisulfid*, $C_{20}H_{12}S_2 = C_{10}H_7 \left\langle \begin{array}{c} S \\ S \end{array} \right\rangle C_{10}H_7$, vom F. 184°. — *Benzylsulfid*, in Eg. gel., oxydiert sich zu *Benzylsulfoxyd*. — *Benzylidisulfoxyd* in Eg. spaltet in Ggw. von Jod 2 Atome O ab und geht in *Benzoldisulfid* über; das der Lsg. zugefügte Jod wirkt in diesem Falle als Katalysator. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2337—39. 28/9. [13/7.] Freiburg i/Br.) BLOCH.

H. D. Gibbs, *Die Einwirkung von Sonnenlicht auf Phenole und auf Anilin*. (Kurze Ref. nach The Philippine Journ. of Science s. C. 1909. I. 1092; II. 597; 1910. II. 558; 1911. II. 604.) o-, m- und p-Kresol färben sich bei Ggw. von Luft im Sonnenlicht (die m-Verb. am raschesten); p-Kresolmethyläther bleibt unter den gleichen Bedingungen farblos. Weiterhin färben sich im Sonnenlicht bei Ggw. von Luft oder sonstiger oxydierender Agenzien Salicylsäuremethylester, Salicylsäure, Na-Salicylat, m-Oxybenzoesäure, m-Oxybenzoesäuremethyl- und -äthylester, wogegen p-Oxybenzoesäure u. ihre Ester farblos bleiben. — H_2O_2 wirkt im Dunkeln auf Salicylsäuremethylester ebenso ein wie O im Sonnenlicht; Formaldehyd wirkt der Farbstoffbildung entgegen. — Hydrochinoncarbonsäure (Gentisinsäure) und ihre Ester werden durch Sonnenlicht oder durch H_2O_2 , verd. CrO_3 -Lsg. oder angesäuerte K-Persulfatlsg. sehr rasch angegriffen. Versetzt man eine alkoh. Lsg. von Gentisinsäuremethylester mit Hydroxylaminchlorhydrat (1 Mol.) und erhitzt unter Zusatz von etwas H_2O_2 auf dem Wasserbade, so resultiert *Chinonmonoximcarbonsäuremethylester*, $C_6H_3O(NOH) \cdot CO_2CH_3$, amorphes, schokoladefarbenes Pulver. —

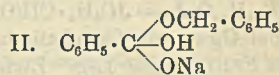
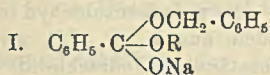
Der die Reaktionsfähigkeit der Verbb. im Sonnenlicht bestimmende Faktor ist das labile H-Atom; der Nachweis desselben wird ermöglicht durch das Studium des Absorptionsspektrums der gel. Substanz. (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 1190 bis 1207. Sept. Manila.) HENLE.

Ed. Lippmann, *Über die Kondensation von Chloraceton mit Phenolen.* (Vorläufige Mitteilung.) Beim Erhitzen von Chloraceton mit Phenol und rauchender HCl auf dem Wasserbade erhält man das *Trioxotriphenylpropan*, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH})_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$. Schwach rötliche Flocken aus Ä. + PAe.; zers. sich bei 175° , ohne zu schm., ll. in A., Ä., Essigsäure, wl. in sd. Bzl. und Chlf. Gibt in essigsaurer Lsg. mit Bromwasser ein gelbes Substitutionsprod. FeCl_3 färbt die alkoh. Lsg. gelb, Ferricyankalium die alkal. Lsg. bordeauxrot. — *Acetylverb.*, $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{O}_3(\text{CO} \cdot \text{CH}_3)$. Aus dem Phenol in Eg. mittels Acetanhydrid. Weiße, glänzende M., zers. sich bei 155° , ohne zu schm. — *Hexaoxytriphenylpropan*, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}[\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2]_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$. Aus Resorcin in rauchender HCl oder in mit HCl gesättigtem Eg. mittels Chloraceton unter Kühlung durch Eiswasser. Weiße oder schwach rote Flocken aus Ä. + PAe.; F. 180° ; ll. in A., Ä., Essigsäure, wl. in Bzl. und Chlf. FeCl_3 färbt die alkoh. Lsg. rot. Beim Erhitzen der alkal. Lsg. mit wenig CuSO_4 -Lsg. tritt eine charakteristische Fuchsinfärbung auf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2489—91. 28/9. [9/8.] Wien. Chem. Lab. des Prof. J. MAUTNER.) SCHMIDT.

Felix Ehrlich und P. Pistschimuka, *Synthesen des Tyrosols und seine Umwandlung in Hordenin.* Für das von F. EHRlich (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 139; 45. 1006; C. 1911. I. 883; 1912. I. 1704; vgl. v. BRAUN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 1274; C. 1912. I. 1911) beschriebene *Tyrosol* (*p*-Oxyphenäthylalkohol), $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$, werden drei rein chemische Darstellungsverf. beschrieben. Es entsteht 1. wenn man das salzsaure *p*-Oxyphenäthylamin in neutraler oder ganz schwach salzsaure Lsg. mit überschüssigem Nitrit kocht, 2. wenn man eine wss., mit HCl genau neutralisierte Lsg. von salzsaurem *p*-Aminophenäthylalkohol (s. u.) und KNO_2 einige Zeit auf 70° erwärmt, und 3. wenn man HCl (2 Mol.) zu einer wss. Lsg. von *p*-Aminophenäthylamindihydrochlorid (s. u.) und KNO_2 (4 Mol.) allmählich hinzufügt. Das Tyrosol krystallisiert im rhombischen System. Nadeln aus Chlf.; breite, rosettenartig vereinigte Krystalle aus W.; destilliert unzers. bei gewöhnlichem Luftdruck und im Vakuum; Kp._{18} 195° ; reduziert ammoniakalische Ag-Lsg. in der Kälte sehr langsam, bei Wasserbadwärme sehr schnell. FEHLINGSche Lsg. wird auch bei längerem Kochen nicht reduziert. — Der für das 2. Verf. erforderliche Aminophenäthylalkohol wird aus dem ω -Phenäthylamin über das *p*-Nitrophenäthylamin und den *p*-Nitrophenäthylalkohol gewonnen. — *p*-Nitrophenäthylamin, $\text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$ (BARGER, WALPOLE, Journ. Chem. Soc. London 95. 1720; C. 1910. I. 170). Neben dem *m*-Nitrophenäthylamin aus Phenäthylamin in konz. H_2SO_4 mittels HNO_3 (D. 1,5) bei -10° . Gelbe Tafeln und Blättchen aus A., F. 211° . — $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2 \cdot \text{HCl}$. In W. sl., in A. swl. Gibt bei der Oxydation mit $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ in verd. H_2SO_4 *p*-Nitrobenzoesäure. — *Hydrochlorid des m*-Nitrophenäthylamins, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2 \cdot \text{HCl}$. Gelbe Nadeln aus A., schm. gegen 160° , sl. in A. Gibt bei der Oxydation mit Bichromatmischung *m*-Nitrobenzoesäure. — *p*-Nitrophenäthylalkohol, $\text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$. Aus salzsaurem *p*-Nitrophenäthylamin in verd. H_2SO_4 mittels KNO_2 neben einem gelblichen Öl. Schwach gelbliche Nadeln aus Lg. + wenig Ä. + einigen Tropfen A., F. 64° . — *p*-Aminophenäthylalkohol, $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$. Aus dem *p*-Nitrophenylalkohol mittels Sn + rauchender HCl. — $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{ON} \cdot \text{HCl}$. Krystalle aus A. + Ä., F. 171° , ll. in W. und A., unl. in Ä., Chlf., Lg.; die wss. und alkoh. Lsg. färben sich beim Stehen braun. — *p*-Amino- ω -phenäthylamin, $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$. Aus dem salz-

sauren *p*-Nitrophenäthylamin mittels $\text{Sn} + \text{HCl}$ (D. 1,19). — $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2 \cdot 2\text{HCl}$. Schwach bräunliches Krystallpulver aus W. + A.; schm. bei ca. 296° (Zers.). Von JOHNSON und GUEST (Amer. Chem. Journ. 43. 310; C. 1910. II. 1702) ist ein mit 1 Mol. W. krystallisierendes *p*-Aminophenäthylaminhydrochlorid vom Zersetzungspunkt $270\text{--}280^\circ$ beschrieben worden. — Beim Erhitzen von Tyrosol mit rauchender HCl (D. 1,19) im Rohr auf 100° entsteht das von v. BRAUN (l. c.) beschriebene *p*-Oxyphenäthylchlorid, $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$, in fast quantitativer Ausbeute. Kp_{20} 157° ; unl. in W., ll. in A., Ä. und Alkalilauge. Erhitzt man das Oxyphenäthylchlorid im Rohr mit 33%ig. alkoh. Dimethylaminlg., so erhält man das *Hordenin*, $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$, in 95% Ausbeute. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2428—37. 28/9. [30/7.] Breslau. Landwirtsch.-technol. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

W. Tischtschenko, L. J. Woelz und J. Rabcewicz-Lubowsky, *Zur Kenntnis des Mechanismus der Reaktion von Cannizzaro*. Für die *Cannizzarosche Rk.*, Umsetzung des Benzaldehyds durch Einw. von Alkali in Alkohol und S., sind verschiedene Hypothesen aufgestellt worden, von denen aber nur die CLAISENSCHE dem wahren Sachverhalt näher zu kommen scheint. Hiernach soll aus Benzaldehyd und dem Alkylat RONa , bezw. dem Natriumhydroxyd intermediär Prodd.



von der Zus. I., bezw. II. entstehen, die sich je nach den Bedingungen entweder unter B. von Benzoesäurebenzylester oder von Natriumbenzoat und Benzylalkohol zersetzen können. Die Vff. haben nun die Einw. von Natriumalkylat auf Benzaldehyd, Benzoesäuremethyl-, -äthyl-, -benzyl- u. Isoamylester unter den von CLAISEN vorgeschriebenen Bedingungen geprüft, in allen Fällen bestand aber der entstehende Nd. nicht aus einem Additionsprod. der abgegebenen Art, sondern immer nur aus Natriumbenzoat, dem zuweilen etwas Natriumalkylat beigemischt war. Es wurde dann untersucht, ob das Natriumbenzoat durch einfache Umsetzung zwischen Alkylat u. Benzoesäureester entstanden sein kann. Das Ergebnis war, daß eine solche Umsetzung bei niedriger Temp. nicht eintritt. Es zeigte sich vielmehr aus weiteren Verss., daß das im Alkohol vorhandene W. das Alkylat zersetzt, und daß durch das so entstehende Alkali Ester verseift wird. Die CLAISENSCHE Erklärung für die Rk. von CANNIZZARO muß also als unhaltbar angesehen werden. Die Vff. nehmen vorläufig an, daß sich Benzaldehyd unter dem Einflusse von Alkylat auf eine bisher unbekannt Weise zu Benzylbenzoat kondensiert. Mit W. entsteht dann Alkali, welches den Benzoesäurebenzylester leicht verseift. Wenn man statt W. Eg. zusetzt, so geht das Alkylat in Acetat über, und der Benzoesäurebenzylester wird nicht verseift, sondern bleibt unverändert. Die B. des anderen Esters erklärt sich durch Umsetzung zwischen dem Benzylester und dem als Lösungsmittel dienenden Alkohol. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 86. 322—35. 10/8. Petersburg. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

C. Willgerodt und Alexis Ucke, *p*-Jodbenzaldehyd und Derivate mit ein- und mehrwertigem Jod. *p*-Jodbenzaldehyd, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CHO})^1\text{J}^1$. Darst. Aus Anhydro-*p*-aminobenzaldehyd durch Behandeln mit verd. H_2SO_4 , Diazotieren und Versetzen mit Jodkalium. — *p*-Jodidchloridbenzaldehyd, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CHO})\text{JCl}_2$. Aus Jodbenzaldehyd in Chlf. mit Chlor. Gelbe, ziemlich beständige Krystalle. — *p*-Jodosobenzaldehyd, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CHO})\text{JO}$. Aus dem Jodidchlorid mit Sodalsg. — *p*-Tolyl-*p*-benzaldehydjodiniumhydroxyd, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot (\text{JOH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHO}$. Aus *p*-Jodosobenzaldehyd u. *p*-Jodotoluol mit Silberoxyd und W. Die freie Base läßt sich nicht isolieren. — Chlorid,

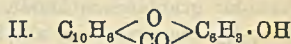
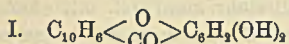
$C_{14}H_{12}OClJ$. Farblose, längliche Tafeln aus absol. A., F. 132° bei langsamem Erhitzen, ll. in k. W. — Chloroplatinat, $(C_{14}H_{12}OClJ)_2PtCl_4$. Orangegelber, amorpher Nd. Zers. sich bei 173°. Wird von h. W. zersetzt. — Bromid, $C_{14}H_{12}OBrJ$. Nadeln aus A., F. 154—155°, zll. in h. W. und h. A. — Jodid, $C_{14}H_{12}OJ_2$. Hellgelbe mkr. Pyramiden, F. 150—151° bei langsamem Erhitzen, unl. in Ä., zwl. in A. — Perjodid, $C_{14}H_{12}OJ_4$. Braune bis schwarze Nadeln aus verd. A., F. 95°, swl. in W. — Bichromat. Sehr zersetzlicher, gelber Nd. — Acetat, $C_{16}H_{15}O_3J = CH_2 \cdot C_6H_4(JO_2C_2H_3)C_6H_4 \cdot CHO$. Farblose Nadeln aus W., F. 265°, ll. in W. — *p*-Tolylbenzalphenylhydrazonjodiniumbromid, $C_{26}H_{18}BrJN_2 = CH_3 \cdot C_6H_4(JBr)C_6H_4 \cdot CH : N \cdot NHC_6H_5$. Aus *p*-Tolyl-*p*-benzaldehydjodiniumbromid u. Phenylhydrazinhydrochlorid. Hellgelber, amorpher Nd., F. 134°. Wird von h. W. zers. — *Di-p*-tolyljodiniumbromid-*p*-benzalazin, $C_{38}H_{24}Br_2J_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4(JBr)C_6H_4 \cdot CH : N : N : CH \cdot C_6H_4(JBr)C_6H_4 \cdot CH_3$. Aus *p*-Tolyl-*p*-benzaldehydjodiniumbromid u. Hydrazinsulfat. Gelblicher Nd., F. 185°. — *p*-Tolyl-*p*-benzaljodiniumbromidsemicarbazon, $C_{18}H_{15}O_2BrJN_3 = CH_3 \cdot C_6H_4(JBr)C_6H_4 \cdot CH : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Aus *p*-Tolyl-*p*-benzaldehydjodiniumbromid und Semicarbazidhydrochlorid. Farblose Nadeln aus A., F. 216°. — *p*-Tolyl-*p*-benzaljodiniumbromidbenzidid, $C_{38}H_{22}BrJN_2 = CH_3 \cdot C_6H_4(JBr)C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. Gelbes, amorphes Pulver, F. 155°, unl. in W., swl. in A. — *p*-Dijodbenzoin, $C_{14}H_{10}O_2J_2 = JC_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot C_6H_4J$. Aus *p*-Jodbenzaldehyd in Methylalkohol bei Ggw. von Cyankalium. Farblose Nadeln aus A., F. 122°, swl. in W. Reduziert FEHLINGSche Lsg. Liefert ein sehr unbeständiges Jodidchlorid. — *p*-Dijodbenzoinbenzoat, $C_{21}H_{14}O_3J_2 = JC_6H_4 \cdot CO \cdot CH(OCO \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_4J$. Aus vorstehender Verb. beim Erhitzen mit Benzoylchlorid. Farblose Nadeln aus A., F. 152°. Liefert ein sehr unbeständiges Jodidchlorid. — *p*-Dijodbenzyl, $C_{14}H_8O_2J_2 = JC_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4J$. Aus *p*-Dijodbenzoin beim Erwärmen mit konz. HNO_3 . Gelbe Nadeln aus Xylol, F. 255°. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 86. 276—83. 19/7. [März.] Freiburg i. B.)

POSNER.

Jatindra Mohan Dutta und Edwin Roy Watson, Einige Oxyketonfarbstoffe. (Vgl. Journ. Soc. Chem. Ind. 30. 196; C. 1911. I. 1616.) *2,3,4*-Trioxyphenylstyrylketon, $C_{15}H_{12}O_4 = C_6H_4(OH)_3 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$, aus 4 g Zimtsäure u. 4,5 g Pyrogallol in Ggw. von 8 g $ZnCl_2$ bei 115—120° in 40—45 Minuten, schokoladenfarbige Tafeln aus W., F. 125—126°; die Lsg. in Alkali ist gelb; färbt gebeizte Wolle gelb (Al), grünlichgelb (Cr), grau (Fe), rosa (Sn). — *2,3,4*-Trioxybenzylacetophenon, $C_{15}H_{14}O_4 = C_6H_2(OH)_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, aus 3 g β -Phenylpropionsäure und 2,8 g Pyrogallol in Ggw. von 8 g $ZnCl_2$ bei 115—120° in 2 Stdn., hellrosa Prismen mit $1H_2O$ aus verd. A., F. 86—87°; die alkal. Lsg. ist gelb; färbt gebeizte Wolle gelb (Al), gelbbraun (Cr), dunkelgrau (Fe), hellgelb (Sn). — *Pyrogalloloxycinnamein*, $C_{42}H_{34}O_{15} = [C_6H_4(OH)_3 \cdot C(OH)(CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot OH) \cdot C_6H_2(OH)_2]_3O$, aus 4 g *o*-Oxyzimtsäure und 4 g Pyrogallol in Ggw. von 8 g $ZnCl_2$ bei 135—140° in $1\frac{1}{4}$ Stdn., Nd. mit $\frac{1}{2}H_2O$ aus Eg. + W., F. 170°; die alkal. Lsg. ist braun; färbt gebeizte Wolle braun (Al), dunkelbraun (Cr), dunkelgrau (Fe), kirschrot (Sn). — *Resorcinoxycinnamein*, $C_{42}H_{34}O_{11} [C_6H_3(OH)_2 \cdot C(OH)(CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot OH) \cdot C_6H_3(OH)_2]_3O$, aus 3 g *o*-Oxyzimtsäure u. 2 g Resorcin in Ggw. von 6 g $ZnCl_2$ bei 115° in 1 Stde., tief scharlachroter Nd. mit $4H_2O$ aus A. + W., F. 124—126°, ll. in A., unl. in Bzl.; die alkal. Lsg. ist intensiv rot mit grüner Fluoreszenz; färbt gebeizte Wolle purpurrot (Al), rot (Cr), purpur (Fe), rot (Sn). — *2,4*-Dioxyphenyl-2-oxystyrylketon, $C_{15}H_{12}O_4 = C_6H_3(OH)_2 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$, aus Resacetophenon u. Salicylaldehyd beim Erhitzen mit alkoh. KOH, goldgelbe Nadeln aus verd. A., F. 188°, ll. in A., Aceton, Ä., unl. in W., Bzl.; die alkal. Lsg. ist rot; färbt gebeizte Wolle gelb (Al), orange (Cr), citronengelb (Sn), gelbbraun (Fe).

2,3,4-Trioxyphenyl-2-oxynaphthylketon, $C_8H_5(OH)_3 \cdot CO \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$, aus β -Naphtholcarbonsäure u. Pyrogallol in Ggw. von $ZnCl_2$ bei 130—140° in 3 Stdn., grüne

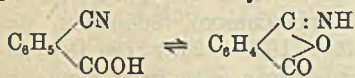
Nadeln aus verd. A., F. 204—208°; die alkal. Lsg. ist tiefbraun; färbt gebeizte Wolle orange (Al), gelbbraun (Cr), dunkelbraun (Fe), gelb (Sn). — *2,4-Dioxyphenyl-2-oxynaphthylketon*, $C_{17}H_{12}O_4 = C_6H_3(OH)_2 \cdot CO \cdot C_{10}H_7 \cdot OH$, aus β -Naphtholcarbon-säure u. Resorcin beim Erhitzen mit $ZnCl_2$, braune Tafeln mit $\frac{1}{2}H_2O$ aus verd. A., F. 204—206°; die Lsg. in Alkali ist gelb; färbt gebeizte Wolle nur schwach gelb (Al), braun (Cr), braun (Fe), gelb (Sn). — *Monoacetyldioxy-naphthaxanthon*, $C_{19}H_{14}O_6$, aus 1 g 2,3,4-Trioxyphe-nyl-2-oxynaphthylketon bei 1-stdg. Kochen mit 8 ccm Acet-anhydrid u. 2—3 Tropfen Pyridin, F. 200°; liefert beim Kochen mit Eg. u. H_2SO_4



3,4-Dioxy-naphthaxanthon, $C_{17}H_{10}O_4$ (I), Tafeln aus verd. A., F. 280—285°, das auch aus 2,3,4-Trioxyphe-nyl-2-oxynaphthylketon beim Erhitzen mit W. auf 200—220° in 9 Stdn. entsteht. — *Acetoxynaphthaxanthon*, $C_{19}H_{12}O_4$, aus 2,4-Dioxyphenyl-2-oxynaphthylketon beim Erhitzen mit Acetanhydrid u. etwas Pyridin, cremefarbige Nadeln, F. 217°, liefert bei der Hydrolyse mit Eg. und H_2SO_4 *Oxynaphthaxanthon*, $C_{17}H_{10}O_3$ (II), citronengelbe Nadeln aus verd. A., schm. nicht bis 285°, die alkoh. Lsg. fluoresciert blau. (Journ. Chem. Soc. London 101. 1238—44. Juli. Dacca, E. Bengal, India. Dacca College. Chem. Lab.)

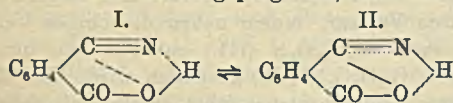
FRANZ.

Johannes Scheiber, *Zur Kenntnis der o-Cyanbenzoesäure*. Auf Grund eines Teils der Bildungsweisen der *o-Cyanbenzoesäure* scheint kaum ein Zweifel an der Natur dieser S. möglich zu sein, zumal da sie wohlcharakterisierte Salze u. Ester bildet. Auch ist die Identität der aus *o-cyanbenzoesaurem* Ag u. Jodäthyl, sowie der aus Anthranilsäureäthylester nach SANDMEYER erhältlichen Prodd. festgestellt worden. Durch nähere Unters. der Substanz wird indes das Vorliegen reiner *o-Cyanbenzoesäure* in Frage gestellt. Die Dissoziationskonstante ist erheblich geringer als zu erwarten ist; sie zeigt außerdem einen ganz erheblichen Gang, was vermuten läßt, daß die S., wenigstens in Lsg., mit einer schwächer oder gar nicht leitenden Substanz im Gleichgewicht ist. Auffällig ist ferner, daß die Fähigkeit zur Abscheidung von Jod aus Jodid-Jodatgemisch selbst hinter derjenigen der schwächeren *m-Cyanbenzoesäure* rangiert. Schließlich haben die Absorptionsmessungen Unterschiede zwischen *o*- und *m*-Säure ergeben, welche sich bei anderen *o*- und *m*-substituierten Benzolcarbonsäuren nicht finden. — Die Annahme eines Gleichgewichtes zwischen *o-Cyanbenzoesäure* und Isophthalimid (siehe nebenst. Formel)



zur Erklärung ist nicht ausreichend. Denn dann sollten die Absorptionen von Ester und Salz der *o-Cyanbenzoesäure* verschieden von

denen der freien S. sein, was nicht der Fall ist. Andererseits besteht zwischen den Absorptionen des *o*-Methylesters und des Methylisophthalimids eine unverkennbare Analogie. In jedem Falle deutet das Verhalten der *o-Cyanbenzoesäure* auf irgend eine Valenzbeziehung zwischen der Nitril- und Carboxylgruppe hin, die indessen nicht so ausgeprägt ist, um den Säurecharakter der Substanz zu ver-



weischen, aber stark genug, um Analogie mit Isophthalimid selbst noch in den Derivaten der Säure erkennen zu lassen. Vielleicht

können I. u. II. zur Erklärung dienen. — Auch der leichte Übergang der *o-Cyanbenzoesäure* in *Phthalimid* dürfte eine nähere Beziehung zwischen Nitril- u. Carboxylgruppe zur Voraussetzung haben.

Das Experimentelle ist gemeinsam mit A. Deutschland bearbeitet. Die Leitfähigkeitsmessungen konnten, da die *o-Cyanbenzoesäure* in k. W. swl. ist, nur in

verd. Lsgg. ausgeführt werden (25°); die Werte von K vermindern sich sehr stark mit zunehmender Verdünnung. — Da Zusatz einer schwachen S. zu einer Lsg. von 5 Mol. KJ und 1 Mol. KJO₃ nur allmähliche Abscheidung der äquivalenten Jodmenge zur Folge hat, läßt sich durch Titration mit Thiosulfat der Prozeß verfolgen. Durch Benutzung der Zeiten als Abszissen, der verbrauchten cem Thiosulfat als Ordinaten kann man dann von den Stärkeverhältnissen der benutzten Säure eine graphische Darst. gewinnen. Es wurden in dieser Weise untersucht: *o*- und *m*-Nitrobenzoesäure, *o*- und *m*-Chlorbenzoesäure und *o*- und *m*-Cyanbenzoesäure. Aus der graphischen Darst. (im Original) sieht man, daß mit einziger Ausnahme der *o*-Cyanbenzoesäure, alle SS. in der auf Grund ihrer Stärke zu erwartenden Reihenfolge auftreten. Diese S. zeigt ein durchaus anomales Verhalten; sie erreicht nicht einmal die Kurve der *m*-Nitrobenzoesäure. Selbst der Wirkungseffekt der noch schwächeren *m*-Cyanbenzoesäure wird nur im Anfang erzielt; sehr bald schon erfolgt erhebliches Zurückbleiben im Jodentbindungsvermögen. — Die Absorptionsmessungen mit *o*- und *m*-Cyanbenzoesäure, *o*- und *m*-Chlorbenzoesäure, *o*-Cyanbenzoesäuremethylester u. *Methylisophthalimid* sind im Original durch Kurven veranschaulicht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2398—2403. 28/9. [20/7.] Leipzig. Lab. f. ang. Chemie.)

JOST.

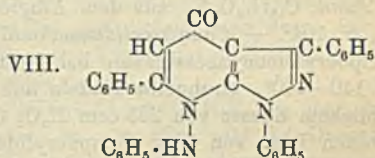
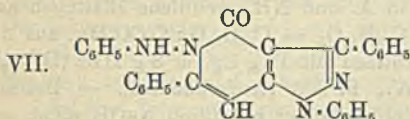
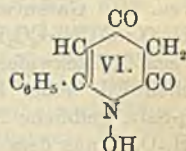
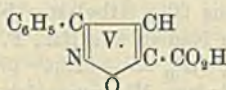
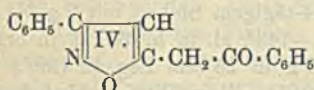
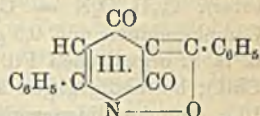
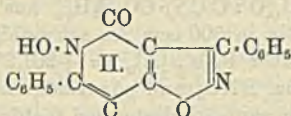
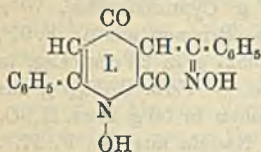
B. Douris und A. Wirth, Einwirkung von Salpetersäure und Silbernitrat auf Tannin. Erhitzt man eine wss. Lsg. von Tannin unter Zusatz von AgNO₃ und HNO₃ zum Sieden, so scheidet sich unter Entw. rotbrauner Dämpfe Silbercyanid in Form eines voluminösen, aus gelblichen Prismen bestehenden Nd. ab. Die B. von AgCN beginnt bei einem Verhältnis von 0,25 g AgNO₃, 5 cem HNO₃ von 40° Bé., 0,25 g Tannin und W. ad 100 cem und erreicht ihr Maximum (0,0612 g) bei einem solchen von 2 g AgNO₃, 10 cem HNO₃, 2 g Tannin und W. ad 100 cem. Bei einem Verhältnis von 4 g AgNO₃, 10 cem HNO₃, 4 g Tannin und W. ad 100 cem bildet sich an Stelle von HCN unter explosionsartiger Rk. Oxalsäure. Wie das gewöhnliche Äthertannin reagieren auch die Alkoholtannine und die *Gallussäure*. Pyrogallol u. Hydrochinon reduzieren unter denselben Bedingungen das AgNO₃ derart energisch, daß die B. von Silberverb. durch die große Menge von reduziertem Ag verdeckt wird. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 19. 403—7. Juli. Paris. École sup. de Pharm.)

DÜSTERBEHN.

Joh. Schöttle, Über die Einwirkung von Hydroxylamin und Phenylhydrazin auf Dehydrobenzoylessigsäure. (Vgl. PETRENKO-KRITSCHENKO, SCHÖTTLE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2826. 3648; C. 1911. II. 1644; 1912. I. 237.) Die Dehydrobenzoylessigsäure gibt mit Hydroxylamin, je nachdem man es in freier Form oder als salzsaures Salz anwendet, verschiedene Prodd. In ersterem Falle entsteht eine Verb. C₁₈H₁₄O₄N₂, der die Formel I. zukommt, in letzterem Falle eine Verb. C₁₈H₁₂O₃N₂, die sich über das *Phenacyl-γ-phenylisoxazol* (IV.) zu *γ-Phenylisoxazol-α-carbonsäure* u. Benzoesäure abbauen läßt und demnach die Formel II. hat. Die Rk. zwischen dem N-Phenylactam der Dehydrobenzoylessigsäure und salzsaurem Hydroxylamin zeigt noch einen anderen Verlauf, indem neben der obigen Verb. C₁₈H₁₂O₃N₂ in geringer Menge eine Verb. C₈H₁₁O₃N (III.) entsteht, die durch alkoh. KOH in Benzoesäure u. die Verb. C₁₁H₉O₃N (VI.) gespalten wird. Die Rk. der Dehydrobenzoylessigsäure und ihres Anilinderivates führt sowohl mit freiem Phenylhydrazin, als auch mit dem salzsauren Salz zu der Verb. C₂₀H₂₂ON₄, der die Formel VII. oder VIII. zukommt. Eine Entscheidung zwischen beiden Formeln kann nicht getroffen werden.

Verb. C₁₈H₁₄O₄N₂ (I.). Aus Dehydrobenzoylessigsäure oder ihrem N-Phenylactam mittels Hydroxylaminlsg. Krystalle aus Bzl. + Lg., F. 151—152°; ll. in A.,

Chlf., h. Bzl. u. Ä., swl. in Lg. u. W. FeCl_3 gibt sofort eine violettrote Färbung. Wird beim Erhitzen mit HCl im Rohr zers. — $\text{Ag}_2 \cdot \text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2$. — *Verbindung* $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_2$ (II.). Beim Erwärmen von Dehydrobenzoylessigsäure oder ihres Phenyl-lactams mit salzsaurem Hydroxylamin in wss.-alkoh. Lsg. Krystalle aus A., F. 193° (Zers.); ll. in w. Bzl., Ä. u. A., fast unl. in Lg. FeCl_3 gibt sofort eine dunkelblaue Färbung. — K-Salz, F. $232\text{--}233^\circ$ (Zers.). — $\text{Ag} \cdot \text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_2$. — *Acetylderivat*, $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2$. Aus der Verb. $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_2$ u. Essigsäureanhydrid bei 150° . Krystalle aus A., F. 178° . — *Verb.* $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$ (III.). Neben der Verb. $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_2$ vom F. 193° aus dem N-Phenylactam der Dehydrobenzoylessigsäure und salzsaurem



Hydroxylamin. Nadeln aus Bzl., F. 218° ; unl. in Alkalien; gibt mit FeCl_3 keine Färbung. — *Verb.* $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}$ (VI.). Beim Kochen der Verb. $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$ mit alkoh. KOH . Nadeln aus Lg., F. $182\text{--}183^\circ$; ll. in A., Chlf., h. Bzl. u. Ä. — $\text{Ag} \cdot \text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}$. — α -Phenacyl- γ -phenylisoxazol (IV.). Beim Erhitzen der Verb. $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_2$ mit HCl im Rohr auf 170° . Krystalle aus Lg., F. 90° , ll. in w. A. und Bzl. — *Oxim*, $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_2$. Krystalle aus Bzl., F. 148° ; ll. in h. Chlf., Ä. und A. — γ -Phenylisoxazol- α -carbonsäure (V.). Aus dem Phenacylphenylisoxazol in Aceton und etwas KOH mittels KMnO_4 . Krystalle aus W., F. $177\text{--}178^\circ$; ll. in A., Bzl. u. w. Lg. — *Verb.* $\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{ON}_4$ (VII. oder VIII.). Aus Dehydrobenzoylessigsäure u. Phenylhydrazin in sd. alkoh. Lsg. Krystalle aus A., F. 268° ; wl. in A., Chlf., Lg. und Ä.; l. in wss. KOH ; l. in alkoh. KOH mit roter Farbe. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2340—47. 28/9. [6/6.] Odessa. Univ.) SCHMIDT.

Martin Onslow Forster und John Charles Withers, *Studien in der Campherreihe*. Teil XXXI. Die Kondensation des Campherchins mit Nitromethan, Cyanessigsäureäthylester und Phenylacetonitril. (Teil XXX.: Journ. Chem. Soc. London 99. 1932; C. 1912. I. 416.) Campherchinon kondensiert sich in Ggw. von Natriumäthylat mit einigen Methyleneverb. zu Derivaten des Methyleneamphers; die Konstitution der letzteren ist aber noch nicht mit Sicherheit festgestellt, da die Möglichkeit einer Verschiebung der Doppelbindung in den Campherkern bestehen bleibt. — Nitromethyleneampher, $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N} = \text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O} : \text{CH} \cdot \text{NO}_2$, aus Natriumnitromethan (8 g Nitromethan), in A. suspendiert, u. 16 g Campherchinon in h. A. bei 12-stdg. Stehen u. Zers. des abfiltrierten Prod. mit verd. H_2SO_4 , weiße Nadeln aus PAe., F. 77° , ll. in k. Bzl., Chlf., Methylalkohol, $[\alpha]_D = +88,0^\circ$ (0,2446 g in

25 ccm Lsg. in Chlf.); aus der Lsg. in Na_2CO_3 scheidet sich schnell Campherchinon ab; wird durch Brom in Chlf. oder rauchende HBr nicht verändert. — Fügt man 4 g Campherchinon und 2 g Nitromethan zu 0,1 g Na in 25 ccm A. und nach 12 Stdn. noch 0,8 g Na in 25 ccm A., so erhält man beim Zers. des sich in 1 Stde. abscheidenden Na-Derivats mit verd. H_2SO_4 α, α -Nitromethyloxycampher, $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}$, Nadeln aus PAe., F. 104° , ll. in organischen Fl. außer PAe., $[\alpha]_D = +159,5^\circ$ (0,2600 g in 25 ccm Lsg. in Chlf.); beim Erwärmen mit Na_2CO_3 , worin es sich langsam löst, entsteht Campherchinon.

Campherylidencyanessigsäureäthylester (Methylencamphercyanocarbonsäureäthylester), $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N} = \text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O} : \text{C}(\text{CN}) \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, aus 50 g Cyanessigester, 70 g Campherchinon und 0,5 g Na in 300 ccm A., schwefelgelbe Prismen aus A., F. 97° , ll. in k. organischen Fl. außer PAe., $[\alpha]_D = +201,2^\circ$ (0,2527 g in 25 ccm Lsg. in Chlf.); beständig gegen konz. HNO_3 und sd. Ameisensäure. — *Verb.* $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_4$, aus 10 g Campherylidencyanessigsäureäthylester bei 6-stdg. Stehen in 50 g konz. H_2SO_4 und 1-stdg. Erhitzen der mit 125 g Eis verd. Lsg., weiße Nadeln aus W., F. 179° , bei ca. 210° Gasentw., wl. in Bzl. — *Campherylidencyanessigsäure*, $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N} = \text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O} : \text{C}(\text{CN}) \cdot \text{CO}_2\text{H}$, aus 20 g Äthylester bei 14-tägigem Stehen mit 2 g Na in 150 ccm A., schwefelgelbe Nadeln aus Bzl., F. $141-143^\circ$, zl. in h. W., ll. in organischen Fl. außer PAe., $[\alpha]_D = +223,4^\circ$ (0,2630 g in 25 ccm Lsg. in Chlf.). — NH_4 -Salz, gelbliche Nadeln aus W., zers. sich bei 195° , sl. in W. — *Methylester*, $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}$, aus dem Na-Salz und Methylsulfat, goldgelbe Nadeln aus PAe., F. 81° . — *Amid*, $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2$, aus dem Äthylester in A. und NH_3 , gelbliche Blättchen aus W., F. 104° . — *Campherylidenmalonsäure*, $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_5 = \text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O} : \text{C}(\text{CO}_2\text{H})_2$, aus 2 g Campherylidencyanessigsäure bei 4-stdg. Erhitzen mit 12 g Eg. u. 8 g HBr (D. 1,49) auf $140-180^\circ$, strohgelbe Nadeln aus h. W., F. 206° (Aufschäumen). — Bei allmählichem Zusatz von 225 ccm H_2O_2 (20 Vol.) zu einer h. durch NaOH alkal. gehaltenen Lsg. von 25 g Campherylidencyanessigester in 150 ccm A. entsteht der *Amidester* $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_8\text{N}$, Prismen aus A., F. 209° (Gasentw.), l. in sd. W., in Chlf. opt.-inakt., aus dessen Mutterlauge beim Ansäuern die *Amidsäure* $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{O}_7\text{N} = \text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{O}_8\text{N} + \text{H}_2\text{O}$, sechsseitige Tafeln aus W., F. 138° (Gasentw.), erstarrt wieder und schm. dann bei ca. 203° , $[\alpha]_D = +12,6^\circ$ (0,2536 g in 25 ccm alkoh. Lsg.). — Der Amidester liefert bei 16-stdg. Erhitzen mit 20%ig. wss. NaOH die *zweibasische Säure* $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_7$, farblose Prismen aus W., F. 231° (Aufschäumen), $[\alpha]_D = -24,6^\circ$ (0,2536 g in 25 ccm alkoh. Lsg.). — Die letzteren Verb. sind vielleicht Derivate des Camphersäureanhydrids.

Phenylcyanmethylencampher, $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{ON} = \text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O} : \text{C}(\text{CN}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, aus 15 g Phenylacetonitril, 3 g Na in 100 ccm A. und 20 g Campherchinon, schwefelgelbe Prismen aus A., F. 167° , $[\alpha]_D = +246^\circ$ (0,2608 g in 25 ccm Lsg. in Chlf.); enthält kein ersetzbares H; liefert beim Kochen mit alkoh. NaOH das *Amid* $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}$, Tafeln aus verd. A., F. 97° , F. 158° (nach dem Aufbewahren im Exsiccator, ll. in Chlf., A., Bzl., wl. in PAe., $[\alpha]_D = +281,1^\circ$ (0,2609 g in 25 ccm Lsg. in Chlf.), gegen konz. H_2SO_4 beständig. — *Verb.* $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_3$, aus 5 g Phenylcyanmethylencampher bei 6-stdg. Stehen in 25 g H_2SO_4 u. Erhitzen der auf Eis gegossenen Lsg., Prismen aus A., F. 204° . — *Camphorylidenphenylessigsäure*, $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_5 = \text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O} : \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2\text{H}$, aus 1 g Amid, in 10 ccm konz. H_2SO_4 und 10 ccm W., und 0,5 g NaNO_2 in W.; strohgelbe Nadeln aus verd. A., F. 186° , ll. in Bzl., Essigester, Eg., unl. in sd. PAe., $[\alpha]_D = +233,3^\circ$ (0,2518 g in 25 ccm Lsg. in Chlf.). — *Verb.* $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{N}$, aus 2,65 g Phenylcyanmethylencampher in 30 ccm h. A. u. 30 ccm H_2O (20 Vol.) in Ggw. von 4 ccm 20%ig. NaOH; man gießt auf Eis und säuert an; rhombische Prismen mit $1\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$ aus verd. A., F. 153° , ll. in Aceton, Chlf., l. in Bzl., Methylalkohol, unl. in sd. PAe.; aus der roten Lsg. in H_2SO_4 fällt W. *Verb.* $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}$, hellgelbe Prismen aus verd. A., F. 161° , ll. in organischen Fl. außer

PAe., II. in w. Alkali. (Journ. Chem. Soc. London 101. 1327—40. Juli. London. South Kensington. Royal College of Science.) FRANZ.

Hans Wolff, *Spezifische Gewichte und Refraktionen von Terpeninöl bei verschiedenen Temperaturen*. Vf. hat als mittleren Ausdehnungskoeffizienten für Terpeninöle ermittelt: 0,00100 für 1°. Die Korrektur bei der Best. der Refraktion beträgt 0,00037 für 1°. (Farbenzeitung 17. 2692. 14/9. Berlin. Lab. HERZFELD.) ALEFELD.

Hugo Kauffmann und Felix Kieser, *Zur Kenntnis der Triphenylcarbinole*. IV. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 781; C. 1912. I. 1461.) Zum Studium der *Halochromie* der Triphenylcarbinole haben Vf. das 2,4,2',4'-Tetramethoxytriphenylcarbinol u. das 2,4,2',4',2'',4''-Hexamethoxytriphenylcarbinol dargestellt. Beide Körper sind eminent basisch, viel basischer als das 2,4-Dimethoxytriphenylcarbinol. Dieses verbraucht bis zum Verschwinden der Halochromie 56,5 ccm A. pro Millimol, während bei den neuen Carbinolen 1200 ccm noch nicht ausreichen. Beim Hexamethoxytriphenylcarbinol lassen sich viele Liter A. oder W. hinzufügen, ohne daß die Farbe verschwindet. Diese Substanz steht, obwohl sie keine Aminogruppen enthält, zweifellos dem Fuchsin sehr nahe. Wolle färbt sich in essigsäurem Bade stumpf rot, in schwefelsäurem intensiv bläulich rot. — Als Ausgangsmaterial diente 4-Jodresorcindimethyläther, $C_6H_3(OCH_3)_2J$; aus Resorcindimethyläther, Jod und HgO in A.; Kp.₁₄ 163°; Krystalle aus Lg.; F. 40°; Ausbeute bis 78% der Theorie. Die 4-Stellung des Jods wurde durch verschiedene Synthesen erwiesen. Der Körper reagiert leicht mit aktiviertem Mg und liefert dann durch CO₂ den Dimethyläther der β -Resorcylsäure (F. 108°); beim Zugeben von Benzophenon zur Mg-Verb. resultiert 2,4-Dimethoxytriphenylcarbinol.

2,4,2',4'-Tetramethoxytriphenylcarbinol, $(OH)C(C_6H_5)[C_6H_3(OCH_3)_2]_2$; man bringt Jodresorcindimethyläther in Ä. mit aktiviertem Mg zur Rk., gibt 2,4-Dimethoxybenzophenon in Ä. hinzu und zers. mit W. und verd. Essigsäure; Krystalle aus wenig Bzl. durch Lg.; F. 134,5°; swl. in Lg., leichter in A., sl. in Bzl. Wird durch Mineralsäuren und Essigsäure bläulich rot, welche Farbe durch Alkalien verschwindet. Wolle wird in schwach schwefelsäurem Bade schwach rot angefärbt. — 2,4,2',4'-Tetramethoxytriphenylmethan, $C_{23}H_{24}O_4$, aus dem Carbinol durch sd. Eg. und Zinkstaub, weiße Nadeln aus A.; F. 122°; wl. in A. Löst sich in H₂SO₄ orangerot; diese Halochromie verschwindet durch Zugabe von W. sofort. — 2,4,2',4',2'',4''-Hexamethoxytriphenylcarbinol, $(OH)C[C_6H_3(OCH_3)_2]_3$; man gibt zu der aus Jodresorcindimethyläther u. aktiviertem Mg in Ä. gewonnenen Lsg. Dimethyläther des β -Resorcylsäureesters, kocht kurze Zeit u. zers. mit W. u. verd. Essigsäure; weiße Krystalle aus A.; F. 149°; swl. in Ä. u. Lg.; zwl. in A.; viel leichter in Chlf., Bzl. Löst sich in verd. SS. mit tief carmoisinroter Farbe, die durch Alkalien wieder verschwindet. Die stark verd. H₂SO₄-Lsg. hat die gleiche Farbe wie eine verd. KMnO₄-Lsg. — 2,4,2',4',2'',4''-Hexamethoxytriphenylmethan, $C_{25}H_{26}O_6$, durch Kochen des Carbinols mit Zn und Essigsäure; Krystalle aus A., F. 145°; zwl. in A. Löst sich in konz. H₂SO₄ mit kirschroter Farbe, die auf Zusatz von wenig W. wieder verschwindet. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2333—37. 28/9. [17/7.] Stuttgart. Techn. Hochschule.) JOST.

Dan Radulescu, *Über die Spirane*. VI. *Einige Eigenschaften des Spirankohlenstoffatoms*. (Vgl. LEUCHS, RADULESCU, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 189; C. 1912. I. 1017 u. früher.) Die theoretischen Ausführungen des Vfs. betreffen hauptsächlich den Einfluß des Spirankohlenstoffatoms auf die Festigkeits- und Bildungsverhältnisse der durch dasselbe verbundenen 2 Ringe und auf die Reaktionsfähigkeit einzelner Ringglieder. — Die Schwächung der Valenzen in tertiären u. noch

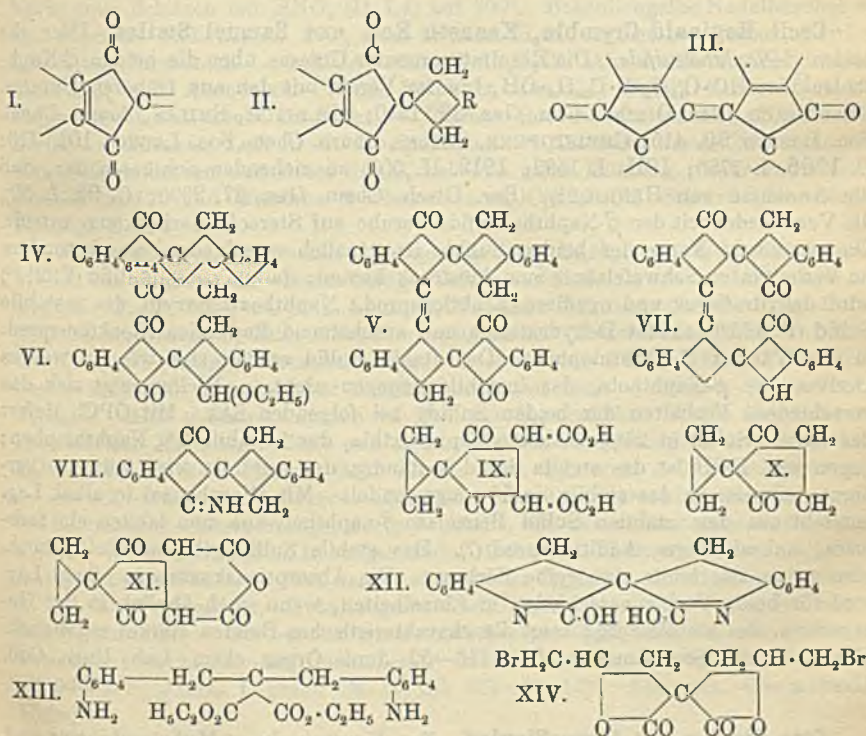
mehr in quaternären Systemen bringt es mit sich, daß bei Zerstörung einer ein quaternäres Glied enthaltenden geschlossenen Kette durch Hitze oder Additionsrkk. immer dieses Glied zuerst eliminiert wird. Enthält ein quaternäres System eine Doppelbindung, so erscheint die Reaktionsfähigkeit des letzteren beträchtlich gesteigert. — Soweit es sich um das quaternäre System des Spirankohlenstoffs handelt, existiert keine sterische Hinderung, deren Einfluß die Schließung der Spiranringe erschweren oder verhindern könnte; im Gegenteil erscheinen die Spirane mit 5- u. 6-atomigen Ringen gegenüber den entsprechenden Gebilden mit offenen Ketten als die stabileren und begünstigten Formen, so daß in solchen Fällen bei präformiertem, quaternärem System eine ausgesprochene Wendung zur Schließung von Spiranringen besteht. Noch deutlicher zeigt sich dies in Spiranbildungsweisen, bei denen das quaternäre System des Zentralkohlenstoffs nicht vorgebildet ist. — Die Beweglichkeit der Radikale in quaternären und tertiären Systemen wird nicht durch sterische Hinderung verursacht. — Zu Unterr. über das Verhalten des Spirankohlenstoffs in gespannten Ringen dienten hauptsächlich die Cyclopropan-cyclopentan-2,5-dion-1,1-spiran-3,4-dicarbonensäure und deren Derivate. Die bis jetzt erhaltenen Resultate zeigen, daß die Stabilität des Trimethylenringes durch den Spirankohlenstoff nicht wesentlich verringert wird.

Die chromophoren Eigenschaften der daran sitzenden Ringe werden durch das quaternäre System des Spirankohlenstoffs in eigentümlicher Weise beeinflußt, indem die 2 im andern Ring festgelegten Spiranbindungen auf die chromophoren Eigenschaften des 1. Ringes wie eine Doppelbindung wirken. Die Gruppierung II. ist ein stärkerer Chromophor als die in den Carbindogeniden der Indan-1,3-dione vorliegende Gruppierung I. Die den Komplex III. enthaltenden Anhydroderivate vom Typus V. geben gelbe Lsgg., die sich mit Alkalien in sehr empfindlicher Rk. blau färben. Die Färbung ist eine Additionsrk. des Carbonyls und findet nur bei Ggw. überschüssiger, starker Basen statt; Hydrazin und Anilin bringen sie nicht hervor. Konz. wss. NH_3 gibt blaue Lsgg. die sich beim Verdünnen oder Eindampfen rot färben unter Hinterlassung des unveränderten Ausgangsprod. Ganz ähnlich verhält sich die *Carminsäure*; ihre, weinrote Lsg. in überschüss. NH_3 nimmt mit sehr konz., starken Alkalien die für die Gruppe III. charakteristische, indigoblaue Färbung an, die indes bald verschwindet. Das Absorptionsspektrum der Lösung. (Abbildung im Original) ist fast identisch mit dem der Verb. V. u. VII.

Experimenteller Teil. Bei der Einw. von o-Xylylenbromid auf Indan-1,3-dion bei Ggw. von Natriumäthylat entsteht der von FECHT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3883; C. 1907. II. 1493) als *Indan-1,3-dionindan-(2,2)-spiran* = IV. beschriebene goldgelbe Körper vom F. 150—151° (unkorr.), der indes noch nicht rein ist. Durch wiederholtes Lösen in 15 Tln. Bzl. u. fällen mit 40 Tln. PAe. läßt sich daraus das *Anhydrobis-1,3-diketonindanindan-(2,2)-spiran*, $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{O}_3$ = V., abscheiden; blaß kanariengelbe Flocken, u. Mk. krystallinisch, F. 256—257°. Gibt mit Phenylhydrazin in sd. A. das braunrote Phenylhydrazon des FECHTSchen Spirans. Die sehr verd. alkoh. Lsg. gibt mit einem Tropfen konz. KOH eine intensiv indigoblaue Färbung, die von der mit Verb. VII. entstehenden nicht zu unterscheiden ist, dasselbe Absorptionsspektrum liefert, aber nach kurzer Zeit wieder verschwindet. — Das vom Anhydroderivat befreite, reine *Indan-1,3-dionindan-(2,2)-spiran*, $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_2$ = IV., bildet goldgelbe, derbe, flächenreiche Prismen (aus Bzl.), F. 149° (unkorr.); gibt mit konz. H_2SO_4 eine violette Färbung. Die gelbe Lsg. in A. verändert sich nicht bei Zusatz von Alkali, während das rohe, FECHTSche Spiran bei dieser Rk. eine braunviolette Färbung gibt. Kocht man die Lsg. des Spirans IV. in absol. A. einige Zeit, so färbt sie sich bei Zusatz von Alkali infolge eingetretener B. von Anhydroderivat violettbraun.

Nach Abscheidung des Anhydroderivats u. des Spirans IV. enthält die Mutter-

lauge der äth. Lsg. noch *Indan-1,3-dion-1-äthoxy-(2,2)-spiran*, $C_{19}H_{16}O_3$ = VI., das seine B. wohl einem etwas höheren Bromgehalt des zur Synthese von IV. verwendeten Xylylenbromids verdankt; gelbe Prismen (aus A.), F. 199–200°; färbt sich nicht mit Alkalien, gibt mit konz. H_2SO_4 Rotfärbung. — *1-Imino-3-indanon-indan-(2,2)-spiran*, $C_{17}H_{14}ON$ = VIII., aus Indan-1,3-dionindan-(2,2)-spiran mit überschüss. alkoh. NH_3 im Rohr bei 110° (6 Stdn.) in fast quantitativer Ausbeute; ziegelrote Flocken, u. Mk. krystallinisch, l. in A., Aceton, Ä. mit gelber Farbe, unl. in W.; die rotgelbe Lsg. in SS. entfärbt sich beim Kochen unter Abscheidung eines gelben Gemisches. — Um von der aus Cyclopropan- α,α -dicarbonsäureester mit Bernsteinsäureester und Natriumamid entstehenden *Cyclopropencyclopentandion-3,4-dicarbonsäure* (IX.) durch Abspaltung von $2CO_2$ zu der Verb. X. zu gelangen, wurde die S. über ihren F. erhitzt. Sie wird bei 180–200° unter allmählicher Abspaltung von W. wieder fest und krystallinisch und besteht dann zur Hauptsache aus dem Anhydrid XI., das durch geringe Mengen eines Kondensationsprod. blau gefärbt erscheint. Rein erhält man das *Anhydrid*, $C_9H_6O_5$ = XI., durch Erhitzen der Säure IX. mit Essigsäureanhydrid; weiße Nadelchen (aus h. Essigsäureanhydrid), im Dunkeln und in trockener Luft haltbar, färbt sich am Licht rasch gelb. Gibt mit sd. W. die Säure IX., die demnach die *Cis*-Form hat. Die merkwürdige Haftfestigkeit der Carboxyle in der β -Ketosäure IX. ist dadurch zu erklären, daß die Anhydrierung schneller als die Kohlensäureabspaltung verläuft.



Bisdihydroochinolin-3,3'-spiran (*Bisdihydrocarbostyrylspiran*), $C_{17}H_{14}O_2N_2$ = XII., entsteht aus Di-o-nitrobenzylmalonsäureester mit überschüssigem granuliertem Zn und ca. 5 Mol. konz. HCl in h. Ä.; weiße, mkr. Krystalle, F. über 360° unter

teilweiser Zers., sublimiert bei noch höherer Temp. unter beträchtlichen Verlusten in farblosen, glänzenden Schuppen. Wl. in sd. Eg., unl. in den gebräuchlichen organ. Mitteln, l. in konz. H_2SO_4 ; unl. in h. wss. Alkalien, ll. in überschüss. alkoh. KOH, daraus durch W. unverändert fällbar. Nach SCHOTTEN-BAUMANN entsteht ein schwach rotes, swl. Benzoylderivat. Verb. XII. geht in Eg. beim Einleiten von HBr in beträchtlichen Mengen in Lag., wahrscheinlich unter Ringspaltung und B. eines labilen Aminhydrobromids, das beim Fällen mit W. und Kochen mit A. wieder in das ursprüngliche Spiran übergeht. — Die bei der Reduktion des Di-nitrobenzylmalonsäureesters verbleibenden Mutterlaugen scheiden mit überschüss. NH_3 das primäre Reaktionsprod., den Aminoester XIII. aus; rötlich, ll. in organ. Mitteln und SS., leicht oxydabel; spaltet unter Ringschließung allmählich A. ab, geht auch beim Erhitzen auf 150° oder mit SS. in das Spiran XII. über. — Bei der Nitrierung des Dibenzylmalonesters entsteht neben wenig o,p-Dinitroverb. als Hauptprod. das p,p-Dinitroderivat. Man löst den Ester in 5 Vol. Eg., kühlt mit Eis und gibt allmählich 1 Vol. rauchende HNO_3 zu. — *Di-p-nitrobenzylmalonsäureester*, weiße, flache Nadelchen (aus h. Eg.), F. 171° , swl. in A., Ä. etc. — Das *Dibromderivat des Doppellactons der Diallylmalonsäure* vermochte Vf. mit A. H. PULYAN in den 3 theoretisch möglichen stereoisomeren Formen (vgl. Bulet. Societ. de Ştiinţe din Bucareşti 20. 281; C. 1911. II. 1535) zu erhalten; F. 151—152, 135 bis 137 und $45-53^\circ$ (letzteres noch sehr unrein). (Bulet. Societ. de Ştiinţe din Bucareşti 21. 32—58. Jan.—April. [21/1.]) HÖHN.

Cecil Reginald Crymble, Kenneth Ross und Samuel Smiles, *Über die beiden β -Naphtholsulfide*. Die Resultate erneuter Unterss. über die beiden β -Naphtholsulfide, $HO \cdot C_{10}H_7 \cdot S \cdot C_{10}H_7 \cdot OH$, tun im Verein mit den früheren Unterss. (MAUTHNER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 1340; HILDITCH, SMILES, Journ. Chem. Soc. London 99. 415; CHRISTOPHER, SMILES, Journ. Chem. Soc. London 101. 710; C. 1906. I. 1786; 1911. I. 1593; 1912. II. 507) zu ziehenden Schlüssen dar, daß die Annahme von HENRIQUES (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 2999; C. 95. I. 52), die Verschiedenheit der β -Naphtholsulfide beruhe auf Stereoisomerie, kaum zutrifft. Die chemische Natur der beiden Sulfide ist gänzlich verschieden, was besonders im Verhalten zu Schwefelsäure zum Ausdruck kommt: das stabile (α)-Sulfid (F. 211°) wird dehydratisiert und oxydiert (Reaktionsprod.: Naphthoxthinoxid), das instabile Sulfid (F. 153°) erleidet Dehydratation und anscheinend Reduktion (Reaktionsprod. in der Wärme: Naphththiophen). Das stabile Sulfid verhält sich wie ein wahres Derivat des β -Naphthols, das instabile dagegen nicht. — Weiter zeigt sich das verschiedene Verhalten der beiden Sulfide bei folgenden Rkk. Mit $OPCl_3$ liefert das stabile Sulfid in 20% Ausbeute Naphthoxthin, das instabile 2% Naphthiophen; gegen wss. KOH ist das stabile Sulfid beständig, das instabile wird teilweise verharzt, teilweise in das stabile Sulfid umgewandelt. Mit Diazobenzol in alkal. Lag. entsteht aus dem stabilen Sulfid Benzolazo- β -naphthol, aus dem labilen ein farbloses, unbeständiges Additionsprod. (?). Das stabile Sulfid gibt mit $FeCl_3$ in A. eine grüne, das labile eine gelbe Färbung. Die Absorptionskurven in alkoh. Lag. sind für beide Verb. verschieden in Einzelheiten, wenn auch ähnlich in der Gesamtform, das stabile Sulfid zeigt die charakteristischen Banden stärker entwickelt. (Journ. Chem. Soc. London 101. 1146—52. Juni. Organ.-chem. Lab. Univ. Coll. London.) BLOCH.

Otto Fischer und Hugo Ziegler, *Zur Kenntnis des α -Methylanthracens und einiger Anthracenderivate*. (Forts. von Journ. f. prakt. Ch. [2] 83. 201; C. 1911. I. 1135.) Infolge der großen Polymerisationsfähigkeit des α -Methylanthracens haben die Vf. verschiedene Anthracenderivate auf ihr Verhalten im Sonnenlicht unter-

sucht. Es zeigte sich, daß nur solche Anthracenderivate, die noch die intakte Mesobindung enthalten, des Übergangs in Paraderivate fähig sind.

Experimentelles. *Dihydro- α -methylanthracen*, $C_{15}H_{14}$. Aus α -Methylanthracen in Amylalkohol und Natrium. Farblose Nadeln, sl. in allen Lösungsmitteln außer W., F. 30°, Kp.₇₄₀ 314—315°. Pikrat des *1,4-Chlormethylanthracens*. Dunkelrote Nadeln aus Bzl., F. 118°. Zerfällt mit W. schnell in seine Komponenten. — *Dihydro-1,4-chlormethylanthracen*, $C_{15}H_{13}Cl$. Aus 1,4-Chlormethylanthracen in sd. Eg. beim Einleiten von Jodwasserstoffgas. Weiße Nadeln aus Eg. oder Methylalkohol, F. 47—48°, ll. in A., Eg., Ä. Die Lagg. fluorescieren blau. Konz. H_2SO_4 löst rötlichgelb, beim Erwärmen olivgrün. — *1,4-Chlormethylanthranol*, $C_{15}H_{13}OCl$. Aus 1,4-Chlormethylanthrachinon in sd. Eg. beim Einleiten von HJ. Hellgelbe Nadeln aus Eg., F. 145—146°, ll. in Bzl., wl. in sd. A. und Eg. Konz. H_2SO_4 löst orangefarbig, beim Erhitzen olivgrün, l. in h. verd. KOH. — *1,4-Chlormethylbibromanthracen*, $C_{15}H_{11}ClBr_2$. Aus 1,4-Chlormethylanthracen und Brom in CS_2 . Grünliche Prismen aus Toluol. Zers. sich bei ca. 139° unter Bromabspaltung, zll. in Eg. und Bzl., swl. in A. — *Mononitro-1,4-oxymethylanthrachinon*, $C_{15}H_9O_2N$. Aus 1,4-Methoxymethylanthrachinon und HNO_3 (D. 1,4) in der Wärme. Orangefarbige Prismen aus Eg., F. 182°. Rotviolett l. in Alkalien. Orange gelb l. in konz. H_2SO_4 . — *Mononitro- α -methylanthrachinon*, $C_{15}H_9O_4N$. Aus α -Methylanthrachinon u. HNO_3 (D. 1,48) in der Kälte. Hellgelbe Nadeln aus Eg., F. 252°, wl. in A., zll. in Eg. Gelb l. in konz. H_2SO_4 . — *Mononitro-1-anthrachinoncarbonsäure*, $C_{15}H_7O_6N$. Aus vorstehender Verb. beim Erhitzen mit HNO_3 (D. 1,4) auf 200°. Bräunlichgelbe Nadelbüschel aus Eg. Zersetzt sich bei ca. 270°, l. in h. konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe. Rot l. in Alkali und Ammoniak. — *α -Chloranthracen*, $C_{14}H_9Cl$. Aus 1-Chloranthrachinon mit Zinkstaub und Ammoniak. Weiße Blättchen aus Eg., F. 79°, ll. in A. und Ä. Polymerisiert sich leicht am Licht. — Pikrat. Rote Nadeln aus Bzl., F. 101—102°. Zerfällt an feuchter Luft in die Komponenten. — *Dibromid des α -Chloranthracens*. Aus Chloranthracen und Brom in CS_2 bei sehr guter Kühlung. Sehr unbeständig. Zerfällt in HBr und *Mesobrom- α -chloranthracen*, $C_{14}H_8BrCl$. Schwefelgelbe Nadeln aus Eg., F. 143—144°.

Para- α -methylanthracen (Di- α -methylanthracen), $C_{15}H_{12}$. Aus α -Methylanthracen in Bzl. am Sonnenlicht. Benzolhaltige Tafeln aus Bzl., die an der Luft rasch verwittern. F. ca. 246°; wl. in k. konz. H_2SO_4 , beim Erhitzen wird die Lsg. dunkelgelb bis schwarzgrün, beim Abkühlen gelbgrün mit blauer Fluorescenz, swl. in A. und Bzl. Die Lagg. fluorescieren blau. Liefert kein Pikrat. Geht beim Destillieren wieder in gewöhnliches α -Methylanthracen über. — *Para- α -chloranthracen*, $C_{14}H_9Cl$. Aus α -Chloranthracen in Bzl. am Sonnenlicht. Weiße Krystalle von rhombischem Habitus, F. 235°, swl. in A. und Bzl. Schmutzviolett l. in h. konz. H_2SO_4 . Liefert kein Pikrat. Geht bei der Dest. wieder in α -Chloranthracen über. — *Para-1,4-chlormethylanthracen*, $C_{15}H_{11}Cl$. Aus 1,4-Chlormethylanthracen in Bzl. am Sonnenlicht. Benzolhaltige, derbe Krystalle, die an der Luft schnell verwittern. F. 231°; wl. in den meisten Lösungsmitteln. Geht beim Erhitzen wieder in 1,4-Chlormethylanthracen über. — *Paramesobromanthracen*, $C_{14}H_8Br$. Aus Mesobromanthracen in Bzl. am Sonnenlicht. Grünlichgelbe Nadelbüschel, F. 247°, wl. in den meisten Lösungsmitteln. — *Para- α -chlormesobromanthracen*, $C_{14}H_8ClBr$. Aus α -Chlormesobromanthracen in Bzl. am Sonnenlicht. Weiße Prismen, zll. in sd. Bzl., swl. in A., F. 220°. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 86. 289—97. 10/8. Erlangen. Chem. Inst. d. Univ.)

POSNER.

Otto Fischer und Hugo Ziegler, *Über Oxoniumsalze einiger Oxyanthrachinonäther*. Im Anschluß an die früheren Unterss. über die B. von Oxoniumsalzen aus Chrysophansäure, Frangulaemodin und anderen Oxyanthrachinonäthern (O. FISCHER,

reaktion; reagiert nicht mit Dimethylaminobenzaldehyd. — *Na-Salz*. Gelbe Nadeln aus 70%ig. A. — Nach diesen Verss. enthält das Bilirubin einen Komplex, der einer gelinden Oxydation widersteht. Wegen der Ähnlichkeit der Bilinsäure und der Hämopyrrolidinsäure kann man annehmen, daß das gleiche auch für das Hämin und seine nächsten Derivate zutrifft. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2393 bis 2395. 28/9. [20/7.] München. Lab. d. Akad. d. Wissensch.) SCHMIDT.

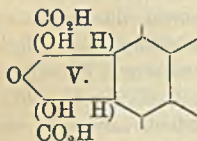
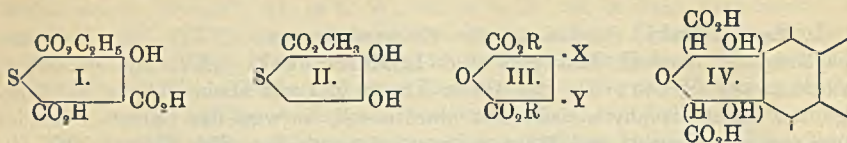
L. Marchlewski, *Studien in der Chlorophyllgruppe. XVI. Über Anhydro- β -phyllotaonin*. Von H. Malarski und L. Marchlewski. (XV. vgl. JACOBSON, MARCHLEWSKI, S. 514.) Da das Prefix Allo in Zukunft allein für die Abkömmlinge des Allochlorophylls reserviert werden soll, so wird das Lactam, welches früher von KOZNIIEWSKI und MARSCHLEWSKI (LIEBIGS Ann. 355. 216; C. 1907. II. 1418) als *Allophyllotaonin* bezeichnet wurde, *Anhydro- β -phyllotaonin*, das zugehörige Hydrat *β -Phyllotaonin* genannt. — Es wird die Darst. des Anhydro- β -phyllotaonins aus Alkachlorophyll aus Brennesselblättern mit KOH, sowie aus Brennesselchlorophyllan beschrieben. — Die Anhydroverb. hat die Zus. C 69,75, H 6,17, N 9,17, was auf eine Formel $C_{30}H_{30}O_6N_4$ hindeutet; sie könnte jedoch auch mit einer der Chlorophyllansäuren isomer sein und die Zus. $C_{34}H_{34}O_5N_4$ haben. Sie bildet eine metallglänzende, stahlblaue, krystallinische M., wird bei 110° gewichtskonstant; ist ll. in Chlf. mit bräunlichroter, wl. in k. A. mit brauner Farbe, zwl. in Ä. und Eg., wird der äth. Lsg. durch stärkere als 15%ige S. entzogen, zeigt aber stark sauren Charakter. Längere Einw. von k. konz. NaOH führt es unter Sprengung des Lactamringes in das Hydrat über. Das Hydrat ist viel stärker basisch und wird der äth. Lsg. schon durch 4%ig. HCl entzogen. Bei 200° geht es durch den Einfluß von 10%ig. alkoh. KOH-Lsg. unter Abspaltung von CO_2 , vielleicht auch unter Verschiebungen im Molekül in *α -Phylloporphyrin* über. Die Spektren von Anhydroverb. und Hydrat sind gänzlich verschieden. Die eisessigsäure Lsg. der Anhydroverb. reagiert leicht mit Zinkacetat unter B. von *α -Zinkprophyllotaonin*; das komplex gebundene Zn verhindert die Abspaltung des Ringes mit 10%ig. NaOH nicht. — Schließlich besprechen die Vff. eine Bemerkung von PILOTY (LIEBIGS Ann. 388. 329; C. 1912. I. 1776) über die Heranziehung von Lactamgruppierungen in der Chlorophyllechemie. (Biochem. Ztschr. 42. 219—34. 2/7. [16/5.] Krakau.) BLOCH.

L. Marchlewski, *Studien in der Chlorophyllgruppe. XVII. Die spektralen Eigenschaften der beiden Chlorophyllane*. (XVI. vgl. vorstehendes Referat.) Es werden die früheren Angaben bezüglich der Spektren von *Neo-* und *Allochlorophyllan* ergänzt, bezw. neue Bestst. ausgeführt und mit den Spektren der entsprechenden Verbb. von TSWETT u. WILLSTATTER verglichen. (Biochem. Ztschr. 43. 234—39. 31/7. [23/6.]) BLOCH.

O. Hinsberg, *Über Thiophen- und Furanerivate*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 902; C. 1910. I. 1695.) Auch auf *Glyoxal* u. *Oxomalonsäureester* wirkt *Thioglykolsäureester* in Ggw. von Natriumäthylat. Als faßbares Prod. entsteht im ersten Falle 2,5-Thiophendicarbonsäure, im zweiten der *Monoäthylester einer 3-Oxythiophen-2,4,5-tricarbonsäure* (I). Der früher beschriebene Dioxothiophendicarbonsäuremethylester wird durch wenig Alkali halbseitig verseift; zugleich wird CO_2 abgespalten, u. es entsteht 3,4-Dioxothiophenmonocarbonsäuremethylester (II). (Die Konstitution ist so angenommen, weil nach früheren Beobachtungen die Carboxylgruppe, welche zwischen dem S-Atom u. der OH-Gruppe steht, besonders schwierig verseift wird.) Dieser Monoester wird mit mehr Alkali zwar weiter verseift, aber 3,4-Dioxothiophen konnte nicht isoliert werden, offenbar weil es durch Alkali rasch verändert wird. — Verwendet man an Stelle von Thiodiglykolsäureester *Diglykolsäureester*, so er-

hält man aus α -Dicarbonylverb. *Derivate des Furans* (III.). Bei Anwendung von *Phenanthrenchinon* entsteht nicht die zu erwartende Phenanthrofurandicarbonsäure, sondern ein Dihydrat dieser S. (IV. oder V.). Die Wechselwrkg. von Diglykolsäuremethylester u. *Oxalsäureester* führt zum 3,4-Dioxyfurandicarbonsäuredimethylester (III.).

3-Oxythiophen-2,4,5-tricarbonsäuremonoäthylester (I.); aus Thiodiglykolsäureäthyl-



ester, Oxomalonester u. Na-Äthylat; der in Chlf. zurückbleibende gelbliche Diester wird mit 10%ig. NaOH verseift u. liefert das Na-Salz des Monoesters, $\text{Na} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7\text{S} + \text{H}_2\text{O}$; Nadeln; mäßig l. in W.; färben sich bei ca. 260° unter Zers. schwarz; gibt mit verd. H_2SO_4 die freie *Estersäure*; Nadeln (aus W.); F. 188° ; gibt mit FeCl_3 kirschrote Färbung. —

3,4-Dioxythiophencarbonsäuremethylester, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4\text{S}$ (II.); aus 3,4-Dioxythiophendicarbonsäuredimethylester und alkoh. NaOH; aromatisch riechende, körnige Krystalle (aus wenig W.); F. 108° (?); ll. in A. und Chlf.; die alkoh. Lsg. wird durch FeCl_3 blau gefärbt. — Der entsprechende *Äthylester* (F. $76-78^\circ$) hat ähnliche Eigenschaften. — 3,4-Dioxyfuran-2,5-dicarbonsäuremethylester, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7$ (vgl. III.); aus Diglykolsäuremethylester, Oxalsäurediäthylester und Na-Methylat; Nadeln (aus verd. A.); F. 220° ; wl. in W. und Chlf; färbt sich in wss. Lsg. mit FeCl_3 blau, auf nachfolgenden Zusatz von Soda rotgelb. — 3,4-Diphenylfuran-2-carbonsäure, $\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_3$; aus *Benzil* in Methylalkohol und Diglykolsäuremethylester mit Na-Methylat; Nadeln (aus verd. A.); F. 231° ; zers. sich bei höherer Temp. unter Gasentw.; färbt sich bei schwachem Erwärmen mit konz. H_2SO_4 gelb und fluoresciert dann grün; dest. bei raschem Erhitzen zum Teil unzers. — *Dihydrat der Phenanthrofurandicarbonsäure*, $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_7$ (IV. oder V.); aus Diglykolsäuremethylester und Phenanthrenchinon in Benzol mit Na-Methylat; Prismen (aus A.); zers. sich bei 280° unter Dunkelfärbung; wl. in Essigsäure, kaum l. in W.; gibt beim Erwärmen mit konz. H_2SO_4 eine rotbraune Lsg. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2413—18. 28/9. [27/7.] Freiburg i/B.) BLOCH.

Clara Millicent Taylor, *Über das Drehungsvermögen der d- und l-Methyläthylphenacylthetinsalze*. Auf Veranlassung von POPE hat die Verfasserin Methyläthylphenacylthetinbromid, $(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{S}(\text{CH}_2\text{COC}_6\text{H}_5)_2\text{Br}$, mittels d- α -Bromcampher- π -sulfosäure in die optisch-aktiven Komponenten gespalten und die Drehungsgrößen mehrerer Salze möglichst genau bestimmt (vgl. POPE, NEVILLE, Journ. Chem. Soc. London 81. 1552; C. 1903. I. 22. 144). — d-Methyläthylphenacylthetin-d- α -bromcampher- β -sulfonat; Nadeln (aus A.); F. $180-181^\circ$; $[\alpha]^{20}$ in wss. Lsg. (0,1809 bis 0,2835 g gel. zu 30 ccm) für $\text{Hg}_{\text{grün}} +71,6^\circ$, für $\text{Hg}_{\text{gelb}} +61,1^\circ$, für $\text{Na}_{\text{gelb}} +59,3^\circ$; $[\text{M}] \dots = 362, 308, 300$; $[\alpha]^{20}$ in A. (0,3102 g gel. zu 30 ccm) für $\text{Hg}_{\text{grün}} 83,6^\circ$, für $\text{Hg}_{\text{gelb}} +70,8^\circ$, für $\text{Na}_{\text{gelb}} +66,2^\circ$; Rotationsdispersion in W.: $\text{Hg}_{\text{grün}}/\text{Na}_{\text{gelb}} = 1,207$; $\text{Hg}_{\text{gelb}}/\text{Na}_{\text{gelb}} = 1,030$; in A. (beträchtlich größer): $\text{Hg}_{\text{grün}}/\text{Na}_{\text{gelb}} = 1,255$; $\text{Hg}_{\text{gelb}}/\text{Na}_{\text{gelb}} = 1,059$. — l-Methyläthylphenacylthetin-d- α -bromcampher- π -sulfonat; Nadeln (aus A.); F. 196° ; $[\alpha]^{20}$ in W. (0,0777—0,3569 g gel. zu 30 ccm) $+57^\circ$, bezw. $+47,8^\circ$, bezw. $46,4^\circ$; $[\text{M}] \dots = 237,7, 241,3, 234,3$; $[\alpha]^{20}$ in A. (0,0576 g gel. zu 30 ccm) $+72,9^\circ$, bezw. $+61,2^\circ$, bezw. $+57,3^\circ$; Rotationsdispersion in W. 1,228, bezw. 1,029; in A. 1,265, bezw. 1,073. Aus den gefundenen Werten in verd. wss. Lsg. ergibt sich das molekulare Drehungsvermögen des Säureions für $\text{Hg}_{\text{grün}}$ zu

324,6°, Hg_{gelb} zu 274,8°, für Na_{gelb} zu 266,9°, für das basische Ion zu 36,9°, bezw. 33,5°, bezw. 32,6°. Rotationsdispersion für das Säureion 1,216, bezw. 1,029°; für das basische Ion 1,133, bezw. 1,027°. Die Werte für die Drehung der aktiven S. differieren also beträchtlich gegen die aus den Ammoniumsalzen von POPE und READ abgeleiteten. — *d- u. l-Methyläthylphenacylthetinpikrat*; strohgelbe Prismen; F. 123—129°; $[\alpha]^{20}$ in W. (0,1438—0,2846 g gel. zu 30 ccm) für Hg_{grün} 16,0°, Hg_{gelb} 13,8°, Na_{gelb} 12,4°; $[M] \dots = +67,7, 58,3, 52,4$; Rotationsdispersionen 1,290, bezw. 1,113. — *d- u. l-Methyläthylphenacylthetinstyphnat*, C₁₇H₁₇O₉N₃S; strohgelbe Prismen (aus wss. Aceton); F. 119—120°; $[\alpha]^{20}$ in Aceton (0,1875—0,3296 g gel. zu 30 ccm) = $\pm 11,9$, bezw. 10,4, bezw. 9,5°; $[M] \dots = \pm 52,1, 45,5, 41,8$; Rotationsdispersion 1,246, bezw. 1,0886.

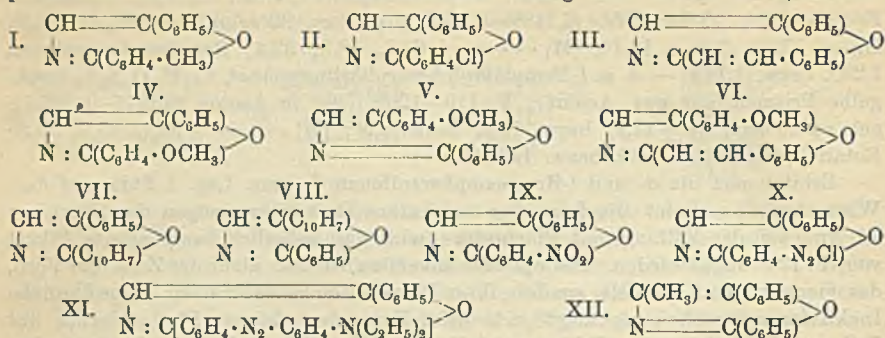
Erhitzt man die *d-* und *l-*Bromcampfersulfonate in wss. Lsg. 1 Stde. auf dem Wasserbad, so nimmt die Lsg. das molekulare Drehungsvermögen des Säureions an und bei der Fällung mit Pikrinsäure wird das äußerlich kompensierte Pikrat vom F. 123° abgeschieden. Die optische Inversion ist also nicht der Zers. der Verb. des vierwertigen Schwefels, sondern ihrer Dissoziation zuzuschreiben. Eine ähnliche Inaktivierungserscheinung zeigt sich beim Zers. der aktiven Platinchloride mit H₂S und darauffolgenden Erhitzen der Lsg. auf dem Wasserbad. — Obgleich also die Verb. mit *vierwertigem Schwefel* eine verhältnismäßig stabile Base ist, unterliegt sie leicht der Dissoziation, und die Dissoziation führt, wie bei den aktiven quaternären Ammoniumverb., auch zum Verschwinden der vom basischen Ion herrührenden optischen Aktivität. (Journ. Chem. Soc. London 101. 1124—27. Juni. Chem. Lab. Univ. Cambridge.)

BLOCH.

Joseph Lister und Robert Robinson, *Einige Derivate des Oxazols*. (Vergl. Journ. Chem. Soc. London 95. 2167; C. 1910. I. 657.) Die violette oder blaue Fluorescenz der Phenylloxazole wird durch Einführung von Methyl-, Methoxyl- und Aminogruppen verstärkt, besonders aber, wenn Phenyl durch Styryl oder Naphthyl ersetzt wird; Nitrogruppen heben die Fluorescenz auf. Die intensiv fluorescierenden Oxazole zeigen Spuren von Farbe. — *o-o-Toluoylaminoacetophenon*, C₁₆H₁₅O₂N = C₆H₅·CO·CH₂·NH·CO·C₆H₄·CH₃, aus 9 g *o*-Aminoacetophenonstannichlorid in 150 ccm W. und 12 g *o*-Toluoylchlorid beim Schütteln mit 30 g KOH in 50 ccm W., farblose Prismen aus Ä., F. 97°, ll. in Chlf., zl. in Bzl., A., wl. in k. Ä., PAe. — *o-m-Toluoylaminoacetophenon*, C₁₆H₁₅O₂N, farblose Nadeln aus Bzl., F. 118—119°. — *o-p-Toluoylaminoacetophenon*, C₁₆H₁₅O₂N, Nadeln aus Ä., F. 125°. — *5-Phenyl-2-o-tolyloxazol*, C₁₆H₁₃ON (I.), aus 4 g *o-o*-Toluoylaminoacetophenon beim Lösen in 20 ccm konz. H₂SO₄ und Eingießen der Lsg. in W. nach 5 Minuten, Nadeln aus PAe., F. 93°, ll. in organischen Fl., außer PAe.; die Lsgg. fluorescieren im Sonnenlicht leuchtend blau. Pikrat, C₁₆H₁₃ON·C₆H₅O₇N₃, gelbe Nadeln aus A., F. 170°. — *5-Phenyl-2-benzyloxazolpikrat*, gelbe Nadeln aus A., F. 160° (l. c.). — *5-Phenyl-2-m-tolyloxazol*, C₁₆H₁₃ON, Nadeln aus PAe., F. 101—102°. — *5-Phenyl-2-p-tolyloxazol*, C₁₆H₁₃ON, farblose Prismen aus PAe., F. 77°. Pikrat, goldgelbe Nadeln aus A., F. 193°. — *o-o-Chlorbenzoylaminoacetophenon*, C₁₅H₁₃O₂NCl = C₆H₅·CO·CH₂·NH·CO·C₆H₄Cl, farblose Nadeln aus Bzl., F. 113°. — *5-Phenyl-2-o-chlorphenylloxazol*, C₁₅H₁₀ONCl (II.), aus *o-o*-Chlorbenzoylaminoacetophenon beim Eingießen der Lsg. in 10 Tln. konz. H₂SO₄ in W. nach $\frac{1}{2}$ -stdg. Stehen, Nadeln aus PAe., F. 80—81°, ll. in organischen Fl. mit sehr schwach blauer Fluorescenz.

o-Cinnamoylaminoacetophenon, C₁₇H₁₅O₂N = C₆H₅·CO·CH₂·NH·CO·CH : CH·C₆H₅, aus 10 g *o*-Aminoacetophenonstannichlorid in 150 ccm w. W. und 10 g geschmolzenem Cinnamoylchlorid beim Schütteln mit 35 g KOH in W., Blättchen aus A., F. 139°, zwl. in k. Bzl., A., Ä., ll. in h. Bzl., Chlf.; wird durch konz. H₂SO₄ leicht in *5-Phenyl-2-styryloxazol*, C₁₇H₁₃ON (III.), Nadeln aus PAe., F. 106°, ll. in

organischen Fl. mit intensiv blauvioletter Fluoreszenz, verwandelt; MINOVICIS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 29. 2102) Prod. dürfte ein Gemisch verschiedener Oxazole sein. — *ω*-(β)-Phenylpropionylaminoacetophenon, $C_{17}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, aus 5 g β-Phenylpropionylechlorid und 11,5 g ω-Aminoacetophenonstannichlorid in k. W. beim Schütteln mit 30 g KOH in 50 ccm W., farblose



Tafeln aus PAe., F. 101°, sl. in organischen Fl., konnte nicht in ein Oxazol verwandelt werden. — *ω*-Anisoylaminoacetophenon, $C_{16}H_{15}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$, farblose Prismen aus Bzl., F. 141°, verwandelt sich beim Auflösen in konz. H_2SO_4 in 5-Phenyl-2-anisylloxazol, $C_{16}H_{13}O_2N$ (IV.), Nadeln aus PAe., F. 101°, sl. in Bzl., l. in A. mit deutlicher Fluoreszenz. Pikrat, $C_{16}H_{13}O_2N \cdot C_6H_3O_2N_3$, gelbe Prismen aus A., F. 191°. — *ω*-Benzoylamino-*p*-methoxyacetophenon, $C_{16}H_{15}O_3N = CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$, Nadeln aus Bzl., F. 113°, liefert mit konz. H_2SO_4 2-Phenyl-5-anisylloxazol, $C_{16}H_{13}O_2N$ (V.), weiße Warzen aus PAe., F. 83—84°, wl. in PAe., ll. in A., Bzl., Ä., sl. in Chlf. mit starker Fluoreszenz. — *ω*-Cinnamoylamino-*p*-methoxyacetophenon, $C_{18}H_{17}O_3N = CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$, aus ω-Aminoacetophenonstannichlorid in W. u. Cinnamoylchlorid in Ggw. von KOH, farblose Prismen aus Ä., F. 153—154°, liefert mit H_2SO_4 5-Anisyl-2-styryloxazol, $C_{18}H_{15}O_2N$ (VI.), Prismen aus PAe., F. 137°, l. in A., Ä. mit intensiv blauer Fluoreszenz.

ω-α-Naphthylaminoacetophenon, $C_{19}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_{10}H_7$, farblose Nadeln aus Methylalkohol, F. 133°, ll. in organischen Fl. außer Ä., PAe., liefert bei Einw. von PCl_5 , $POCl_3$, $SOCl_2$, am besten von H_2SO_4 5-Phenyl-2-α-naphthylloxazol, $C_{19}H_{13}ON$ (VII.), fluoreszierende, gelbliche Nadeln aus A., F. 108°, ll. in Bzl., Chlf., Ä., wl. in PAe., k. A. mit intensiver blauvioletter Fluoreszenz, schwache Base. Pikrat, gelbe Prismen aus A., F. 160°. — α-Naphthylisonitrosomethylketon, $C_{12}H_9O_2N = C_{10}H_7 \cdot CO \cdot CH : NOH$, aus 20 g α-Naphthylmethylketon und 20 g Isoamylnitrit in Ggw. von Natriumäthylat (2,6 g Na) in 60 ccm A. unter Kühlung; man zers. die rote Na-Verb. in W. mit Essigsäure; farblose Nadeln aus Chlf., F. 183°, ll. in organ. Fl. — α-Naphthylaminomethylketon, aus α-Naphthylisonitrosomethylketon bei der Reduktion mit $SuCl_2$ in konz. HCl; Chloroplatinat, $(C_{19}H_{11}ON)_2 \cdot H_2PtCl_6$, orange Nadeln, F. 225—229° (Zers.). — α-Naphthylbenzoylaminoethylketonstannichlorid, in einem Gemisch von 100 ccm Eg. und 25 g Benzoylchlorid suspendiert, bei 1/4-stdg. Erhitzen mit trockenem Natriumacetat (vgl. GABRIEL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1233; C. 1910. I. 2020), farblose Nadeln aus Methylalkohol, F. 150°, sl. in Bzl., Chlf., wl. in A., Ä., PAe., liefert beim Lösen in konz. H_2SO_4 2-Phenyl-5-α-naphthylloxazol, $C_{19}H_{13}ON$ (VIII.), Nadeln aus Methylalkohol, F. 116—117°, fluoresciert etwas in Lsgg.; das Hydrochlorid kristallisiert aus konz. HCl. Pikrat, gelbe Nadeln aus A., F. 142—144°.

ω-*o*-Nitrobenzoylaminoacetophenon, $C_{15}H_{12}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, farblose Nadeln aus Methylalkohol, F. 128°. — *ω*-*m*-Nitrobenzoylaminoacetophenon, $C_{15}H_{12}O_4N_2$, Nadeln aus A., F. 151°, wl. in organischen Fl. — *ω*-*p*-Nitrobenzoylaminoacetophenon, $C_{15}H_{12}O_4N_2$, aus 10 g *ω*-Aminoacetophenonstannichlorid u. 20 g *p*-Nitrobenzoylchlorid bei $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen mit einer Lsg. von 20 g Natriumacetat in 50 ccm Eg., farblose Nadeln aus A., F. 197°. — 5-Phenyl-2-*o*-nitrophenyloxazol, $C_{15}H_{10}O_3N_2$ (IX.), aus 2 g *ω*-*o*-Nitrobenzoylaminoacetophenon beim Erwärmen mit 10 ccm H_2SO_4 , gelbliche Nadeln aus Methylalkohol, F. 118°, liefert bei der Reduktion mit Sn und konz. HCl 5-Phenyl-2-*o*-aminophenyloxazol, $C_{15}H_{12}ON_2$, gelbliche Krystallkruste aus verd. Methylalkohol, F. 125°, ll. in organischen Fl. mit blauer Fluorescenz, schwache Base, die mit Isoamylnitrit u. äth. HCl das sehr beständige Diazoniumchlorid, $C_{15}H_{10}ON_3 \cdot Cl$ (X.), liefert, orange Krystalle, F. 128° (Zers.), ll. in W.; $C_{15}H_{10}ON_3 \cdot AuCl_4$, orangefarbenes Pulver, F. 163° (Explosion). — 5-Phenyl-2-*m*-nitrophenyloxazol, $C_{15}H_{10}O_3N_2$, gelbe Nadeln aus A., F. 149°. — 5-Phenyl-2-*p*-nitrophenyloxazol, $C_{15}H_{10}O_3N_2$, gelbe Blättchen aus Essigester, F. 202—204°, wl. in sd. A. — Das Prod. der Nitrierung von 2,5-Diphenyloxazol (MINOVICI, l. c.) ist diesem isomer und muß daher 5-*p*-Nitrophenyl-2-phenyloxazol sein. — 5-Phenyl-2-*p*-aminophenyloxazol, aus der Nitroverb. bei der Reduktion mit Sn u. HCl, Krystallkuchen aus Ä., F. 188—189°, fluoresciert intensiv blauviolett in seinen Lsgg., liefert beim Diazotieren in verd. HCl ein sehr beständiges Diazoniumchlorid, orangegelbe Nadeln aus W., F. 153—155°, das bei langem Kochen mit W. 5-Phenyl-2-*p*-oxyphenyloxazol, farblose Nadeln, F. 240—250°, swl., fluoresciert in alkal. Lsg. intensiv blau, liefert und in A. mit Diäthylanilin 5-Phenyloxazol-2-*p*-benzolzodäthylanilin, $C_{25}H_{24}ON_4$ (XI.), orange Blättchen aus A., F. 155°, ll. in h. A., liefert.

α-Benzoylamino-propio-phenon, $C_{14}H_{16}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$, aus 15 g Aminopropio-phenonstannichlorid (BEHR-BREGOWSKI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 1521; C. 97. II. 205) in 150 ccm W. u. 10 g Benzoylchlorid beim Schütteln mit 45 g KOH in 75 ccm W., farblose Prismen aus Ä., F. 104—105°, ll. in Bzl., Chlf., wl. in Ä., PAc., verwandelt sich leicht in 2,5-Diphenyl-4-methyloxazol, $C_{16}H_{13}ON$ (XII.), monokline Prismen aus PAc., F. 82°, ll. in vielen organischen Fl. mit Fluorescenz. — *α*-*o*-Toluoylamino-propio-phenon, $C_{17}H_{17}O_2N$, Krystalle aus Ä., F. 99—100°, u. *α*-Cinnamoylamino-propio-phenon, $C_{18}H_{17}O_2N$, Prismen aus Ä., F. 125°, sll. in Bzl., liefern fluorescierende Lsgg. mit konz. H_2SO_4 , doch scheint gleichzeitig Sulfonierung einzutreten. (Journ. Chem. Soc. London 101. 1297—1315. Juli. Manchester. Univ.) FRANZ.

A. J. J. Vandeveld und L. Bosmans, *Über die Aufnahme von Salzen durch den Kleber des Weizenmehls.* (Vgl. S. 1033.) Es wurden Verss. angestellt betreffend die Absorption von gesättigten und halbgesättigten Lsgg. von KCl, NaCl, NH_4Cl , $BaCl_2$, $SrCl_2$, $CaCl_2$, $MgCl_2$, KNO_3 , $NaNO_3$, NH_4NO_3 , $Ba(NO_3)_2$, $Sr(NO_3)_2$, $Ca(NO_3)_2$, $Mg(NO_3)_2$, K_2SO_4 , Na_2SO_4 , $(NH_4)_2SO_4$, $MgSO_4$ durch Weizenmehlkleber bei 1-, 2- und 3-wöchentlicher Einw. bei 37°. Die Berechnung der Verteilungskoeffizienten lieferte im allgemeinen annähernd denselben Wert, gleichgültig, ob man mit einer gesättigten oder mit einer halbgesättigten Lsg. gearbeitet hatte; nur bei den Sulfaten ergaben sich zwischen diesen Werten erhebliche Differenzen. (Versl. en Mededeel. d. Koninkl. Vlaamsche Academie 1912. 73—125. Sep. v. Vff.) HENLE.

Physiologische Chemie.

A. Wieler, *Die Acidität der Zellmembranen.* In ähnlicher Weise wie BAUMANN und GULLY es mit Torf und Sphagnum getan haben (Mitt. der Kgl. Bayr. XVI. 2.

Moorkulturanstalt. Heft 4. 1910; C. 1910. II. 1941), hat Vf. Pflanzenteile höherer Pflanzen mit Salzsäure geprüft u. die hierbei ausgeschiedene Säuremenge bestimmt. Es waren alle geprüften, toten oder lebendigen Pflanzenteile, sauer oder sogar sehr sauer. Auch die Extrakte der Pflanzenteile waren sauer. Dabei war aber keine elektrische Leitfähigkeit vorhanden, obgleich die Rk. mit Lackmus auftrat. Es handelt sich bei diesen sauren Stoffen nicht um SS. sondern um kolloidale Substanzen. Diese saure Rk. ist eine Eigentümlichkeit der Pflanzensubstanz überhaupt. Der saure Charakter des Waldbodens stammt aus den ihm mit der Streu zugeführten Pflanzenteilen. Er ist für die Aufschließung des Bodens von der größten Bedeutung, kann aber auch bei Mangel an Nährstoffen, besonders bei Kalkmangel schädlich wirken. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 30. 394—406. 31/8. [19/7.] Aachen. Bot. Inst. der Techn. Hochschule.)

KEMPE.

Jaromir Bulir, *Zusammensetzung der fetten Öle der Samen von Illicium verum Hook. und Illicium religiosum Sieb.* Die Samen wurden gemahlen, mit Ä. ausgezogen, aus dem Ätherrückstand durch strömenden Wasserdampf das äth. Öl entfernt, das fette Öl wieder in Ä. gel., filtriert, der Ä. abdestilliert und der Rückstand im Leuchtgasstrom bei 105° getrocknet. Es wurden erhalten fettes Öl in:

	% der Samen	% der ganzen Frucht
bei <i>Illicium verum</i>	20	2,6
bei <i>Illicium religiosum</i>	12,5	1,0.

Das fette Öl aus *Illicium verum* war hellgelb, von angenehmem Geruch, das aus *Illicium religiosum* dunkelgelb, bei grünlicher Fluorescenz; beide gehören zu den nichttrocknenden Ölen. Die Zus. der Fettsäuren beider Öle ist (‰):

	<i>Illicium verum</i>	<i>Illicium religiosum</i>
Ölsäure	45,0	60,2
Linolsäure	23,9	9,8
Palmitinsäure	23,2	22,5
Stearinsäure	2,6	2,5.

Die analytischen Kennzahlen der Öle sind:

	<i>Illicium verum</i>	<i>Illicium religiosum</i>
D. ¹⁵	0,926 40	0,929 47
VZ.	193,8	193,4
Jodzahl (nach v. HÜBL)	93,1	90,6
HEHNERSche Zahl	95,2	95,0
REICHERT-MEISSLSche Zahl	1,4	1,5.

(Ztschr. f. Unters. Nahrsgs- u. Genußmittel 24. 309—12. 1/9. [9/7.] Prag. K. K. Allgem. Unters.-Anst. f. Lebensmittel an der böhm. Univ. [Vorstand: KABRHEL.] RÜHLE.

H. Wagner und H. Oestermann, *Djavenüsse und deren Fett.* Die Nüsse stammen von der Sapotacee *Mimusops djave*, die in Kamerun weit verbreitet ist. Der Wassergehalt der Nußkerne betrug 5,08‰; mittels Ä. konnte den trockenen Kernen 65,17‰ Fett entzogen werden. Dieses ist geschmolzen hellbraun und von cocosfettartigem Geruche; die erstarrte M. ist weiß und schmelzartig und wird schnell ranzig. Der Gehalt des Fettes an Unverseifbarem ist mit 2,56‰ hoch gegenüber den gebräuchlichen Speisefetten und Ölen, er nähert sich dem gewisser anderer pflanzlichen Fette (vgl. SPRINKMEYER und DIEDRICH, S. 738). Das Unverseifbare der Djavebutter scheint kein einheitlicher Körper zu sein; ein Phytosterin scheint darin nicht vorzukommen; es stellt eine hellgelbe, feste, harzige M.

dar. Die analytischen Kernzahlen des Fettes waren: D.¹⁵ 0,9137, SZ. 13,1, VZ. 186,7, Jodzahl 56,2, Acetylzahl 12,9, REICHERT-MEISZLSche Zahl 0,8, Refraktion bei 40° 51,3; der Fettsäuren: F. 53,0°, E. nach POLENSKE 46,3°, Mol.-Gew. 287,1. — In den vom Fett befreiten, gepulverten Kernen wurden 39,72% Rohprotein gefunden. Die Rückstände zeigten bei einem Fütterungsvers. an Kaninchen keine toxischen Einww. in Übereinstimmung mit KRAUSE (Tropenpflanzer 13. 283 u. 14. 258), aber im Gegensatz zu FICKENDEY (Tropenpflanzer 14. 29), der darin einen als Saponin beschriebenen Körper mit toxischen Eigenschaften fand; diesen Befund konnten Vff. durch Fütterungsverss. an Kaninchen nicht bestätigen. (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 24. 327—34. 1/9. [27/7.] Duisburg. Staatl. Chem. Unters.-Amt f. d. Auslandsfleischschau.) RÜHLE.

M. Möbius, *Beiträge zur Blütenbiologie und zur Kenntnis der Blütenfarbstoffe*. Vff. bespricht das V. von Anthophäin und von gelben Blütenfarbstoffen. Aus den Blüten von *Acacia dealbata* wurde ein gelber Farbstoff gewonnen, der bei der spektroskopischen Unters. eine diffuse Absorption des blauen Feldes zeigte. — Der rote Farbstoff von *Calandrina umbellata* ist dadurch ausgezeichnet, daß er leicht aus den frischen Blüten in W. austritt. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 30. 365—75. 31/8. [15/7.] Frankfurt a. M.) KEMPE.

L. Golodetz und P. Unna jun.. *Über Peroxydase und Katalase innerhalb der Zelle*. Die oxydierende Wrkg. wiesen Vff. nach dem Vorgange von P. G. UNNA (Arch. f. mkr. Anatom. 78.) durch Rongalitweiß nach; dieses Reagens ist Methylenblau, das durch das in der Färberei gebräuchliche Bleichmittel Rongalit zu Leukomethylenblau reduziert ist. Als Träger der Katalase ist nur das Protoplasma, nicht der Kern anzusehen. Die Erythrocyten des Vogelblutes, die reduzierendes Stroma und oxydierende Kerne, Katalase und Peroxydase enthalten, lassen sich durch Verdauung mit Pepsinsalzsäure von Stroma und Katalase gleichzeitig und gleichmäßig befreien, wobei ein Rest verbleibt, der aus n. färbbaren Kernen besteht, die noch freien O und Peroxydase enthalten. Damit ist die Zusammengehörigkeit von Peroxydase und Kernsubstanz einerseits und von Protoplasma und Katalase andererseits bewiesen. (Berl. klin. Wchschr. 49. 1134—36. 10/6.) PROSKAUER.

Frederick Keeble und E. Frankland Armstrong, *Die Oxydasen von Cytisus Adami*. (Vgl. S. 1038) Mit Hilfe von alkoh. Benzidinlg. ließ sich nachweisen, daß die Blütenblätter von *Cytisus purpureus* eine Epidermisoxydase und eine Bündeloxydase enthalten; die gleichen Rkk. wie diese Blütenblätter geben die Blütenblätter der purpurfarbige Blüten tragenden Zweige von *Cytisus Adami*, eines Pfropfbastards mit purpurfarbigen, gelben und lederfarbenen Blüten. Die lederfarbenen Blüten von *Cytisus Adami* enthalten ebenfalls eine Epidermisoxydase, wogegen die gelben Blüten von *Cytisus laburnum* und die laburnumähnlichen Blüten der gelbe Blüten tragenden Zweige von *Cytisus Adami* keine Epidermisoxydase enthalten. Die Gefäßbündel der lederfarbenen Blütenblätter von *Cytisus Adami*, die der gelben Blütenblätter von den laburnumähnlichen Zweigen von *Cytisus Adami* und die der Blütenblätter von *Cytisus laburnum* enthalten keine Oxydase, wohl aber eine Peroxydase. Die Bündeloxydasen scheinen mit den Epidermisoxydasen bei B. des Pigments der Epidermiszellen zusammenzuwirken, und die Färbung der Blüten der genannten 3 *Cytisus*arten entspricht der Verteilung der Oxydasen. Die Pigmentierung der purpurfarbigen Blüten von *Cytisus Adami* ist gewöhnlich schwächer als die der Blüten von *Cytisus purpureus*; dies erklärt sich durch die Annahme, daß die Oxydasen die gefäßhaltigen Gewebe zu durchwandern vermögen, und die Blüten von *Cytisus purpureus* von der ganzen

Pflanze, die purpurfarbigen Blüten von *Cytisus Adami* aber nur von dem betreffenden Zweig versorgt werden können. Mikroskopische Unterss. bestätigen die genannten Befunde u. die Hypothese der Oxydasewanderung. Die Unters. spricht im übrigen für die Theorie BAURS, daß *Cytisus Adami* einen Doppelorganismus darstellt, der äußerlich *Cytisus purpureus*, innerlich aber aus Geweben von *Cytisus laburnum* aufgebaut ist. (Proc. Royal Soc. London, Serie B. 85. 460—65. 24/S. [20/6.*].) HENLE.

Pierre Girard, *Über die elektrische Ladung der roten Blutkörperchen*. Nach den Befunden des Vfs. kann man die *elektrische Ladung der roten Blutkörperchen* durch Verwendung verschiedener Suspensionsflüssigkeiten beliebig variieren, wenn man dafür sorgt, daß die verwendeten Lsgg. streng neutral bleiben. Eine maximale negative Ladung in einer isotonischen Zuckerlsg. (Saccharose, Glucose, Mannit etc.) wird vermindert in isotonischer Salzlsg., mit Lanthannitrat wird sie positiv. (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 308—10. [22/7.*]) GUGGENHEIM.

E. Friedberger, Z. Szymanowski, T. Kumagai, Odaira und A. Lurá, *Die Spezifität der Antianaphylaxie und ihre Beziehungen zur Resistenz bei einigen der Anaphylaxie ähnlichen Vergiftungen*. Werden mit 2 Antigenen gleichzeitig präparierte Tiere mit untertödlichen Dosen des einen Antigens reinjiziert, so tritt Antianaphylaxie gegenüber dem zweiten Antigen im Gegensatz zu den Angaben von BESSAU nicht ein, sondern nur eine Resistenz gegenüber geringfügigen Dosen des letzteren. Die aktive Antianaphylaxie ist also eine streng spezifische Rk. Auch bei passiv präparierten Tieren ist die Antianaphylaxie streng spezifisch. Beziehung zwischen Peptonenschutz und Antianaphylaxie besteht im Gegensatz zu den Angaben von BIEDL u. KRAUS, sowie zu BESSAU nicht in der Weise, daß man daraus auf eine Wesensgleichheit der *Peptonvergiftung* und Anaphylaxie schließen dürfte. Präparierte und dann mit dem homologen Eiweiß antianaphylaktisierte Tiere zeigen keine Antianaphylaxie gegenüber Anaphylatoxin. Tiere, die in dieser Weise antianaphylaktisiert sind, bleiben empfänglich für β -Iminazolyläthylamin, wie normale. Tiere, die mit untertödlichen Dosen von Anaphylatoxin vorbehandelt sind, sind nach 24 Stdn. gegenüber dem Anaphylatoxin aus homologem wie heterologem Eiweiß so empfänglich wie normale. Untertödliche Dosen von β -Iminazolyläthylamin verleihen keinen Schutz gegen dieselbe Substanz. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 14. 371—411. 7/9. [1/6.] Berlin. Pharmakolog. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

E. Seligmann, *Beiträge zur Anaphylaxieforschung*. Die *Anaphylaxie gegen Papain* unterscheidet sich nicht von der gewöhnlichen Eiweißanaphylaxie; es handelt sich wahrscheinlich nicht um eine Überempfindlichkeit gegen das Enzym, sondern um eine Pflanzeneiweißanaphylaxie. Eine Vermehrung des *Antitypsins* findet im Meerschweinchenserum als Folge der anaphylaktischen Vergiftung nicht statt. Tuberkulöse Infektion führt beim sensibilisierten Meerschweinchen zu einem weitgehenden Verlust der anaphylaktischen Reaktionsfähigkeit. Dieser Verlust ist nicht durch Komplementmangel bedingt, sondern durch die Abnahme der Reaktionskörper selbst. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therapie I. Tl. 14. 419 bis 425. 7/9. [4/6.] Berlin. Städt. Untersuchungsamt) PROSKAUER.

Hanna Hirschfeld und Ludwig Hirschfeld, *Über vasokonstringierende Substanzen im anaphylaktischen Shock und bei der Anaphylatoxinvergiftung*. Im anaphylaktischen Shock gestorbene Meerschweinschen enthalten Stoffe, die auf überlebende Froschgefäße konstringierend wirken. Diese Wrkg. ließ sich lediglich an

einem Teil der Fälle beobachten, und zwar sowohl im Serum wie im Plasma, an einigen Fällen nur im Plasma. Es ist möglich, daß diese Substanzen den bei den überempfindlichen Tieren stattfindenden erhöhten Eiweißzerfall oder auch intra vitam stattgefundenen intervaskuläre Gerinnungsvorgänge anzeigen, u. daß sie im Tierorganismus durch Beeinflussung des sympathischen Systems die Temperaturreaktionen der überempfindlichen Tiere mit verschulden. Die für die Vasomotoren wirksamen Stoffe sind nicht im Anaphylatoxin enthalten, sondern entstehen erst in dem durch Anaphylatoxin vergifteten Tier. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therapie I. Tl. 14. 466—84. 7/9. [10/6.] Zürich. Kinderklin. u. Hyg. Inst. der Univ.)
PROSKAUER.

M. Gramenitzky, *Über die sogenannte Regeneration des künstlichen Komplements*. Vf. hat den von v. FENYVESSY beschriebenen Vers. über die Regeneration des künstlichen Komplements (S. 619) nachgeprüft und bestätigt dessen Angabe insofern, als auch in seinen Verss. das Gemisch von Ölsäure, Natronseife u. Serumalbumin sofort nach der Erwärmung langsamer löste, als einige Stunden später. Es handelt sich aber hier nicht um einen Vorgang, der als eine Regeneration bezeichnet werden darf, da das Gemisch auch ohne jede Erwärmung bei einigem Stehen bei Zimmertemp. hämolytische Kraft annimmt. Die sog. Regeneration des Gemisches ist nur eine scheinbare, denn natürliches Komplement verliert beim Stehen, ganz entgegengesetzt zu dem FENYVESSYSchen Gemisch, progressiv seine Wirksamkeit. Auf die Regeneration des Gemisches scheint die CO_2 der Luft nicht ohne Einfluß zu sein, doch muß man wohl auch an eine Änderung des kolloidalen Zustandes des Gemisches denken. Diese Verss. rechtfertigen von neuem die von FENYVESSY angefochtene Behauptung, daß die LIEBERMANNsche Komplementhypothese lediglich auf mehr oder minder weitgehenden äußeren Analogien beruht. (Biochem. Ztschr. 43. 481—85. 31/8. [17/7.] Berlin. Bakteriolog. Abt. des RUDOLF-VIRCHOW-Krankenhauses.)
PROSKAUER.

P. Schmidt, *Über die Kolloidnatur des Komplements*. Besprechung der Eigenschaften des Komplements, auf Grund deren Vf. zu dem Schluß kommt, daß die Aufspaltung des Komplements in ein Globulinmittelstück und Albuminendstück bei der Dialyse oder Säurebehandlung nach Verdünnung mit H_2O nur vorgetäuscht ist, u. daß in Wirklichkeit das Komplementkolloid von dem ausfallenden Globulin mit ausgeflockt wird. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 11. 5—8. Juli. Leipzig.)
HENLE.

Jean Camus, *Giftigkeit der Mineralsalze in der Cerebrospinalflüssigkeit*. Von verschiedenen Sulfaten — Na_2SO_4 , $MgSO_4$, K_2SO_4 , $MnSO_4$, $FeSO_4$, $ZnSO_4$, $CuSO_4$, $CdSO_4$ u. Ag_2SO_4 — sowie Chloriden — $NaCl$, $CsCl$, $MgCl_2$, KCl , $LiCl_2$, $SrCl_2$, $RbCl_2$, $CaCl_2$, Fe_2Cl_6 , $TlCl_3$, $AuCl_3$, $HgCl_2$, $PdCl_2$, $BaCl_2$ — wurden die Dosen ermittelt, welche bei Injektion in die Cerebrospinalflüssigkeit des Kaninchens tödlich wirkten. Ordnet man die letalen Dosen der einzelnen Salze nach Bruchteilen ihrer Mol.-Geww., so ergibt sich, daß die Giftigkeit der Salze in Beziehung zu ihrem Vork. steht. Die seltenen Metalle sind giftiger als die weniger seltenen. — Unter den Ausnahmen erklärt sich die große Giftigkeit des $BaCl_2$ mit Hinblick auf das relativ seltene Vork. dieses Salzes, welches in der Natur überall in das relativ unl. Sulfat verwandelt wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 310—12. [22/7.*])
GUGGENHEIM.

G. W. Ellis und J. A. Gardner, *Der Ursprung und das Schicksal des Cholesterins im tierischen Organismus*. Teil IX. *Der Cholesteringehalt anderer Kaninchen-*

organe als der Leber unter verschiedenen diätetischen Bedingungen und im Hungerzustand. Die Arbeit behandelt den Cholesterin- und Cholesterinestergehalt des Bluts, der Muskulatur, des Gehirns, der Nieren u. der Lunge derselben Kaninchen, deren Lebern Gegenstand der vorigen Abhandlung (Proc. Royal Soc. London, Serie B. 84. 461; C. 1912. I. 1041) waren. Der Cholesteringehalt des Blutes erwies sich als abhängig von dem Cholesteringehalt der Nahrung; im Hungerzustand war der Cholesterin- und Cholesterinestergehalt des Blutes, ebenso wie der der Leber, erhöht. Die Unters. der Muskulatur u. der Nieren ergab nichts Bemerkenswertes. Der Cholesteringehalt des Gehirns betrug 2,02—2,88%; Cholesterinester waren im Gehirn nicht enthalten. Der Cholesteringehalt der Lunge erwies sich als unabhängig von der Diät; der Cholesterinestergehalt der Lunge war sehr schwankend und in zwei Fällen gleich Null. (Proc. Royal Soc. London, Serie B. 85. 385—93. 20/8. [20/6.*] South Kensington, London. Physiol. Univ. Lab.) HENLE.

Ernst J. Lesser, *Das Verhalten des Glykogens der Frösche bei Anoxybiose*. II. Vorläufige Mitteilung. (1. Mitteilung Med. Klinik 1912. Nr. 11.) Gastroneminen von Fröschen, sowie deren Eier und Ovarien wurden vergleichsweise in O-freier (N-durchströmter) und O-durchströmter Ringerlsg. aufbewahrt und nach 3 Stdn. auf Glykogen verarbeitet. Die oxybiotischen Muskeln enthielten 0,227% Glykogen, die anoxybiotischen 0,166%, der oxybiotische Laich 0,196%, der anoxybiotische 0,175%, das oxybiotische Ovarium 1,85%, das anoxybiotische 1,68%. Damit ist bewiesen, daß die *Anoxybiose* die tierische Zelle allgemein im Sinne einer beschleunigten *Glykogenhydrolyse* zu Traubenzucker beeinflußt, ohne daß das Nervensystem oder sog. Organhormone etwas mit diesem Vorgang zu tun haben. (Zentralblatt f. Physiol. 26. 325—27. 29/6. [14/6.] Mannheim. Lab. der städt. Krankenanstalten.) GUGGENHEIM.

Maurice Holderer, *Mechanismus der Retention von Fermenten bei der Filtration*. Filtriert man neutrale oder methylorangesaure Fermentlsgg. durch eine Chamberlandkerze, so werden die Lsgg. inaktiv. Parallel mit der Adsorption der Fermente geht eine Adsorption N-haltiger Verbb. Macht man die Lsgg. vor der Filtration alkal. gegen Phenolphthalein, so lassen sie sich ungeschwächt filtrieren. Die Inaktivierung beruht auf einer *Rk. zwischen den kolloiden Fermentpartikeln und dem Porzellanfilter*. Diese Rk. vollzieht sich nicht in alkal. Medium. Sättigt man die Affinität des Porzellanfilters durch einen Zusatz von Eiereiweiß (10%) oder Pepton (1%) zu der zu filtrierenden Fermentlsg. (maceriertes Aspergillusmycel), so passieren die Fermente auch in neutraler und saurer Lsg. das Filter. Denselben Effekt erzielt man, wenn die Kerze vor der Passage des Fermentes durch Filtration einer Eiereiweißlsg. (1 : 3) abgesättigt wird. In dieser Weise ließ sich die Emulsin- und Amylasewrkg. im Filtrat fast unvermindert nachweisen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 318—19. [22/7.*]) GUGGENHEIM.

Robert Levy, *Über den Mechanismus der Hämolyse durch das Arachnolysin*. Das durch Erwärmen auf 62° oder durch Säurewrkg. inaktivierte hämolytische Gift der Eier von *Epeira diademata* kann durch Zugabe von inaktiven Extrakten der *Epeiraeier* oder von Eiern der naheverwandten *Meta segmentata* reaktiviert werden. Diese Feststellung läßt im *Arachnolysin* ein komplexes (kein direktes, einfaches) hämolytisches Toxin erblicken; dessen thermolabiles Komplement sich in den inaktiven *Epeira-* u. *Metaeiern* findet. (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 233—35. [16/7.*]) GUGGENHEIM.

Heinrich Davidsohn, *Untersuchungen über das fettspaltende Ferment des Magensaftes nebst Angaben zur quantitativen Bestimmung desselben*. Vf. hat das Verf. von

RONA u. MICHAELIS (Biochem. Ztschr. 31. 345; C. 1911. I. 1221) an einer größeren Reihe von Magensäften ausprobiert und in allen Säften eine in ziemlich erheblichem Umfange schwankende Enzymwrkg. nachgewiesen. Die Methode zur quantitativen Best. des fettsplattend. Enzyms im Mageninhalt gestaltet sich wie folgt: Der filtrierte Mageninhalt wird auf das 2-, 4- und 8-fache verd.; von den Verdünnungen und event. dem unverd. Saft werden 0,5, 0,75 und 1 ccm mit 60 ccm einer gesättigten wss. Tributyrinlg. versetzt; nach 60 Min. sieht man, ob man weiter stärkere oder schwächere Verdünnungen wählen muß. Jede neue Tributyrinlg. muß mit der Tropfmethode auf ihren richtigen Gehalt bei gleicher Temp. geprüft werden. Es ist zweckmäßig, überall noch einen Zusatz von 0,5 ccm $\frac{1}{3}$ -n. primäres Natriumphosphat und 0,5 ccm $\frac{1}{3}$ -n. sekundäres Natriumphosphat zu machen, der die optimale Rk. herzustellen und festzuhalten vermag. Sofort nach dem Vermischen der Tributyrinlg. mit dem Magensaft und dann stets nach 20 Min. werden Proben abgefüllt und gemessen; es kann dies mit dem TRAUBESCHEN Stalagmometer geschehen. Es genügt aber auch eine mit einer kugelige Ausbauchung versehene Capillare, in der ein bestimmtes Volumen durch eingravierte Striche abgeteilt ist. Der gewünschte langsame Verlauf der Spaltung ist erreicht, wenn in den 60 Min. des Vers. etwa eine 30 Tropfen betragende Änderung eintritt, u. zwar so, daß auf je 20 Min. ca. 10 Tropfen kommen. Diese Zahl der Tropfen ist groß genug, um die Fehlerquellen des Verf. vernachlässigen zu können, u. der ganze Vers. spielt sich dann ab, bevor die Spaltungskurve infolge ihres späteren asymptotischen Verlaufes für die Best. ungeeignet wird. (Berl. klin. Wchschr. 49. 1132 bis 1134. 10/6. Berlin. Biolog. Lab. des Städt. Krankenh. am Urban.) PROSKAUER.

M. Hindhede, *Untersuchungen über die Verdaulichkeit der Kartoffeln*. Ein 26-jähriger Mann ernährte sich 5 Wochen lang ausschließlich mit genau abgewogenen Mengen von Kartoffeln und Butter, Margarine oder Cocosfett; während der Versuchszeit wurden Nahrung, Faeces und Harn periodisch in der üblichen Weise analysiert. Die Verss. lehren, daß, entgegen der bisherigen Anschauung, Kartoffeln so gut wie vollständig verdaut werden. (Skand. Arch. f. Physiol. 27. 277—94. 31/8. Kopenhagen. Lab. f. Ernährungsunterss.) HENLE.

G. Lebbin, *Ausnutzungsversuch mit Holländer Käse*. Bei dem am Menschen angestellten Vers. wurden verzehrt 735 g Käse ohne Rinde, zur Ausscheidung gelangten 172 g frischer Kot mit 36,1 g Trockensubstanz. Der Käse enthielt (%): W. 47,00, in der Trockensubstanz: Proteine 37,94, Fett 37,00, Asche 9,90. Die Trockensubstanz des Kotes enthielt (%): Proteine 26,79, Fett 10,60, Asche 30,90. Das Ergebnis steht in guter Übereinstimmung mit der Ausnutzung der Trockensubstanz der Milch. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 24. 335—36. 1/9. [18/7.] Berlin.) RÜHLE.

J. F. Gudernatsch, *Fütterungsversuche an Amphibienlarven*. Vorläufige Mitteilung. Verfüttert man die innersekretorischen Organe — Thymus, Schilddrüse, Nebenniere, Hypophyse, Hoden etc. — von Säugetieren an sich entwickelnde Amphibieneier, so wird ein spezifischer Einfluß auf Wachstum und Entw. ausgeübt. Sehr deutliche Resultate ergab die Verfütterung von Thyreoidea und Thymus. Gibt man erstere an Kaulquappen in irgend einem Stadium der Entw., so hört das Weiterwachstum der Quappen auf, und die Tiere schicken sich zur Metamorphose an. Das Resultat derselben waren ganz kleine Frösche, die Größe ist abhängig vom Wachstumsstadium der Quappen beim Einsetzen der Schilddrüsen-nahrung. Bei der Verfütterung von Thymus sind die Resultate gerade umgekehrt. Die Tiere wachsen sehr rasch zu großen Kaulquappen, die Differenzierung wird

jedoch hinausgeschoben, event. ganz unterdrückt. Bei den Thymusquappen war die Färbung tiefdunkel, bei den Nebennierenquappen auffallend hell. (Zentralblatt f. Physiol. 26. 323—25. 29/6. [9/5.] New-York.) GUGGENHEIM.

R. Bálint und B. Molnar, *Über den Einfluß des Pankreaspreßsaftes auf den Blutkreislauf*. Führt man einem Hunde intravenös Pankreaspreßsaft zu, so wird mit großer Konstanz eine blutdrucksenkende Wrkg. ausgeübt, welche auf eine periphere Gefäßentspannung zurückzuführen ist. Die Blutdruckwrkg. kommt auch nach der Ausschaltung der vasomotorischen Zentren nach Vagusdurchschneidung und Atropinisierung zustande. Die äußere Form der Gefäßwrkg. des Pankreas-saftes steht im Gegensatz zu der des Adrenalins. Bei gleichzeitiger Injektion von Adrenalin und Pankreassaft in entsprechenden Dosen kompensieren sich die beiden Wrkge. Die senkende Wrkg. des Pankreassaftes unterscheidet sich in charakteristischer Weise von der des Cholins u. Peptons, sowie anderer blutdrucksenkender Organextrakte (Schilddrüse, Leber, Thymus, Gehirn). Sie scheint auch kein tryptisches Eiweißspaltprod. zu sein. Die gefäßentspannende Wrkg. des Pankreas-saftes ist ebenso spezifisch wie die vasokonstriktorische des Adrenalins. Es ist möglich, daß das Pankreas im physiologischen Gleichgewicht des Blutkreislaufes eine der Nebenniere antagonistische Rolle spielt. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 11. 333—40. 9/7. Budapest. III. Med. Klinik.) GUGGENHEIM.

F. P. Knowlton und E. H. Starling, *Über die Natur des Pankreasdiabetes*. (Vorläufige Mitteilung.) (Proc. Royal Soc. London Serie B. 85. 218—23. 14/6. — C. 1912. II. 731.) GUGGENHEIM.

Wolfgang Pauli, *Über den Zusammenhang von elektrischen, mechanischen und chemischen Vorgängen im Muskel*. Es werden die bei der Zusammenziehung und Erschlaffung des Muskels sich abspielenden Prozesse besprochen, und es wird dargelegt, wie man unter Verwertung der Lehren der Kolloidchemie der Eiweißkörper zu einer einheitlichen Auffassung der Vorgänge im tätigen Muskel gelangen kann. (Kolloidchem. Beihefte 3. 361—84. 1/8. [13/5.*] Wien.) HENLE.

Pierre Thomas und Madeleine Lebert, *Vermehrung der Zahl der roten Blutkörperchen unter der Wirkung einiger Cholesterinderivate*. Die Feststellung von KEPINOW (Biochem. Ztschr. 30. 160; C. 1910. I. 672), daß intravenöse oder subcutane Injektion roter Blutkörperchen den Blutkörperchengehalt der Versuchstiere bedeutend zu erhöhen vermag, führte die Vff. zu der Vermutung, daß die in den Blutkörperchen sich findenden Cholesterinäther, speziell *Cholesterinoleat*, der Träger dieser hämatopoetischen Wrkg. sein könnte. In der Tat konnte durch wiederholte subcutane Injektion von Cholesterinölsäureäther (5 ccm einer wss. Emulsion) am Kaninchen eine beträchtliche Zunahme der roten Blutkörperchen konstatiert werden. Eine experimentelle posthämorrhagische Anämie ließ sich durch einmalige Injektion beseitigen. Die Vermehrung der roten Blutkörperchen blieb während 2 Monaten bestehen. In derselben Weise wie Cholesterinoleat wirkte ein oxydiertes Derivat desselben. (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 187—90. [8/7.*]) GUGGENHEIM.

Albert Berthelot und D. M. Bertrand, *Beitrag zum Studium der Giftigkeit des β -Imidazolyläthylamins*. Das V. eines Histidin decarboxylierenden Bakteriums im menschlichen Darm (S. 857) gibt die Möglichkeit der Entstehung von β -Imidazolyläthylamin im menschlichen Organismus. Da eine Vergiftung mit dieser Substanz daher nicht ausgeschlossen ist, verfolgten die Vff. die Symptome, welche bei intravenöser Injektion von β -Imidazolyläthylaminchlorhydrat (HOFFMANN-LA ROCHE) beim Affen (*Macacus cynomolgus* und *M. sinicus*) auftreten. Die Injektion

von 8—45 mg gab dieselben Erscheinungen mit wechselnder Intensität: Harn- und Kotentleerung, krampfartige Atmung, Salivation, Schlafbedürfnis, Muskelentspannung, Erholung innerhalb 45—60 Minuten. Tödliche Dosis bei 65 mg pro 1250 g. Beim Meerschweinchen beträgt die letale Dosis $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ mg pro kg, beim Kaninchen 1 mg, bei der Katze ca. 10 mg. — Beim Kaninchen und Meerschweinchen erfolgt die Vergiftung unter den Symptomen des anaphylaktischen Shocks. Es gelang jedoch nicht, die Tiere durch eine vorausgehende subletale Dosis gegen das Gift zu sensibilisieren. Die relativ geringe Toxizität der Base für den Menschen läßt an eine therapeutische Verwendung der eklatanten pharmakodynamischen Effekte denken. (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 360—62. [29/7.*]) GUGGENHEIM.

W. Skórczewski und J. Sohn, Stoffwechselversuche bei Atophandarreichung. Die Verss. wurden an Gesunden und Gichtikern ausgeführt. Am 1. Tage nach der 1. Atophandarreichung ließ sich eine größere Harnsäureausscheidung beobachten. Bei den jeden 4. Tag darauffolgenden Dosen war der Effekt kaum so groß und von kleineren Harnsäurewerten an den atophanfreien Tagen gefolgt. Während dieser negativen Phase der Harnsäureausscheidung erfolgte eine größere Ausscheidung der Purinbasen. Gleich nach der Atophandarreichung zeigt sich eine Retention der Chloride, die für eine Änderung der Nierenfunktion sprechen könnte. Die gesteigerte Menge neutralen S beruht auf einer durch den verminderten Oxydationsprozeß bedingten Vergrößerung der Menge der Oxyprotein-säure. Der Atophanharn gibt anfangs stets die Diazoreaktion, welche sich nach längerer Darreichung abschwächt, mit Br-Wasser zeigt der Harn Phenolreaktion, mit MILLONS Reagens wird ein schmutzig rosafarbener, mit Phosphorwolframsäure ein gelber Nd. erhalten. Auf Zusatz von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{NH}_3$ wird der Atophanharn grün. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 11. 254—63. 9/7. Lemberg. Med. Klinik.) GUGGENHEIM.

F. Rabe, Die Reaktion der Kranzgefäße auf Arzneimittel. Zur Klärung der Frage nach der *Einwirkung von Arzneimitteln auf die Kranzgefäße* untersuchte Vf. g-Strophantin, kryst., Strophantin BOEHRINGER, l-Suprarenin, Kaffein, Adonidin, Yohimbin SPIEGEL, Imidazolyläthylamin und p-Oxyphenyläthylamin (HOFFMANN-LA ROCHE), Hypophysenextrakt (BORROUGH-WELLCOME) an dem nach LANGENDORFF isolierten Katzen- und Hundeherzen. Außerdem wurden noch Spermin PÖHL, Lecithin, Urethan, Harnstoff, Chloralhydrat, Atropin, Physostigmin, Natriumnitrit, Natriumsalicylat, Pyramidon, Chinin, Cocain, NaF, Veronalnatrium geprüft. Die Feststellungen, die nicht immer eindeutig für Erweiterung oder Verengerung sprechen, sind tabellarisch (vgl. Original) zusammengestellt. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 11. 175—90. 9/7. Rostock. Inst. für Pharmakol. u. Physiol. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Maria und Peter Niculescu, Wertbestimmung und pharmakodynamische Wirkung von Herzmitteln. Die Mängel der bisher üblichen physiologischen Methoden zur Bewertung von Herzmitteln veranlaßten Verss., welche am gesamten Säugetierorganismus (mit normalem und experimentell geschädigtem Kreislauf) diejenigen Dosen verschiedener Digitalispräparate, sowie verschiedener anderer Präparate (Strophantus, Convallaria, Adonis, Digostrophan) ermittelten, welche zur Tötung pro kg Tier, sowie zur Erzeugung therapeutisch bedeutungsvoller Wrkgg. (Pulsverlangsamung, Steigerung des arteriellen Blutdruckes) genügen. Aus den Verss., über deren Einzelresultate auf das Original verwiesen sei, ergab sich, daß die Best. der physiologischen Wertigkeit am Frosch nach FOCKE, ergänzt durch Injektionsverss. am Warmblüter, bei denen durch aufeinanderfolgende Injektionen die minimal-wirksame, die maximal-pharmakodynamische und die primär tödliche Dosis jedes Präparates festgestellt wird, nicht nur zur Einstellung des nämlichen

Präparates verschiedener Ernte und Aufbewahrungsdauer dienen kann, sondern auch einen gewissen Anhalt geben kann für einen *Vergleich der Wirkungsstärke verschiedenartiger Herzmittel* bei direkter Einführung in die Blutbahn. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 11. 276—93. 9/7. Berlin. Biochem. Abtlg. des städt. Krankenhauses in Friedrichshain.)

GUGGENHEIM.

H. Busquet und M. Tiffeneau, *Über die Rolle des Kaffees bei der Herzwirkung des Kaffees*. Zur Feststellung, ob die *Herzwirkung des Kaffees* durch das Kaffein oder andere im Kaffeeextrakt enthaltene Substanzen bedingt ist, prüften die Vff. gewöhnlichen 25%ig. Kaffeeinfus mit 0,25% Kaffeingehalt, Extrakt von kaffeinfreiem Kaffee und einer Lsg. von *Kaffein* in RINGERScher Lsg. am isolierten Kaninchenherzen u. am Herzen des Hundes in vivo. Am Kaninchenherzen zeigte sich bei allen 3 Lsgg. eine Wrkg. (Verminderung der Amplitude, Verlangsamung des Herzschlages) in der Konzentration 1 : 100000, in der Konzentration 1 : 5000 werden die Effekte sehr toxisch. Die Wrkg. ist teils durch das Kaffein, teils durch K-Salze und andere Begleitstoffe verursacht. Eine einwandfreie Entscheidung gibt erst der Vers. am lebenden Hunde. Hier bewirkte nur die Kaffeinlsg. u. der gewöhnliche Kaffee die charakteristische Beschleunigung der Herzschläge, der kaffeinfreie Kaffee ist ohne Wrkg. Danach ist das Kaffein das hauptsächlichliche Agens bei der Herzwirkg. des Kaffees. (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 362—65. [29/7.])

GUGGENHEIM.

G. Izar und C. Patané, *Zur Kenntnis der toxischen Wirkung von Organextrakten*. Methylalkoholische Lungenextrakte erweisen sich auch nach vorausgehender Erwärmung als ungiftig. Bluteiler gewaschene Lungen ergeben giftigere Extrakte als nichtgewaschene. Kurzdauernde Autolyse bei 37 u. bei 53° bewirkt — unkonstant — in deutlicher und kritischer Weise Zunahme der Giftigkeit der Extrakte; das Gift geht bei der Autolyse völlig in den sich bildenden Nd. über. Durch vorherige Einspritzung konz. NaCl-Lsg. werden die Versuchstiere gegen die folgende Injektion einer oder mehrerer tödlicher Mengen Extrakt mehr oder weniger vollständig geschützt; in vitro wird die Giftigkeit der Extrakte durch Zusatz kleinster Mengen $\frac{1}{10}$ -n. CaCl_2 , nicht aber durch Zusatz von Natriumoxalat oder einer äquivalenten Mischung desselben mit CaCl_2 aufgehoben. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therapie I. Tl. 14. 448—66. 7/9. [5/6.] Catania. Inst. f. spezielle Pathol. inn. Krankh. d. Univ.)

PROSKAUER.

Alexander Langgaard, *Die Giftigkeit des Methyl- und Äthylalkohols*. Die Verss. wurden an Kaninchen mit dem käuflichen acetonfreien Methylalkohol angestellt. Bei einer Dosis von 3 cem Methylalkohol pro kg Versuchstier trat der Tod nach 19 Gaben, in einem Vers. nach 21 Gaben ein, beim A. nach 23 Gaben ein; beim Methylalkohol, der die Ursache der Massenvergiftungen in Berlin gewesen sein soll, nach 7 Gaben, bei 5 cem pro kg Tier beim acetonfreien Methylalkohol nach 10 Dosen, beim A. nach 12 Gaben; bei 6 cem Methylalkohol nach 5, beim A. nach 9 Gaben, bei 8 cem Methylalkohol u. A. gleichzeitig nach 3 Gaben. Von 6 Kaninchen, die auf einmal 10 cem Äthylalkohol pro kg Tier mit der gleichen Menge W. verd. erhalten hatten, war keines am nächsten Morgen am Leben geblieben, während von den 6 ebenso mit Methylalkohol behandelten Tieren nur ein einziges eingegangen war; erst 14 cem pro kg Tier wirkte tödlich am 4. Tage. Es wurden dann einem Tier 10 cem pro kg einer Mischung aus gleichen Tln. $\text{CH}_3(\text{OH})$ und A. gegeben; das Tier blieb am Leben. Ein Tier, welches 10 cem pro kg Körpergewicht des beschlagnahmten $\text{CH}_3(\text{OH})$ erhalten hatte, war tot am 4. Tage. — In kleinen, täglich wiederholten Dosen ist der Methylalkohol giftiger als A.; in

großen einmaligen Dosen ist letzterer bedeutend giftiger als jener. (Berl. klin. Wechschr. 49. 1704. 2/9. Berlin. Med. poliklin. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

David D. Whitney, *Die relative Giftigkeit von Methylalkohol und Äthylalkohol, wie sie sich äußert in dem Einfluß auf die Geschwindigkeit der Fortpflanzung von Hydatina senta*. Drei Familien, welche von drei Schwestertieren von *Hydatina senta*, einer parthenogenetisch sich sehr rasch fortpflanzenden Tierart, abstammten, wurden auf Uhrgläser gebracht und mit Protozoen gefüttert, die in Kulturmedien aus Pferdedünger und W. wuchsen. Das Kulturwasser mit der Nahrung, welches die Hydatinen erhielten, wurde im ersten Falle als solches verwandt; im zweiten Falle wurde ihm 1% CH_3OH und im dritten 1% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ zugesetzt. Die resultierenden Familien wurden mehrere Generationen hindurch in den genannten Medien belassen, doch so, daß jede neue Generation in frisch bereitetes, eventuell wieder 1% CH_3OH oder 1% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ enthaltendes Kulturwasser übertragen wurde. Die Familien, welcher unter der Einw. des Äthylalkohols standen, vermehrten sich weniger rasch und erzeugten weniger Nachkommen als die, welche der Wrkg. des Methylalkohols ausgesetzt waren. — Zwei Familien, welche 10 u. 15 Generationen hindurch unter der Einw. von 1%ig. CH_3OH standen, erholten sich von dieser Wrkg. bereits in der zweiten Generation nach Entfernung des Methylalkohols; derselbe hatte also keine dauernde Schädigung der Familien hervorgerufen. (Amer. Journ. Physiol. 30. 463—65. 2/9. Middletown, Connecticut. Wesleyan University.)

HENLE.

N. C. Borberg, *Das Adrenalin und der Nachweis desselben*. Vf. bespricht die bekannten chemischen (colorimetrischen) und physiologischen Methoden zum Nachweis des Adrenalins sowie die Unterss. über die Ggw. des Adrenalins im Blut, gibt an, wie die Froschaugenrk. angestellt werden muß, damit zuverlässige Resultate erzielt werden, beschreibt Verss. über die Spezifität der Froschaugenrk. und berichtet über Unterss., die unter Verwendung der Froschaugenrk. ausgeführt sind mit Organextrakten und mit dem Blut von Patienten, die an verschiedenen Krankheiten litten, sowie von Tieren, die in verschiedener Weise vorbehandelt waren. Die Verss. sprechen gegen die Möglichkeit einer mit dem Froschauge nachweisbaren Adrenalinämie; sie führen im übrigen zu dem Schluß, daß das Adrenalin sich nur im Mark der Nebenniere findet und kontinuierlich im Blutstrom ausgeschieden wird. (Skand. Arch. f. Physiol. 27. 341—420. 31/8. Kopenhagen. Inst. f. allgem. Pathologie.)

HENLE.

Gärungsschemie und Bakteriologie.

H. Euler und Th. Berggren, *Über die primäre Umwandlung der Hexosen bei der alkoholischen Gärung*. Durch den Extrakt getrockneter Hefe wird die durch lebende Hefe hervorgerufene Gärung um ca. 100% beschleunigt. Die bei der alkoh. Gärung durch lebende Hefe auftretende Differenz $\Delta\text{-C}$ zwischen dem Rückgang der optischen Drehung einer gärenden Zuckerlösung und der entwickelten Kohlensäure (vgl. EULER, JOHANSSON, Ztschr. f. physiol. Ch. 76. 347; C. 1912. I. 1324) wird durch Zusatz von Hefenextrakt um ca. 20% vergrößert. Dieses Ergebnis läßt zweierlei Deutungen zu: Nimmt man 2 Teilreaktionen der alkoh. Gärung an, nämlich: Hexose \rightarrow Zwischenprodukt (Rk. I.) und Zwischenprodukt \rightarrow A. + CO_2 (Rk. II.), so wird, falls der Hefenextrakt nur ein Co-Enzym enthält, Rk. I. beschleunigt, oder aber es besteht für jede der Teilreaktionen ein Co-Enzym, u. ihre Beschleunigung erfolgt in ungleichem Grade, je nach den relativen Mengen der im Extrakt vorhandenen Co-Enzyme. Zwischen den Gärungsvorgängen bei der Mannose

und Glucose wurden wie früher (EULER, LUNDEQVIST, Ztschr. f. physiol. Ch. 72. 97; C. 1911. II. 630) Unterschiede nachgewiesen. Durch Arsenate wird die Differenz Δ -C nicht geändert. Eine fraktionierte Fällung des Hefenextraktes läßt vermuten, daß derselbe zwei wärmestabile, zum Zustandekommen der alkoh. Gärung notwendige Aktivatoren enthält. Die Gärung durch lebende Hefe wird durch nucleinsaures Na stark beschleunigt. (Ztschr. f. Gärungsphysiologie, allg., landw. u. techn. Mykologie 1. 203—18. Juni. Stockholm. Biochem. Lab. d. Hochschule. Sep. von Vf.)

KEMPE.

W. Henneberg, *Natürliche Reinzucht und die Yoghurtbereitung. Ein Beitrag zur Charakteristik der Trocken- und Flüssigkeitskulturen der Yoghurtpilze.* Die Yoghurtbereitung stellt einen Fall natürlicher Reinzucht dar. Diese gelingt stets, wenn man fl. Einsaatkulturen und abgekochte Milch verwendet, die Einsaat bei 45° ausführt und sehr langsam abkühlen läßt. Zur Yoghurtbereitung eignen sich Trockenpräparate viel weniger als fl. Kulturen (vgl. Ztschr. f. Spiritusindustrie 34. 556; C. 1912. I. 435). Nur frisch aus der Fabrik bezogene Trockenpräparate können mit Erfolg verwendet werden. In älteren Präparaten sind die Yoghurtpilze fast völlig abgestorben. (Ztschr. f. Spiritusindustrie 35. 405—11. 25/7. 415—16. 1/8. 427—28. 8/8. 454—55. 22/8. Berlin. Techn.-wissenschaftl. Lab. des Inst. für Gärungsgewerbe u. Stärkefabrikation.)

KEMPE.

Alexander Kossowicz, *Die Bindung des elementaren Stickstoffs durch Saccharomyceen (Hefen), Monilia candida und Oidium lactis.* Saccharomyces Pastorianus III H., Saccharomyces membranaefaciens HANSEN und Saccharomyces anomalus HANSEN entwickelten sich in N-freier Nährlsg. und assimilierten dabei den Luft-N. Monilia candida und Oidium lactis verhielten sich in gleicher Weise. (Ztschr. f. Gärungsphysiologie, allg., landw. und techn. Mykologie 1. 253—55. Juni; Sep. vom Vf.)

KEMPE.

Nicolaus Iwanow, *Über die Wirkung der Phosphate auf die Arbeit des proteolytischen Enzyms in der Hefe.* L. IWANOW [Über die Umwandlung des Phosphors in der Pflanze im Zusammenhang mit dem Eiweißumsatz. St. Petersburg 1905 (russisch)] hat die Ansicht ausgesprochen, daß bei der alkoh. Gärung ein Eiweißzerfall nicht stattfindet, weil die Hefezellen als Nebenprodd. der Gärung Aldehyde bilden, die den zerstörenden Einfluß des proteolytischen Enzyms hemmen. Die Wrkg. der antiproteolytischen Substanzen kann durch saure Phosphate beseitigt werden. Denn Hefe, die vorher ohne KH_2PO_4 gegoren hatte, gab einen schwächeren Eiweißzerfall als ungegorene, mit KH_2PO_4 gegorene dagegen einen stärkeren Eiweißzerfall. Zur Klärung dieser Frage hat Vf. die Wrkg. von Phosphaten auf das proteolytische Enzym der abgetöteten Hefe (Hefanol) untersucht und folgende Ergebnisse erhalten: Der Eiweißzerfall des Hefanols wird durch KH_2PO_4 verstärkt im direkten Verhältnis zur Konzentration des Salzes. Die Zerfallsbeschleunigung nähert sich mit der Zeit einer gewissen konstanten Größe für eine bestimmte Menge Eiweiß und KH_2PO_4 und ist von der Temp. unabhängig. Da bei höherer Temp. (48—56°) die Gärung stark gehemmt wird, ist die Wrkg. des KH_2PO_4 auch von der Gärung unabhängig. Die Verminderung des Flüssigkeitsvolumens von 100 ccm auf 10 ccm pro 1,5 g Hefanol steigerte den Zerfall. Durch den Zusatz von Autolyseprodd. wird die Wrkg. des KH_2PO_4 erhöht. Leucin und Tyrosin haben keinen Einfluß auf den Zerfall. K_2HPO_4 hemmt den Zerfall, und die neutrale Mischung von KH_2PO_4 und K_2HPO_4 wirkt beinahe indifferent.

Das proteolytische Enzym läßt sich zum Teil durch W. aus Hefanol extrahieren. Die saure Rk. des KH_2PO_4 scheint hauptsächlich die Tätigkeit der Peptase zu fördern und eine Ansammlung von Peptonen hervorzurufen. Durch

Erhitzen des Hefanols auf 80° oder auch bis zum Sieden wird das proteolytische Ferment inaktiviert; der Zusatz von KH_2PO_4 stellt die Wirksamkeit des Ferments wieder her. Es scheint vor allem die Peptase durch KH_2PO_4 regeneriert zu werden. (Ztschr. f. Gärungsphysiologie, allg., landw. u. techn. Mykologie 1. 230—52. Juni. St. Petersburg. Pflanzenphysiol. Inst. d. Univ.; Sep. vom Vf.) KEMPE.

W. Rommel, *Über die Hopfenempfindlichkeit verschiedener Heferasen, ein Beitrag zum System der natürlichen Hefereinzucht.* Verschieden hohe Hopfengaben beeinflussen den Vergärungsgrad der untersuchten Hefen kaum. Durch eine hohe Hopfengabe fand in einem Gemisch einer hochvergärenden und einer niedrigvergärenden untergärigen Hefe eine Begünstigung der niedrigvergärenden Hefe im Sinne einer natürlichen Hefereinzucht statt. (Wchschr. f. Brauerei 29. 429—31. 3/8.)

KEMPE.

Paul Lindner, *Das Verhalten von 24 verschiedenen Mikroben, welche Äthylalkohol gegenüber Methylalkohol kräftig assimilieren.* (Vgl. Ztschr. f. Spiritusindustrie 35. 185; C. 1912. I. 2050.) Von den untersuchten 24 Hefen und Schimmelpilzen, die sämtlich Äthylalkohol kräftig assimilierten, war keiner imstande, Methylalkohol zu verwerten. (Ztschr. f. Spiritusindustrie 35. 423. 8/8. Berlin. Biolog. Lab. des Inst. für Gärungsgewerbe und Stärkefabrikation.)

KEMPE.

F. Schönfeld und K. Hoffmann, *Die Hefe dieses Jahres. Die Vermehrung derselben soll nach Mitteilungen aus der Praxis geringer sein als sonst, so daß die in diesem Jahre geerntete Menge hinter der sonst geernteten Menge erheblich zurückbleibt.* Im Gegensatz hierzu fand Vf., daß die Vermehrung der Hefe in diesem Jahre eine größere ist als sonst. Die schlechte Hefenernte dieses Jahres ist darauf zurückzuführen, daß zuviel Hefe im Bier in Suspension verbleibt und nicht zum Absetzen gelangt. Infolgedessen ist bei hochvergärender Rasse die Ernte an Mutterhefe geringer als früher. Bei niedrigvergärender Rasse ist die Ernte an Mutterhefe dagegen höher als in früheren Jahren und sogar höher als bei hochvergärender Rasse. (Wchschr. f. Brauerei 29. 444—47. 10/8.)

KEMPE.

F. Schönfeld und S. Sokolowsky, *Die Hefe dieses Jahres.* (Vgl. S. 1143.) Neben Angaben über Flockenbildungsvermögen, Absetzen u. Absterben der Zellen bei der Gärung und über Stickstoffgehalt von Würzen und Bier enthält die Arbeit solche über die chemische Zus. der diesjährigen Hefe. Entsprechend ihrer hochvergärenden Natur enthält sie viel Eiweiß und Asche. Sie ist reicher an CaO und MgO als sonst. Bezüglich der Phosphorsäure treten starke Abweichungen auf. Entsprechend der in diesem Jahre allgemein auftretenden Staubform besitzen die Hefen einen niedrigen Gehalt an anorganischer Phosphorsäure. Aber auch der Gehalt an organischer Phosphorsäure ist niedrig. (Wchschr. f. Brauerei 29. 457 bis 460. 17/8.)

KEMPE.

F. Schönfeld, *Die Hefe dieses Jahres. Die Beziehung zwischen Schaumbeständigkeit und Hefe.* Die Heferasse ist von großer Bedeutung für die Schaumhaltigkeit des Bieres. Bei schwach vergärenden, nicht kräftig ernährten Hefen ist die Kräusenbildung mangelhaft, bei gut ernährten Hefen dagegen kräftig und kompakt. Die hochvergärenden, zur Staubbildung neigenden Rassen erzeugen allermeist hohe schöne Kräusen, die aber in bezug auf Beständigkeit, Kompaktheit und Üppigkeit nicht so gut ausgebildet sind als bei den gut ausgeprägten Bruchhefenformen. In diesem Jahr hat man gerade bei einigen Stelhafen, die ihrer Art, bzw. Rasse nach in ganz besonderem Maße zur Staubform neigten, ein unbefriedigendes Kräusenbild beobachtet. Die Ursache hierfür ist wahrschein-

lich die stärker abbauende Tätigkeit der Eiweißenzyme bei diesen Staubhefen. Auch eine Verschiedenheit im Fettbildungsvermögen spielt hierbei vielleicht eine Rolle. (Wechschr. f. Brauerei 29. 494—98. 31/8.) KEMPE.

G. Kita, *Über die Enzyme des Aspergillus oryzae*. Vf. hat die Versuche von SAITO (Wechschr. f. Brauerei 27. 181; C. 1910. I. 1738) wiederholt. Die Angabe SAITOS, daß *Aspergillus oryzae* bei Kultur in Ammoniumsalslsgg. gewöhnlich keine Diastase ausscheidet, bestätigte sich nicht, vielmehr bildet *Aspergillus oryzae* auf jedem Nährboden Diastase. Freilich ist die diastatische Kraft nur schwach, wenn ihm NH_4Cl oder $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ als N-Quelle geboten wird. Abwesenheit von Diastase ist aber nicht der Grund der schlechten Verzuckerung, sondern die Einw. der in der Lsg. gebildeten freien Mineralsäure auf ausgeschiedene Diastase. Deshalb ist die Verzuckerung so gut wie in der Lsg. mit Asparagin oder KNO_3 als N-Quelle, wenn irgend eine Verb., die freie S. neutralisieren kann, zugesetzt wird. Die störende Einw. der SS. auf das Enzym hängt von der Konzentration des Enzyms ab; eine Säuremenge, die in der schwachen Enzym-lsg. störend einwirkt, hat keinen Einfluß oder fördert im Gegenteil, wenn die Enzym-lsg. stark genug ist. Deshalb haben Kulturlsgg. des *Aspergillus oryzae* stärkere diastatische Kraft ohne Neutralisation, wenn der Pilz im konz. Zustand gezüchtet ist, obwohl ihm $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ als N-Quelle geboten wird. Die Menge des Enzyms wird durch die Eigenschaften des Nährbodens beeinflußt. Sojabohnenkochi hatte die stärkste, und Kleie- und Weizenkochi stärkere proteolytische Kraft als Reiskochi. Die enzymatische Kraft des *Aspergillus oryzae* wächst mit dem Alter. (Wechschr. f. Brauerei 29. 460—63. 17/S. Tokio. Techn. Inst. d. Univ.) KEMPE.

A. J. J. Vandeveld und L. Bosmans, *Über Zusammenleben von Heferasen*. Es werden die Fälle von konjunktiver und disjunktiver Symbiose bei den gärungs-erregenden Organismen besprochen, und es wird die Symbiose von *Saccharomyces cerevisiae* Carlsberg, Saaz, Froberg, Logos, Pombe und von *Zygosaccharomyces* aus Honig in verschiedenen Medien (Glucose + Pepton, Bierwürze, Saccharose + Pepton, Saccharose) studiert. Im allgemeinen lieferte die Symbiose günstige Resultate; besonders auffällig war dies bei Gemischen von Hefezellen der Rassen Carlsberg und Saaz. Schlechte Resultate ergab die Symbiose der Rassen Froberg und Logos. (Versl. en Mededeel. d. Koninkl. Vlaamsche Academie 1912. 163—89. Sep. v. Vff.) HENLE.

Friedrich Weleminsky, *Über die Bildung von Eiweiß und Mucin durch Tuberkelbacillen*. Vf. wies in Tuberkelbacillenkulturen, besonders jahrelang hindurch gezüchteter Stämme, echtes Mucin nach, ebenso ein koagulables Albumin. Das Mucin scheint nicht von toten Bakterienleibern zu stammen, sondern ein Stoffwechselprod. zu sein. Bei der beschriebenen, die Mucinbildung begünstigenden Züchtungsmethode büßt der Stamm völlig seine Virulenz ein und wird auch gegen chemische Agenzien weniger widerstandsfähig. (Berl. klin. Wechschr. 49. 1320—22. 8/7. Prag. Hyg. Inst. d. Deutsch. Univ.) PROSKAUER.

A. T. Salimbeni, *Wirkung einiger Glycerinäther auf den Tuberkelbacillus*. Mono-, Di- und Trichlorhydrin besitzen ein bedeutendes Lösungsvermögen für die Fettsubstanzen des Tuberkelbacillus. Mono- und Dichlorhydrin lösen in der Kälte die mit Aceton extrahierbaren Fette, lassen aber ein in Chlf. l., in Aceton unl. Wachs ungel. Trichlorhydrin löst auch dieses Wachs. Das Lösungsvermögen der Chlorhydrine zeigt sich auch gegenüber lebenden Tuberkelbacillen. Diese werden sofort abgetötet. Mono- und Dichlorhydrin geben, mit gleichen Mengen frischer

Kulturen verrieben, eine homogene Emulsion. Trichlorhydrin emulgiert die getrockneten Bakterien. Seine Wrkg. ist energischer als beim Mono- und Dichlorhydrin. Die Bakterien verlieren ihre Säureresistenz, werden amorph und büßen ihr Färbungsvermögen ein. Die mit den Chlorhydrinen behandelten Bacillen geben an W. eine l. Substanz ab, die frei von N und unl. in A. und Ä. ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 368—70. [29/7.*]) GUGGENHEIM.

0. Gratz, *Studien über die Antibiose zwischen Bacterium casei ε und den Bakterien der Coli-Aerogenesgruppe*. Die Eigenschaft der *Milchsäurebakterien*, in der Milch u. ihren Prodd. andere Bakterien durch B. von Milchsäure zu unterdrücken u. schließlich zu töten, ist von hervorragender Wichtigkeit für die Milchwirtschaft, hauptsächlich in der Käseerei. Besonders wichtig für das Gelingen der Käse ist der Ausgang des Kampfes zwischen Milchsäurebakterien und den wohl in keiner Milch fehlenden gasbildenden Bakterien der Coli-Aerogenesgruppe. Vf. untersuchte das Verhalten von Bakterien dieser Gruppe und von *Bacterium casei ε*, einem Milchsäurebildner, der speziell für den Emmenthalerkäse von Wichtigkeit ist, und erhielt folgende Ergebnisse: 1. Ein Milchsäurezusatz von 0,1—0,2% zum Nährboden (Pepton SCHOTTEN) unterdrückt die Gasbildung bei den meisten der untersuchten Coli-Aerogenesstämmen, jedoch nicht das Vermehrungsvermögen. Bei Ggw. von 0,3% Milchsäure findet aber nur noch ausnahmsweise eine Vermehrung statt. — 2. *Bact. casei ε* ist, weil selbst ein Säurebildner, viel weniger empfindlich gegen S., da er sogar noch in 0,5%ig. Milchsäure-Pepton SCHOTTEN der Vermehrung fähig ist. — 3. Stehen sich ungefähr die gleichen Mengen von Milchsäurebakterien und Gasbildnern in genanntem Nährboden gegenüber, so spielt sich ein harter Kampf zwischen ihnen ab, dessen Ausgang hauptsächlich von der Temp. abhängig ist. Bei 30° und auch bei 38° ist nach 24 Stdn. der Erfolg auf Seite der Gasbildner. Am schärfsten ist der Kampf bei 42 und 45°, u. er entscheidet sich hier bald zugunsten der einen, bald zugunsten der anderen Gruppe.

4. Sind die Coli-Aerogenesbakterien von Beginn an in etwas geringerer Menge anwesend als die Milchsäurebakterien, so spielt bei der Entscheidung des Kampfes wieder hauptsächlich die Temp. eine Rolle. Bei 30° kommen die Gasbildner immer obenauf, während *Bact. casei ε* sich nur schlecht entwickelt. Bei 38° kommt *Bact. casei ε* wohl gut zur Entw., doch haben die Gasbildner die Übermacht u. es wird noch viel Gas gebildet. Bei 42 und 45° werden die Coli-Aerogenesbakterien von den Milchsäurebakterien meist unterdrückt, und es kommt nur ausnahmsweise vor, daß sie auch bei diesen Temp. Gas bilden. — 5. Bringt man, bei ca. gleicher Impfmenge für die beiden Konkurrenten, *Bact. casei ε* 2½ Stdn. früher in den Nährboden als die Gasbildner, so ist es den letzteren nur noch bei 30° möglich, die ersteren zu überholen. Bei den übrigen Temp. hat *Bact. casei ε* stark die Übermacht, oder es kommen die Gasbildner sogar nur vereinzelt oder gar nicht mehr zur Vermehrung, und gleichzeitig ist auch die Gasbildung unterdrückt. — 6. Ist der Nährboden, in welchem sich der Konkurrenzkampf abspielen soll, schon ursprünglich stark sauer (0,27% Milchsäure), u. verschafft man *Bact. casei ε* einen Vorsprung von 2½ Stdn., so entwickelt er sich auch bei 30° in der Übermacht, u. vermag selbst bei dieser Temp. die Gasbildung zu unterdrücken. — 7. Dieselbe Überlegenheit der Milchsäurebakterien über die Gasbildner kann erzielt werden, wenn man auf die unterstützende Wrkg. des stark sauren Nährbodens verzichtet, dafür aber den Vorsprung in der Entw. für *Bact. casei ε* auf 5 Stdn. ausdehnt. — 8. Die einzelnen Coli-Aerogenesrassen weisen in diesen Verss. keine hervorragenden Unterschiede bezüglich ihrer Kampffähigkeit gegenüber den Milchsäurebakterien auf. (Ztschr. f. Gärungsphysiologie, allg., landw. und techn. Mykologie 1. 256—81. Juni. Liebefeld-Bern. Schweiz. milchwirtschaftl. u. bakteriol. Anst. Sep. v. Vf.) KEMPE.

H. Will und O. Schimon, *Beiträge zur Kenntnis rotgefärbter niederer Pilze*. Die Unterss. erstrecken sich 1. auf einen Sproßpilz, der in der Wasserreserve einer Brauerei gefunden wurde und die Rotfärbung eines Grünmalzes verursacht hatte, 2. auf einen aus pasteurisiertem Biere isolierten Pilz, 3. auf die von LASCHÉ auf Hopfenblättern gefundene *Mycoderma humuli*, und 4. auf einen aus Brauwasser stammenden Pilz. Es wird zuerst die Morphologie dieser Organismen behandelt, dann werden die Wachstumserscheinungen in fl. und festen Nährböden u. darauf die biologischen und physiologischen Eigenschaften mitgeteilt. Von der Form 1 wurden Citronen- und Äpfelsäure am stärksten angegriffen, von Formen 2 und 3 Weinsäure am wenigsten; es folgen dann in aufsteigender Linie Citronen-, Äpfel- und Bernsteinsäure. Bei Form 4 ist der Säurerückgang bei der Bernsteinsäure am geringsten, bei der Äpfelsäure am größten. Die Ameisensäure erwies sich als Gift für die vier Arten. — Auf Zuckerarten (Dextrose, Lävulose, Galaktose, Saccharose, Milchzucker, Maltose, ferner Arabinose, Xylose u. Methylglucosid) zeigten sich bei den erwähnten Mikroben keine Gärungserscheinungen; A. war in den Kulturflüssigkeiten nicht nachzuweisen. — Der rote Farbstoff wurde von der Form 1 in größter Menge erzeugt; er sammelt sich, außer in den Zellen, auch in Form von öligen Kugeln in der Nährflüssigkeit an. Er ist 1. in CS_2 zugleich mit Fett und Phytosterin, in PAe., sd. Aceton und Methylalkohol. Der Farbstoff ist unbeständig und geht bei Einw. von Licht und Luft rasch in Grünlichgelb über. Sowohl die rote, als auch die ausgebleichte M. geben die Cholesterinrkk. (HESSE, LIEBERMANN); für *Carotin* (Farbstoff der Möhrenwurzel, *Daucus Carota*) werden dieselben Eigenschaften angegeben. Aus dem Eintreten der für Carotin von HUSEMANN und HILGER als charakteristisch angegebenen Rkk. geht hervor, daß es sich hier um diesen Farbstoff handelt.

Zum Schlusse wird in dem folgenden Kapitel eine Zusammenstellung der festgestellten Artmerkmale angeführt und die Stellung der vier Pilze im System bestimmt. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 35. 81—118. 2/9. [Juni.] München. Wissensch. Stat. f. Brauerei u. gärungsem. Lab. d. K. techn. Hochschule.)

PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Georg Lockemann und Franz Lucius, *Über die desinfizierende und entwicklungshemmende Wirkung von Flußsäure und Fluoriden*. Das *Fluorpräparat II* von BR. BECKMANN, G. m. b. H., Berlin, besteht aus einer Mischung von gleichen Tln. $KF + NaCl$; es enthält 45,28% KHF. Die Titrierung mit $\frac{1}{10}$ -n. KOH u. Phenolphthalein als Indicator ergab einen Gehalt an freier HF von 10,5%. — HF wirkt sowohl desinfizierend wie entwicklungshemmend, u. zwar stärker als HCl. Durch Zusatz von Natriumfluorid wird die desinfizierende Wrkg. der HF proportional den zugesetzten Mengen vermindert, die entwicklungshemmende Wrkg. dagegen erhöht. Die desinfizierende und entwicklungshemmende Wrkg. der HCl wird durch Ggw. von NaCl in höherem oder geringerem Maße verstärkt; NaCl-Zusatz ändert kaum die desinfizierende und entwicklungshemmende Kraft der HF. Die desinfizierende Wrkg. der HCl wird durch Zusatz von 1 Mol. Natriumfluorid bedeutend erhöht, durch weiteren Zusatz wieder vermindert; die Entwicklungshemmung wird den zunehmenden Fluoridmengen entsprechend gesteigert. Das Natriumfluorid u. Natriumchlorid für sich allein wirken nicht desinfizierend, wohl aber entwicklungshemmend, und zwar das Fluorid erheblich stärker als das Chlorid. (Desinfektion 5. 261—80. Sept. Berlin. Chem. Abt. d. Inst. f. Infekt.-Krankh. „ROBERT KOCH“.) PROSKAUER.

W. G. Boorsma, *Kanariensamenmilch als Nahrung für Säuglinge*. Die Emulsion, welche die Samen von *Canarium*, einer zur Familie der Burseraceen gehörenden Pflanze, beim Zerstampfen mit W. und Milchzucker liefern, bildet, mit Kuhmilch gemischt, ein vorzügliches Nahrungsmittel für Säuglinge. 10 Tle. einer aus 1 Tl. Samen unter Zusatz von $\frac{1}{2}$ Tl. Milchzucker bereiteten Emulsion enthalten etwa 0,8% Eiweiß, 5% Zucker und 5% Fett; unter Zugrundelegung dieser Zahlen kann man Mischungen mit Kuhmilch in verschiedenen Verhältnissen herstellen, welche dem Alter des Säuglings angepaßt sind. (Broschüre; Verlag von G. KOLFF & Co., Batavia. 28 Seiten. Sep. v. Vf.)

HENLE.

A. Hesse und W. D. Kooper, *Zur Frage nach der Fermentnatur der Peroxydase*. Entgegnung an GRIMMER (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 41. 165; C. 1912 I. 1488.) Durch neue Vers. haben Vf. ihre früher ausgesprochenen Ansichten (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 23. 102; C. 1912. I. 1488) hierüber stützen können. Danach ergibt sich, daß in der Tat anorganische Bestandteile an dem Zustandekommen der Peroxydaserk. beteiligt sind, daß es aber in erster Linie nicht die Alkalität der Milch ist, die diese Rk. hervorruft; vielmehr wird die Eigenschaft der rohen Milch, mit gewissen Reagenzien, wie dem ROTHENFUSZERSchen, STORCHSchen und ARNOLDSchen Reagens, in Ggw. von H_2O_2 Farbstoffe zu bilden, bedingt durch die katalytische Wrkg. von Fe-Verbb., wie dem *milchsäuren Eisenoxydul*. Dafür spricht 1. die große Aktivität dieses Eisensalzes gegen das ROTHENFUSZERSche und das ARNOLDSche Reagens, 2. der Umstand, daß die Lsg. dieses Salzes durch Kochen in oder ohne Ggw. von Milch die Eigenschaft, B. von Farbstoffen zu veranlassen, verliert, und 3. die Tatsache, daß durch Körper, die eine Denaturierung der sogen. Peroxydase der Milch veranlassen (wie Milchsäure, Na-Thiosulfat, A.), auch die Wrkg. der Lsg. des milchsäuren Eisenoxyduls aufgehoben wird, nicht aber durch so ausgesprochene Enzymgifte wie $HgCl_2$ u. Chlf. Bei Verwendung des ROTHENFUSZERSchen Reagens wird die B. des violetten Farbstoffes noch begünstigt durch einige andere in roher Milch vorhandene Körper, wie alkal. Phosphate, Carbonate und Citrate, die durch das Kochen zum Teil zers. und unwirksam werden. Die noch vorhandene Aktivität scheint durch beim Erhitzen entstehende, der B. von Farbstoff entgegenwirkende Körper aufgehoben zu werden. Hierfür spricht, daß bei Anwendung von aktiverem, älterem, d. h. leichter oxydierbarem ROTHENFUSZERSchen Reagens nach dem Kochen der Milch stets eine Abnahme der Alkalität festzustellen war, und daß nach Zusatz von gekochter Milch zu milchsäurem Eisenoxydul die katalytische Wrkg. dieses Salzes aufgehoben wird. Ist durch die katalytische Wrkg. dieses Salzes der Farbstoff aus dem ROTHENFUSZERSchen Reagens durch Oxydation gebildet, so stellt er einen empfindlichen Indicator dar, mit dem die Alkalität der Milch bestimmt werden kann. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 24. 301—9. 1/9. [26/6.] Güstrow. Lab. d. milchwirtsch. Zentralstelle.)

RÜHLE.

G. Perrier und A. Fouchet, *Beitrag zur Kenntnis der Buttersäurebildung*. Vf. haben einige Proben von ranziger Butter untersucht und gefunden, daß es nicht notwendig ist, eine vorherige Oxydation der Butterglyceride anzunehmen, um die Entstehung einer für die Hydrolyse des Butterfettes günstigen Acidität zu erklären. Diese Acidität dürfte sich durch eine mikrobische Umwandlung der stets in der Butter enthaltenen Lactose zu Milchsäure zwanglos erklären lassen. Da bei der üblichen Art der Zubereitung des Analysenmaterials — Schmelzen und Filtrieren der geschmolzenen M. — ein nicht unbeträchtlicher Verlust an flüchtigen SS. eintreten kann, so sollte man in allen Fällen, wo Butter mit hoher, freier Acidität vorliegt, dieses Verf. verlassen und die betreffende Probe k. in Ä. lösen. Vf.

warnen zum Schlusse vor übereilten Schlußfolgerungen auf eine stattgefundene Verfälschung lediglich auf Grund des Gehaltes an flüchtigen SS. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 19. 390—94. Juli. Rennes. Städt. Lab.) DÜSTERBEHN.

C. N. Peltriset, *Über anormale Butter*. Allgemeine Erörterungen über den Begriff einer normalen und anormalen Butter, über die Ursachen, welche der Entstehung einer anormalen Butter zugrunde liegen können, und über die Möglichkeiten der Unterscheidung einer anormalen und einer mit Margarine versetzten Butter. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 19. 394—403. Juli.) DÜSTERBEHN.

Duschan D. Kedrovitsch, *Über Rohphytosterine aus Cocosfetten, Rohcholesterine aus Butter und den Nachweis von Verfälschungen der Butter mit Cocosfett*. 6 Cocosfette enthielten 0,09—0,30% Rohphytosterin; F. der Acetate betrug 122—125%. Mehrere Sorten Butterfett enthielten 0,3% Rohcholesterin, F. der Acetate 113 bis 113,5%. Bei Unters. von Gemischen nach BÖMER (Phytosterinacetatprobe) gelang es, noch 10% Cocosfett in Butterfett nachzuweisen. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.-u. Genußmittel 24. 334—35. 1/9. [1/8.] Würzburg. Pharmazeut. Inst. d. Univ.) RÜHLE.

Medizinische Chemie.

Carl Lange, *Über die Ausflockung von Goldsol durch Liquor cerebrospinalis*. Bei der Unters. von Liquor cerebrospinalis, der mit 0,4% NaCl verd. ist, mittels kolloidalem Gold zeigt sich, daß n. Liquor in jeder Verdünnung die rote Farbe des Goldsols unverändert läßt; Ausflockung bei irgendeiner Verdünnung hat pathologische Bedeutung. Die Stärke der Rk. geht beiluetischen Affektionen des Zentralnervensystems ungefähr der Lymphocytose parallel, sie ist quantitativ feiner als die Globulinrk. und WASSERMANNsche Rk. im Liquor. Die Lage des Ausflockungsmaximums in der Verdünnungsreihe ist geeignet, qualitative Differenzen erkennen zu lassen, durch welche sich die für Lues typische Rk. von der bei den übrigen Erkrankungsformen, die eine positive Goldrk. zeigen können, z. B. Hirntumoren, Blutungen, tuberkulöse und eitrige Meningitiden differenzieren lassen. (Berl. klin. Wchschr. 49. 897—901. 6/5. [15/2.]* Berlin. HUFELANDSche Ges. Dermatol. Abtlg. des RUDOLF VIRCHOW-Krankenh.) PROSKAUER.

G. Patein und E. Roux, *Die qualitativen und quantitativen Veränderungen der Zusammensetzung der Harnweißsubstanzen*. Vf. suchen aus dem Verhältnis von Globulin zu Albumin im Harn Anhaltspunkte über den Verlauf verschiedener Nierenerkrankungen zu gewinnen. Zur Best. des Albumins verwende man ein Harnquantum mit ca. 0,3 g Gesamteiweiß. Der Harn wird mit Na₂CO₃ neutralisiert, mit 90 g MgSO₄ pro 100 cem versetzt, filtriert, das Filtrat mit 1½ seines Volumens W. verd., mit Eg. angesäuert u. das Albumin durch Kochen koaguliert. Das Globulin wird als Differenz von Gesamteiweiß und Globulin bestimmt. Das Gesamteiweiß ergibt sich durch Hitzekoagulation des mit Eg. angesäuerten u. mit 20 g Na₂SO₄ pro 100 cem versetzten Harnes. Die Bestst. ergaben bei chronischer Albuminurie eine Konstanz des Verhältnisses Globulin:Albumin, bei anderen Typen von Nephritis, wo eine histologische, jedoch keine funktionelle Läsion der Niere vorlag, war die Menge des Globulins sehr gering, bei funktionell geschädigter Niere überwog das Globulin bisweilen das Albumin. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 6. 62—69. 16/7.) GUGGENHEIM.

Eduard Vogt, *Versuche über die Übertragbarkeit des Verbrennungsgiftes*. Das Studium der Vergiftungserscheinungen nach einmaliger Verbrennung von Ratten,

Meerschweinchen, Mäusen, sowie der Symptome, welche bei Verbrennung paratibiotischer Tiere und bei Transplantation von Verbrennungsherden auftreten, läßt den direkt auf eine Verbrennung eintretenden Tod als Shockwirkung erkennen. Der Spätod ist dagegen auf eine Vergiftung des Organismus zurückzuführen, die Vergiftung geht vom Verbrennungsherde aus, in dem sich primär toxische Prodd. bilden, die dann durch dauernde Resorption eine Sensibilisierung des Organismus zustande bringen und hiermit einen Überempfindlichkeitstod hervorrufen. Die toxischen, krampferregenden Prodd. sind nicht *Peptone* und nicht *Methylguanidin* (vgl. HEYDE, Zentralblatt f. Physiol. 25. 441; C. 1911. II. 1475). Der Verbrennungsharn erwies sich giftig. In den Parabioseverss. besitzt der Harn des Partners dieselben giftigen Eigenschaften wie der Harn des verbrannten Tieres. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 11. 191—222. 9/7. Marburg. Chirurg. Klinik und Poliklinik.)

GUGGENHEIM.

J. Gajja, *Über die Entfernung des Pankreas beim Meeradler (Haliaeetus albicilla)*. Die Pankreasexstirpation verursacht beim Meeradler eine merkliche Glucosurie (1%), sowie eine starke Hyperglucämie (4,5%). (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 306—7. [22/7.*])

GUGGENHEIM.

James J. Hogan und Martin H. Fischer, *Zur Theorie und Praxis der Transfusion*. Normalen Kaninchen wurde ein Dauerkatheder eingelegt, und es wurde die Harnsekretion längere Zeit hindurch $\frac{1}{4}$ -stündlich gemessen; analogen Verss. wurden Tiere unterworfen, denen man intravenös Lsgg. von NaCl, Pferdeblutserum, Gelatine, Gelatine + NaCl und von Na-Caseinat + NaCl injiziert hatte. Die Injektion von NaCl-Lsg. hatte eine stark gesteigerte Harnsekretion zur Folge, wogegen nach Injektion der genannten Kolloidlsgg. die Harnsekretion normal blieb. Die Verss. gestatten die Beantwortung der Frage, weshalb das Blut in den Blutgefäßen bleibt, und weshalb zu therapeutischen Zwecken injizierte Salzlsgg. bald nach der Injektion wieder ausgeschieden werden. Das Blut bleibt in den Gefäßen, weil es kein „freies“ Wasser enthält; alles H_2O ist als Hydratationswasser an die vorhandenen Kolloide gebunden. Eine Salzlsg. verschwindet dagegen schnell aus dem Gefäßsystem, weil sie „freies“ H_2O enthält. (Kolloidchem. Beihefte 3. 385—416. 1/8. Cincinnati, Ohio. Physiol. Univ.-Lab.)

HENLE.

A. I. Ringer, *Über den Einfluß von Glutarsäure auf Phlorrhizindiabetes*. Bestst. des von phlorrhizinierten Hunden vor und nach subcutaner Injektion von Glutarsäure ausgeschiedenen Gesamt-N, der Glucose, des Acetons und der β -Oxybuttersäure haben ergeben, daß die Glutarsäure — entgegen den Angaben von BAER und BLUM (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 10. 80; 11. 102; Arch. f. exp. Pathol. u. Pharm. 65. 1; C. 1907. II. 1007; 1908. I. 758; 1911. I. 1706) — die Ausscheidung der genannten Substanzen in keiner Weise beeinflusst. (Journal of Biol. Chem. 12. 223—26. Aug. Philadelphia. University of Pennsylvania.) HENLE.

Pharmazeutische Chemie.

Gustav Moßler, *Künstliche Alkaloide und ihre Anwendung als Heilmittel*. Vortrag, gehalten im Verein Österreich. Chemiker. (Österr. Chem.-Ztg. [2] 15. 240 bis 245. 15/9.)

FÖRSTER.

Richard Schreiber, *Über Fluidextrakte*. Es handelt sich um eine Bearbeitung der Preisaufgabe der HAGEN-BUCHOLZ-Stiftung für das Jahr 1910/11: „Ideale Fluidextrakte enthalten die wirksamen Bestandteile einer gleichen Gewichtsmenge

der betreffenden Droge. Es war festzustellen, ob dieses bei Extr. Chinae, Granati und Hydrastis fluid., dargestellt nach den Vorschriften der wichtigsten Arzneibücher, zutrifft und, falls dies nicht der Fall sein sollte, zu ermitteln, ob und wie sich diese Anforderung erfüllen ließe.“ Die vom Vf. ausgeführten zahlreichen Verss., wegen deren Einzelheiten auf das Original verwiesen werden muß, haben ergeben, daß es nicht möglich ist, Fluidextrakte von dem gleichen Alkaloidgehalt zu erhalten, wie ihn die ausziehenden Drogen aufweisen. (Apoth.-Ztg. 27. 600 bis 602. 7/8. 609—10. 10/8. 617—19. 14/8. 626—27. 17/8. Braunschweig. Pharm. Inst. d. Techn. Hochschule.) DÜSTERBEHN.

A. Hellriegel, Pro Spirit. Das von Luxemburg aus vertriebene Prod. „Pro Spirit“ ist acetonfreier Methylalkohol. (Apoth.-Ztg. 27. 567—68. 24/7. Lab. von J. G. BRAUMÜLLER & SOHN.) DÜSTERBEHN.

C. Mannich und L. Schwedes, Perboral. Das von der Chemischen Fabrik NASSOVIA, Wiesbaden, in den Handel gebrachte, als hochsauerstoffhaltige Verb. von Überborsäuren u. Parajodsulfosäure bezeichnete Prod. erwies sich bei näherer Unters. als völlig frei von Überborsäuren. Die wesentlichen Bestandteile des Perborals sind NaHCO_3 u. Borsäure; außerdem ist eine organische S., wahrscheinlich Weinsäure, und eine geringe Menge einer jodhaltigen Substanz vorhanden. Das Präparat lieferte überhaupt keinen aktiven O, ist also falsch deklariert. (Apoth.-Ztg. 27. 573—74. 27/7. Göttingen. Pharm. Lab. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

C. Mannich und L. Schwedes, Tinctura Ferri composita Marke C. m. Die von der Concordia medica in den Handel gebrachte Tinktur enthält nach den Unterss. der Vf. 0,126% Fe, 8,84% A. und 13,45% Zucker und stellt eine dunkelbraune, aromatisierte Fl. dar. (Apoth.-Ztg. 27. 566—67. 24/7. Göttingen. Pharm. Lab. der Univ.) DÜSTERBEHN.

K. Feist, Über Chininum tannicum. Ein schwefelsäurefreies, allen Anforderungen des Arzneibuches genügendes Präparat erhält man leicht, wenn man 31 g reines, wasserfreies Chinin und 75 g Tannin mischt, das Gemisch mit 50 cem A. anreibt und den Brei unter Umrühren zuerst bei 30—40°, zum Schluß bei 100° bei Lichtabschluß trocknet. (Apoth.-Ztg. 27. 567. 24/7. Gießen. Pharm.-chem. Abt. d. chem. Univ.-Lab.) DÜSTERBEHN.

Agrikulturrechemie.

E. Boullanger und M. Dugardin, Über den Mechanismus der befruchtenden Wirkung des Schwefels. (Vgl. BOULLANGER, C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 369; C. 1912. I. 1138.) Zusatz von wenig Dosen Schwefel begünstigt, größere Mengen schädigen die Arbeit der Nitrifikationsbakterien. Die Arbeit der ammonisierenden Bakterien wird begünstigt; die Menge des Ammoniaks wird beträchtlich, die der Nitrate um ein geringes vermehrt. Die das Wachstum begünstigende Wrkg. der Schwefelblüten ist auf den aktivierenden Einfluß zurückzuführen, welchen sie auf diejenigen Bakterien ausüben, welche die komplexen Stickstoffsubstanzen zerstören und in Ammoniakform überführen, weiter auf den Einfluß auf die Nitrifikationsbakterien. Die Pflanze findet bei Ggw. von Schwefel größere Mengen direkt assimilierbarer Ammoniums Salze vor. Die Wrkg. ist eine ähnliche wie bei Zugabe von Ammoniumsulfat. Das durch die Ammonisationsbakterien produzierte Ammoniak stammt ausschließlich aus der Stickstoffsubstanz des Bodens; letztere muß durch

Zuführung organischer N-Substanzen im Gleichgewicht gehalten werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 327—29. [22/7.*]) BLOCH.

F. Löhnis, *Fortschritte der landwirtschaftlichen Bakteriologie*. Sammelreferat der in den Jahren 1910 u. 1911 über das genannte Gebiet erschienenen Arbeiten. (Ztschr. f. Gärungsphysiologie, allgem., landw. u. techn. Mykologie 1. 340—70. August.) KEMPE.

P. Vageler, *Über die Böden des Mbala-Wembäre-Steppenzuges südlich des Viktoriasees als Grundlage der wirtschaftlichen Bewertung des Gebietes*. Aus der umfassenden, durch zahlreiche Tabellen und Karten erläuterten Arbeit des Vfs. ist folgendes hervorzuheben: 1. Ohne Bewässerungsanlage, die den Ausfall der Regengängen zu decken gestattet, muß der wirtschaftliche Wert der Mbalasteppe als gering bezeichnet werden. Genügende Bewässerung und Gelegenheit zur Entwässerung gestatten besonders im Süden erfolgreichen Anbau von Reis u. Baumwolle. — 2. Das obere Wembärebecken kann nach seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften als idealer Baumwollboden bezeichnet werden. — 3. Die Böden der Manyongaebene und das untere Wembärebecken bilden bei geregelter Bewässerung einen vorzüglichen Baumwollboden. (Der Pflanze 8. 361—88. Juli.) GRIMME.

Th. Marr, *Resultate der chemischen Untersuchung der Zuckerrohrböden auf Java*. Tabellarische Zusammenstellung und Besprechung von Bodenanalysen. (Mededeel. Proefstation Java-Suikerind. 1912. 653—714. Sep. v. Vf.) HENLE.

C. J. Milo, *Betrachtungen über Kalkstickstoff und seine Zersetzung im Boden*. III. Teil. (Forts. von S. 1054.) Kalkstickstoff ist hygroskopisch, absorbiert H_2O und CO_2 aus der Luft u. gibt N ab; durch trockne Aufbewahrung kann man den N-Verlust vermeiden. Im ersten Stadium der Zers. entsteht aus dem Ca-Cyanamid Cyanamid und danach Harnstoff; im zweiten Stadium entsteht aus dem Harnstoff NH_4 -Carbonat. Letztgenannte Zers. wird teilweise durch Mikroorganismen bewirkt; das gebildete NH_3 wird durch den schweren Boden absorbiert. In einem wenig absorptionskräftigen Boden entstehen aus Ca-Cyanamid basische Salze und Cyanamid; diese Verbb. bleiben lange im Boden und gehen langsam in NH_3 über. (Mededeel. Proefstation Java-Suikerind. 1912. 601—34. Sep. v. Vf.) HENLE.

B. Wunder, *Untersuchung und Bewertung der Baumwollzuchtplanzen*. Anleitung zur Bewertung von Baumwollzuchtplanzen auf Grund von Kapselzahl, Kapselertrag, Wuchs, Wollprozenten und 100-Korngewicht. (Der Pflanze 8. 398 bis 411. Juli. Mpanganya. Deutsch-Ostafrika.) GRIMME.

Gustav Koecher und Kurt Ribbentrop, *Zur Verwertung des Kartoffelkrautes*. Unter Hinweis auf die Unterss. von VÖLTZ u. BAUDREXEL (S. 1147) berichten Vff. über günstige Erfahrungen, die sie bei der Verfütterung von getrocknetem Kartoffelkraut gemacht haben. Es ist notwendig, das noch grüne Kraut zu verwenden. (Ztschr. f. Spiritusindustrie 35. 439—40. 15/8. Schwanebeck [Kreis Oschersleben].) KEMPE.

Mineralogische und geologische Chemie.

L. Gurwitsch, *Chemie und Technologie des Erdöls*. Bericht über den Stand im Jahre 1911. (Ztschr. f. angew. Ch. 25. 1897—1904. 13/9. 1948—52. 20/9. St. Petersburg.) BLOCH.

Erich Siegfried, *Die Naphthalagerstätten der Umgebung von Solotwina. Ein Beitrag zur Tektonik des Karpathenrandes in Ostgalizien.* Der Vf. bespricht die Entstehung des Erdöls vom geologischen Standpunkt aus. Der Ursprung des Rohöls ist in den die Dobrotower Schichten unterlagernden bituminösen Menelitschiefern zu suchen. Die Beschaffenheit des Öles aus den einzelnen Horizonten ist nicht überall die gleiche, sondern ist in ganz gesetzmäßiger Weise verändert. Je tiefer die Horizonte liegen, desto höher ist das spezifische Gewicht des Rohöles, desto mehr nimmt der Gehalt an leichten Ölen (Benzin) ab und an schweren (Leuchtpetroleum und Schmierölen) zu, und desto größer wird die Menge an gel. festen KW-stoffen. Die sekundäre Natur der Öle der oberen Horizonte ist offenkundig, man ist sich jedoch nicht darüber klar, in welcher Weise die Wanderung vor sich gegangen ist. Analysen des Öles von Bitkow zeigten, daß der Benzingehalt gegen früher abgenommen hat, u. die schweren Öle in größeren Mengen vorhanden sind. Weder das Rohöl von Bitkow, noch seine Destillate sind optisch aktiv. Das Öl des tiefen Horizontes von Boryslaw ist bedeutend paraffinreicher, als das früher gewonnene Öl aus den oberen Teufen. Das Öl von Pasieczna ist dem Bitkower sehr ähnlich, von bräunlicher Farbe, etwas durchsichtig und in geringem Maße grün fluoreszierend. D. durchschnittlich 0,772 bei 17°; weist eine geringe Drehung auf. Die Beschaffenheit des Öles von Jablonka ist eine von dem übrigen Ölvorkommen des Gebietes vollkommen verschiedene. Das Öl steht fern von den KW-stoffen der Paraffinreihe, D. ist außerordentlich hoch (0,95), die Konsistenz ist die eines Schmieröles. Alle Prodd. zeichnen sich durch einen eigentümlichen, fäkalienartigen Geruch aus, alle Fraktionen haben eine rötlich opalisierende Färbung, welche am Licht schnell an Tiefe zunimmt. Das Rohöl und Destillate von 240° ab nehmen nur schwer Feuer an. Das getrocknete Rohöl wurde bei gewöhnlichem Druck destilliert. Dabei entweicht H_2S , das Destillat von 100—255° bildet eine bräunlichgelbe, durchsichtige Fl. vom D. 0,867 und riecht stark nach Mercaptanen. Dieses Öl ist in W. nur swl., dagegen in einem Gemisch von Ä. u. A. sl. Verd. SS. entziehen dem Öl kleine Mengen von Pyridinbasen. Es läßt sich sulfonieren, wobei sich ein braunes Harz ausscheidet. Das Ammoniumsalz dieser Sulfosäure ist in W., wie auch in Ä. und A. unl. Im Kolben bleibt ein zäher Teer, der ein gutes Schmiermaterial darstellt. Bei der Dest. bei vermindertem Druck tritt bei 246° Zers. ein, es entweicht H_2S . Das Prod. ist dunkler gefärbt, in Ä. + A. ll., läßt sich sulfurieren und als Ammoniumsalz ausscheiden, D. 0,901. Im Kolben bleibt ein Pech, das gar keine SS. mehr enthält. Es ist zu vermuten, daß dieses Öl aus Fischresten entstanden ist. Weiter wird das Auftreten von *Erdwachs* in dem Gebiet besprochen, sowie das Vorkommen von *Schwefel* bei Boryslaw. Die B. des S ist erfolgt durch den Einfluß der KW-stoffe auf die im Salzton ursprünglich enthaltenen Sulfate. Es scheidet sich H_2S aus, der mit dem O der Luft reagiert. Andererseits wird Gips durch Methan u. die entstehende CO_2 in $CaCO_3$ und H_2S umgewandelt. Mit dieser Reduktionswrkg. steht die völlige Sulfatfreiheit der Grubenwässer im Einklang. Analog erfolgt die Reduktion der Sulfate von Schwermetallen in Lsg. Bleiglanz und Zinkblende wurden früher in den oberen Teufen der Erdwachsgruben gefunden. Aus dem *Markasit* haben sich als sekundäre Mineralien Anhydrit und Aragonit gebildet. Die B. ist jedenfalls durch Oxydation des Markasits erfolgt, die entstandene freie H_2SO_4 bildete mit dem vorhandenen Kalk schwefelsauren Kalk, und durch die hohe Wärme oder B. von überschüssiger H_2SO_4 entstand Anhydrit und aus diesem durch teilweise Reduktion durch KW-stoffe Aragonit. Die ganze Scheitelzone in Dzwiniacz ist mit Erdwachs imprägniert und enthält bis zu 90%. Das reine Stufenwachs, als „Pasmowachs“ bezeichnet, ist klumpenartig, meist von brauner bis rötlicher Farbe, oft aber auch hell- bis dunkelgrün. F. schwankt zwischen 70—95°. In tiefen Sohlen

trifft man ein bedeutend weiches Wachs, „Kindybal“ genannt, dessen F. bedeutend niedriger ist, besteht bis zu 90% aus reinem Paraffin, während eigentliches Erdwachs in der Hauptsache aus Ceresin besteht. Ferner werden die verschiedenen Theorien der Genesis von Erdwachs besprochen. Der Vf. hält die sekundäre Entstehung durch Abscheiden des Paraffins normaler Rohöle u. Umwandlung desselben in Ceresin für die wahrscheinlichste. Schließlich gibt der Vf. einen historischen und wirtschaftlichen Überblick über die Produktion des Gebietes. (Petroleum 7. 1049—53. 3/7. 1106—18. 17/7. 1176—83. 7/8. 1239—49. 21/8. 1320 bis 1341. 4/9. u. 1419—26. 18/9. Frankfurt a/Main.) JUNG.

J. Tillmans und O. Heublein, *Über die kohlen-sauren Kalk angreifende Kohlen-säure der natürlichen Wässer*. Die vorliegenden Unterss. bezweckten die Feststellung, wann ein CO_2 -haltiges W. auf CaCO_3 angreifend zu wirken vermag, und wann dies nicht der Fall ist. Nach den in der Literatur vorhandenen Angaben erklärt sich die schon länger bekannte Tatsache, daß ein weiches W. mit freier CO_2 sehr viel angreifender auf CaCO_3 einwirkt als ein hartes W. mit demselben CO_2 -Gehalt dadurch, daß zwischen CaCO_3 und freier CO_2 einerseits und $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ und freier CO_2 andererseits ein chemisches Gleichgewicht existiert derart, daß zu jedem Gehalt an $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ eine bestimmte Menge von freier CO_2 gleichzeitig im W. gel. vorhanden sein muß, die dazu dient, das Dicarbonat vor der Zers. zu schützen. Diese freie CO_2 kann dann gegen CaCO_3 keine angreifenden Eigenschaften besitzen. Vff. haben die in diesem Sinne zu jedem Gehalt an $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ notwendige, also nicht angreifende freie CO_2 durch den Vers. ermittelt. Mit Hilfe dieser Befunde, die in Tabellen zusammengestellt sind, kann man nach Ermittlung der gebundenen und freien CO_2 für jedes natürliche W. den Teil der freien CO_2 angeben, der gegen CaCO_3 angriffsfähig ist, eine Ermittlung, die durch die mitgeteilten Kurven sich sehr einfach gestaltet.

Die von den Vff. ermittelten Zahlen stehen in Übereinstimmung mit Werten, die SCHLÖSING (C. r. d. l'Acad. des sciences 74. 1552; 75. 70; C. 1872. 498) bei Verss. über die Löslichkeit von CaCO_3 in CO_2 -haltigem W. angestellt hat. Auf dieser Arbeit fußen die übrigen chemisch-physikalischen Arbeiten über diesen Gegenstand; diese wurden den Vff. erst nach Beendigung ihrer Verss. bekannt. Die von Vff. für $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ und zugehörige freie CO_2 gefundenen Zahlen gelten annähernd auch für $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ und die dafür nötige freie CO_2 . Bei Mischungen von erheblichen Mengen von $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ und $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ treten jedoch im Gehalt an zugehöriger freier CO_2 erhebliche Abweichungen auf. Bei weichen Wässern oder bei solchen, bei denen die MgO nur einen geringen Bruchteil vom CaO ausmacht, wie das bei der Mehrzahl der natürlichen Wässer zutrifft, kann der angriffsfähige Teil der freien CO_2 ohne merkliche Fehler in der angegebenen Weise aus den in vorliegender Arbeit mitgeteilten Befunden ermittelt werden. Dagegen empfiehlt es sich, bei harten Wässern, bei denen gleichzeitig viel MgO zugegen ist, die Ablesung durch den Vers. zu kontrollieren.

Gleiche Mengen angriffsfähiger CO_2 greifen CaCO_3 bei weichen Wässern schneller an als bei härteren. Jedes W., das eine Carbonathärte besitzt, muß auch freie CO_2 besitzen, und zwar mindestens so viel, als zu dem vorhandenen Dicarbonat gehört, vorausgesetzt, daß nicht gleichzeitig größere Mengen von $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ vorhanden sind. Ein W. mit 10° Carbonathärte muß danach schon etwa 11 mg freie CO_2 , ein W. von 15° schon etwa 45 mg freie CO_2 , i. l. enthalten, die allerdings nicht angriffsfähig sind. Aus den obigen Befunden ergibt sich, daß die Frankfurter Entsäuerung zweckmäßig nur bei verhältnismäßig weichen Wässern angewandt wird (SCHEELHAASE, D. Bauzeit. 1908. Nr. 24; Journ. f. Gasbeleuchtung 52. 822; C. 1909. II. 1705), und daß z. B. v. FEILITZSCH (Journ. f. Gasbeleuchtung

54. 1247) in Braunschweig für die Entsäuerung eines etwa 13–15° carbonatharten W. schlechte Resultate erhalten mußte.

Eine gewisse Bedeutung hat die hier in Rede stehende Frage auch bei *Eisenungsanlagen*; es ist möglich, daß das zu weit gehende Entfernen der freien CO_2 einer der Gründe für die bisweilen beobachtete sogenannte *Wiedervereisung* des W. ist, indem nämlich infolge Ausfällung von CaCO_3 die freigemachte halbgebundene CO_2 die Leitungsrohre angreift. Durch allmähliches Ausfällen des gel. Ferrohydrocarbonats mit Hilfe des O wird dann ein derartiges W., trotzdem es eisenhaltig ist, wieder Eisentrübungen zeigen können. — Es ist schließlich nicht ausgeschlossen, daß gewisse Beziehungen der Kalkaggressivität zu der Lsg. von Pb und Fe bestehen. Vf. erwähnen Beobachtungen, wonach CaCO_3 nicht angreifende Wässer weder $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ aus Fe in nennenswerter Menge bildeten, noch eine Bleilsg. zeigten. (Gesundheits-Ing. 35. 669–77. 24/8. Frankfurt a. M. Städt. hyg. Inst.)

PROSKAUER.

S. Di Franco, *Über Einschlüsse der Ätnalava von Rocca S. Paolo bei Paterno*. Vf. berichtet an der Hand von 12 Bildern über Einschlüsse von Mineralien in dem erkalteten Lavastrom des Ätna. Es lassen sich hauptsächlich 3 Arten von Einschlüssen unterscheiden, nämlich Kalk, Ton, Sandstein, welche wiederum Einsprengungen der verschiedensten Mineralien zeigen. Außerdem ist die Lava selbst von Mineralbrocken durchsetzt. Betreffs Einzelheiten wird auf das Original verwiesen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 21. II. 249–56. 25/8. [19/5.] Catania. Mineralog. und vulkanolog. Inst. d. Univ.)

GRIMME.

Analytische Chemie.

L. Barthe, *Jahresbericht über die analytische Chemie*. Bericht über die Publikationen des Jahres 1911 auf dem Gebiete der analytischen Chemie. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 19. 350–58. Juni. 414–20. Juli.)

DÜSTERBEHN.

Ottomar Wolff, *Zur Lumineszenzanalyse*. Anschließend an die Unterss. der rotleuchtenden Teile von Pottasche im ultravioletten Licht (Chem.-Ztg. 36. 197; C. 1912. I. 1054) wurde die Fluorescenz der blauleuchtenden Teile untersucht. Diese Teilchen enthalten immer organische Substanzen, welche das blaue Leuchten bedingen. Verschiedene synthetisch dargestellte reine Pottaschepräparate zeigten niemals eine Spur blauer Fluorescenz. Käufliche Pottasche dagegen zeigte oft außer roten und blauen Teilchen auch solche, die in Grün und Orange fluorescierten. In vielen Fällen wird das Leuchten der blauen Teilchen durch mechanische Verunreinigungen, wie Filterfasern, Korkstückchen, bedingt. Immer läßt sich die Fluorescenz durch Glühen beseitigen. Im Fluorescenzmikroskop von LEHMANN (Physikal. Ztschr. 13. 35; C. 1912. I. 625) zeigten die rotfluorescierenden Körner, daß die Fluorescenz nicht gleichmäßig verteilt ist, sondern an kleine Kryställchen von Schwefelkalium gebunden ist, während die blauleuchtenden Teilchen vollkommen homogen, sofern es sich nicht um Fasern oder dergl. handelt, leuchten. Es liegt also eine chemische Verb. der Pottasche mit einer organischen Substanz vor. Alles bisher von der Pottasche Gesagte läßt sich auch auf calcinierte Soda anwenden, denn Schwefelnatrium fluoresciert ebenfalls im ultravioletten Licht rot. Ferner wurde das Leuchten einiger Sublimatpräparate untersucht. Das orange Leuchten wird durch Beimengungen von Kalomel verursacht. Reines Kalomel leuchtet orange. Das Leuchten läßt sich nur an kalten Präparaten beobachten. Ganz reines Sublimat leuchtet nicht. Durch das Leuchten läßt sich die Ver-

unreinigung von Sublimat, sowie die Zers. von Sublimatlsgg. feststellen. Festes Sublimat zers. sich nicht, es ließ sich auch nach Monaten keine Spur leuchtender Kalomelteilchen nachweisen. Dagegen zeigt reinstes Sublimat beim Umsublimieren Zers., die mit bloßem Auge nicht bemerkt wird. Bestrahlt man aber das Sublimationsröhrchen mit ultraviolettem Licht, so bemerkt man, daß sich Kalomel gebildet hat, das sich ringförmig an den Wandungen des Gefäßes abgelagert. Es muß eine Dissoziation des Quecksilberchlorids beim Sublimieren stattfinden. *Metalle* zeigen im ultravioletten Licht keinerlei Fluorescenz. Von vielen anderen Hg-Verbb., die untersucht wurden, zeigte nur *Quecksilberbromür* ein dem Kalomel sehr ähnlich gefärbtes Leuchten. Der Vf. weist auf die Bedeutung der Unterss. mit ultraviolettem Licht für die analytische Chemie hin und führt zum Schluß *Anthracen* noch als Beispiel an. Reines Anthracen leuchtet blau, unreines dagegen grün. (Chem.-Ztg. 36. 1039. 12/9. Techn.-chem. Inst. Univ. Jena.) JUNG.

G. D. Elsdon und Norman Evers, *Die Bakteriologie kohlen-sauren Wassers*. Die Unterss. bezweckten festzustellen, ob die bakteriologische Prüfung kohlen-sauren Wassers, das bereits Tage und Wochen auf Flasche gelagert hat, noch Schlüsse ermöglicht auf die Reinheit des zur Herst. verwendeten W. Es hat sich gezeigt, daß diese Prüfung von wenig Wert ist, da die CO_2 eine starke Abnahme der Zahl der Bakterien bewirkt, mit Ausnahme solcher, die in Glucose- u. Taurocholatsg. Säure- u. Gasentw. bewirken; in solchem Falle scheinen die Ergebnisse noch 1 Woche nach der Flaschenfüllung zutreffend zu sein. (The Analyst 37. 395 bis 398. Sept. Birmingham. City Analysts Lab.) RÜHLE.

Pierre Thomas, *Über eine Farbenreaktion des Ammoniakts*. Versetzt man eine selbst sehr verd. Lsg. von NH_3 oder einem Ammoniumsalz mit einem Überschusse an Phenollösung u. einer geringen Menge eines Alkalihypochlorids, so erhält man eine intensive, reinblaue Färbung. Monomethylamin und Glykokoll geben die gleiche Rk. mit derselben Intensität wie NH_3 , während die übrigen hier in Frage kommenden Körper in genügend starker Verdünnung die Rk. nicht wesentlich beeinflussen. Man kann daher diese Farbenrk. zur *quantitativen colorimetrischen Best. des NH_3* benutzen. Zu diesem Zwecke vergleicht man die erhaltene Färbung mit solchen von Typylsgg., die man aus 5 ccm einer NH_4Cl -Lsg. 1 : 10000 bis 1 : 500000, 1 ccm 4%ig. Phenollsg. und 1 ccm des zuvor mit der 10-fachen Menge W. verd. käuflichen Javellewasserextraktes bereitet. — Die Beobachtung von N. TARUGI u. F. LENCI (Boll. Chim. Farm. 50. 907; C. 1912. I. 650), wonach alle Verbb. mit dem NH - oder NH_2 -Rest diese Farbenrk. geben, hält Vf. für ungenau, da es in vielen Fällen nicht leicht sein dürfte, diese Körper völlig NH_3 -frei zu erhalten. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 11. 796—99. 5/8.) DÜSTERBEIN.

G. Bressanin, *Eine andere Anwendung des Verfahrens der Jodidfällung in schwefelsaurer Lösung*. (Vgl. S. 684.) Genau so wie As und Sb gibt Sn mit KJ in schwefelsaurer Lsg. (50° Bé.) eine Fällung. Die Schärfe dieser Rk. ist viel größer als die der Fällung mit HgCl_2 . Der entstehende Nd. ist kanariengelb, löst sich zum Gegensatz des As-Nd. sehr leicht in HCl , von dem Sb-Nd. unterscheidet er sich durch die Farbe (Sb-Nd. = rotorange) und seine große Löslichkeit in HCl . Die Verss. des Vfs., die Rk. zur quantitativen Best. von Sn zu benutzen, mißlingen. Bei Stannosalzen war die Fällung nicht quantitativ, Stannisalze gaben überhaupt keine Fällung. Dagegen gelang leicht die *Best. von As oder Sb neben Pb und Sn*. Zur Ausführung der Best. wird die Substanz in Königswasser gel., auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, Rückstand bei gelinder Wärme in

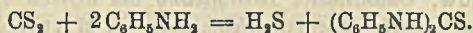
H_2SO_4 von 50° Bé. gel. Ein Zusatz von etwas Seignettesalz oder Weinsäure beschleunigt die Lsg. Die erhaltenen Resultate stimmen sehr gut mit der Theorie.

Des weiteren gibt Vf. eine *Methode zur Best. von kleinsten Mengen As in Handelskupfer*. 0,5 g Cu, in kleinen Stückchen, werden in der Kälte oder unter gelinder Erwärmung in einer Porzellanschale in 5 cem Königswasser gel., Abdampfen zur Trockne und in ca. 250 cem H_2SO_4 von 50° Bé. lösen. Abkühlen und in einem Becherglase mit 25 cem 30%ig. KJ-Lsg. versetzen. Das abgeschiedene Jod muß in Lsg. bleiben. 20 Minuten stehen lassen, Nd. durch Asbest abfiltrieren, auswaschen mit 30—40 cem H_2SO_4 , welche 5% der 30%ig. KJ-Lsg. enthält, AsJ_3 aus dem Nd. durch SO_2 -Lsg. herauslösen, Lsg. mit $NaHCO_3$ alkalisieren und Jod mit Thiosulfat titrieren. Die Genauigkeit der Resultate ist sehr gut. (Gazz. chim. ital. 42. II. 97—101. 31/8. [15/4.] Padua. Chem.-pharm. u. toxikol. Inst. d. Univ.)

GRIMME.

N. Tarugi und F. Sorbini, *Arsenxanthogenat in der chemischen Analyse*. Zur Herst. von *Arsenxanthogenat*, $As(SCSOC_2H_5)_3$, gehen Vf. entgegen den Annahmen anderer Autoren nicht von $AsCl_3$, sondern von einer leicht alkal. Lsg. von Kaliumarsenit aus. Man vermischt mit einer Lsg. von Kaliumxanthogenat, läßt etwa $\frac{1}{4}$ Stde. stehen, säuert mit Eg. an, wäscht den krystallinischen Nd. mit W. und krystallisiert nach dem Trocknen über H_2SO_4 aus Lg. um. Besser gelingt die Reinigung durch Kochen nach dem Ansäuern mit Eg. Der Nd. schmilzt und schwimmt als hellgelbe Fl. auf der Mutterlauge. Man trennt die beiden Schichten und krystallisiert die As-Verb. nach dem Erstarren aus Lg. Die angestellten Mol.-Gew.-Bestst. ergaben einfache Molekulargröße. Zur Best. des As u. S gibt man etwas Substanz in ein ca. 70 cm langes Rohr, kühlt mit Eis und fügt allmählich konz. HNO_3 hinzu, schließt schnell das Rohr und erhitzt mindestens 5 Stdn. auf 160°. Nach dem Abkühlen verdünnt man mit W., dampft einen aliquoten Teil der Lsg. zur Trockne ein und nimmt in verd. HCl auf. In gleicher Weise gelingt die Herst. des Xanthogenats aus einer ammoniakalischen Lsg. von As_2S_3 . Arseniate werden zunächst zu Arseniten reduziert. Arsenxanthogenat hat F. 94,8° (korr.), ist vollständig unl. in k. und w. W., ist auch bei sehr langer Einw. von Wasserdampf nicht flüchtig. Wl. in k. A., mehr in w. A., sl. in k. Bzl., in CS_2 , CCl_4 , Chlf., etwas l. in Ä., l. in w. Lg., swl. in k. Lg., l. in w. Glycerin, in Pflanzenölen, Vaseline u. Lanolin. Beim Erwärmen mit Anilin liefert es quantitativ Diphenylsulfoharnstoff und As_2S_3 . Durch längeres Erhitzen auf seinen F. zerfällt es in As_2S_3 , C_2H_5SH , CS_2 und CO_2 , bei stärkerem Erhitzen bilden sich flüchtige As-Verbb. Wird die nicht getrocknete, feuchte Verb. erhitzt, so entsteht außerdem Mercaptan und H_2S . Kalte Mineralsäuren sind ohne Einw., konz. w. H_2SO_4 bildet As_2S_3 , konz. HNO_3 As_2O_3 und Äthylidioxysulfocarbonat. Kalte Ätzalkalien lösen unverändert auf, beim Kochen entstehen Sulfarsenite. — Kaliumxanthogenat und Best. des As. Die glatte Umsetzung des As-Xanthogenats mit Anilin in Diphenylsulfoharnstoff und As_2S_3 benutzt Vf. zur Best. von kleinsten Mengen As, indem das abgeschiedene As-Xanthogenat mit einigen Tropfen Anilin auf dem Wasserbade im gewogenen Becherglase zunächst erhitzt, dann nach Aufhören der Rk. im Luftbad bei 150° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wird. Das zurückbleibende As_2S_3 wird zur Wägung gebracht. Ausbeute quantitativ. Bei sehr kleinen Mengen empfiehlt sich, statt das As-Xanthogenat abzufiltrieren es mit Chlf. aufzunehmen und letzteres wieder zu verjagen. Umgekehrt läßt sich natürlich die Methode auch zur Gehaltsbest. von Kaliumxanthogenat anwenden, welches in neuerer Zeit als Reblausmittel an Stelle von CS_2 immer mehr in Aufnahme kommt. — Volumetrische Xanthogenatbest. mit Arsenit. Von einer alkal. Lsg. von As_2O_3 von bekanntem Gehalte gibt man 10 cem in einen Schüttelzylinder von 150 cem Fassungsvermögen und versetzt mit 5 cem der zu untersuchenden Xan-

thogenatlg., schüttelt kräftig um und läßt $\frac{1}{4}$ Stde. stehen. Darauf ansäuern mit Eg., etwas verdünnen mit W., zur Lsg. des As-Xanthogenats mit 20 ccm Bzl. kräftig durchschütteln, absetzen lassen und wss. Lsg. auf 100 ccm auffüllen. In 10 ccm der wss. Fl. nach dem Neutralisieren mit NaHCO_3 As mit $\frac{1}{10}$ -n. Jodlg. zurücktitrieren 1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlg. = 0,024 g Kaliumxanthogenat. — Best. von CS_2 : 1. Als Diphenylsulfoharnstoff. Als Reagens dient eine Anilin- u. A.-haltige Arsenitlg. Man gibt die zu untersuchende Lsg. hinzu oder läßt die CS_2 -haltige Luft hindurchstreichen, einige Minuten stehen lassen, mit verd. H_2SO_4 neutralisieren und stark mit W. verdünnen. Nd. durch Umkrystallisieren von As_2S_3 reinigen. Weiße, perlmutterglänzende Krystalle, F. 151°. Ist α, β -Diphenylsulfoharnstoff. Der Chemismus erklärt sich aus folgender Formel:



Der Zusatz von Arsenit dient nur zur Bindung des H_2S . Leider verläuft die Rk. nicht quantitativ, so daß der Nachweis nur qualitativ geführt werden kann. — 2. Gewichtsanalytische Best. von CS_2 mit Arsenit. Zu einer mit etwas A. versetzten Lsg. von As_2O_3 in KOH läßt man unter Kühlung die CS_2 -haltige Lsg. zutropfen oder leitet die zu untersuchende Luft hindurch. Nach $\frac{1}{4}$ Stde. mit Eg. ansäuern, 12 Stdn. stehen lassen und Nd. zur Wägung bringen, oder bei sehr kleinen Mengen löst man mit Chlf. heraus und wägt den Rückstand nach Verdampfen des Lösungsmittels. — 3. Volumetrische Best. von CS_2 mit Arsenit. Ist analog der Best. von Xanthogenat. (Boll. Chim. Farm. 51. 361—70. Juni 1912. [25/7. 1911.] Pisa. Chem.-pharm. Inst.) GRIMME.

A. G. Levy, *Die Bestimmung von Kohlenstoff in Stahl*. Das Verf. der direkten Verbrennung gibt vielfach um ein geringes höhere Werte als die auf Lsg. beruhenden Verf. Die Ursache hierfür ist in den im Stahl gel. C-haltigen Gasen, wie CO_2 und CO, zu suchen; der hierdurch bedingte Fehler kann auf 0,02% und selbst mehr steigen (vgl. ISHAM, Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 577; C. 1911. II. 901). GOUTAL (Rev. Métallurgique, Mémoires 7. 8) zeigt, daß von den im Stahl enthaltenen Gasen beim Lösen in saurer Kaliumkupferchloridlsg. CO_2 in der Lsg. zurückbleibt, während CO zum Teil entweicht, wenn die Lsg. nicht mehr als 10% HCl gel. enthält, und die Temp. 45° nicht überschreitet. Die Ergebnisse einiger anderer Arbeiten hierüber werden tabellarisch zusammengestellt angegeben. (The Analyst 37. 392—95. September.) RÜHLE.

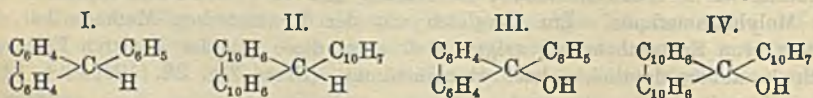
Wilhelm Fuchs und Paul Wagner, *Zur Bestimmung der citronensäurelöslichen Phosphorsäure in Thomasmehlen*. Die Vff. berichten über die Erfahrungen, die sie mit der von POPP (S. 955) als zuverlässig empfohlenen Fällungsmethode gesammelt haben. Die Ergebnisse der *Eisencitratmethode* decken sich genau mit den Resultaten der *Verbandsmethode*, des *Darmstädter Verf.*, der *NEUMANNschen* und der *Molybdänmethode*. Ein Vergleich mit der *LORENZschen* Methode bei der Unters. von Erntesubstanzen zeigte, daß auch diese mit der direkten Fällungsmethode außerordentlich scharf übereinstimmt. (Chem.-Ztg. 36. 1037—38. 12/9.) JUNG.

Fourneau und Pietre, *Unmittelbare Analyse der komplexen Lipoide durch Alkoholyse*. Alkoholyse des Lecithins. Frisch dargestelltes *Lecithin-POULENC* mit 1,76% N- und 3,86% P-Gehalt wurde in der doppelten Gewichtsmenge kaltgesättigter, methylalkoh. HCl gel., die Lsg. 1 Stde. auf 50° erhitzt und die M. sodann in üblicher Weise verarbeitet. 100 g Lecithin lieferten hierbei 68 g Methyl-ester, 24 g Calciumglycerophosphat und 14 g Cholinchlorhydrat. Das Cholinchlorhydrat enthält vielleicht noch eine andere Base. Das Methyl-estergemisch bestand

u. a. aus Methylstearat und -oleat. Das Calciumglycerophosphat ließ sich in zwei Fraktionen trennen, von denen die eine, swl. in W., krystallinisch und wasserfrei war. — Alkohololyse des Eigelbextraktes. 200 g *Eigelb* wurden nacheinander mit sd. Aceton, Methylalkohol und PAe. extrahiert und die vereinigten Extrakte der Alkohololyse unterworfen. Gefunden wurden 3,50 g Cholesterin, 38 g Lecithin und 60 g Fett. Das *Cholesterin* scheidet sich bei der Alkohololyse in auffallend reiner und krystallinischer Form ab. — In den *Nebennieren* fanden Vf. 3% Cholesterin und ca. 6% Lecithin. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 11. 805—10. 5/8. Inst. PASTEUR. Lab. f. therapeut. Chemie.) DÜSTERBEHN.

Th. Zerewitinow, *Quantitative Bestimmung des aktiven Wasserstoffs in organischen Verbindungen mittels Magnesiumjodmethyl*. 4. Mitteilung (3. Mitt.: Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 3590; C. 1911. I. 351). Nach HIBBERT (Journ. Chem. Soc. London 101. 328; C. 1912. I. 1501) scheiden die niederen Glieder der Fettalkohole bei der Rk. mit Magnesiumjodmethyl nicht die theoretische Menge Methan ab (Lösungsmittel: Phenethol). Unter Benutzung von Pyridin als Lösungsmittel konnte Vf. feststellen, daß auch diese Alkohole quantitativ mit einem Hydroxyl in Rk. treten; die Menge des dabei entwickelten Methans entspricht nahezu der Theorie. Untersucht wurden *Methyl-, Äthyl-, n-Propyl- und iso-Butylalkohol* (Tabelle im Original). — Wie früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2241; C. 1908. II. 445) gefunden wurde, reagieren Harnstoff und Thioharnstoff mit CH_3MgJ bei gewöhnlicher Temp. mit 2 Wasserstoffatomen, beim Erwärmen tritt noch 1 H-Atom in Rk., während das vierte nicht reagiert. Vf. hat nun das Verhalten folgender Diamine gegen Magnesiumjodmethyl untersucht: *Äthylendiamin, o-, m- und p-Phenylendiamin, Benzidin, o-Tolidin, o-Diaminostilben und Naphthendiamin*. Die Bestat. wurden sowohl in Pyridin, als auch in Anisollsg. ausgeführt. Aus den (im Original) tabellarisch zusammengestellten Versuchsergebnissen ist ersichtlich, daß Verbb. mit 2 Aminogruppen mit CH_3MgJ bei gewöhnlicher Temp. mit 2 H-Atomen, in der Wärme aber mit 3 H-Atomen reagieren. Das vierte aktive H-Atom tritt überhaupt nicht in Rk.

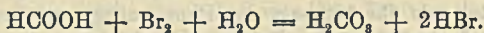
Nach GRIGNARD, COURTOT reagiert die CH_2 -Gruppe in Inden, Fluoren etc. unter gewissen Bedingungen mit magnesiumorganischen Verbb. Vf. hat diese Rk. quantitativ untersucht, indem er eine Reihe von Bestat. des aktiven Wasserstoffs im Inden, Fluoren, Dinaphthofluoren und ihren Derivaten mit Hilfe von Magnesiumjodmethyl in Pyridinlsg. ausführte. *Inden, Fluoren* und α, α' -*Dinaphthofluoren* reagieren bei gewöhnlicher Temp. nicht mit CH_3MgJ , jedoch beim Erhitzen (bis 85° im Laufe von 5 Minuten) quantitativ mit einem Wasserstoffatom, wobei 1 Mol. CH_4 ausgeschieden wird. — Die durch Ersatz eines H-Atoms der CH_2 -Gruppe durch ein KW-stoffradikal entstehenden Verbb., z. B. *Phenylfluoren* (I.) und α -*Naphthyl-[\alpha, \alpha'-*dinaphthofluoren]* (II.), reagieren beim Erhitzen mit CH_3MgJ gleichfalls*



mit einem H-Atom. — *Phenylfluorenol* (III.) und α -*Naphthyl-[\alpha, \alpha'-*dinaphthofluorenol]* (IV.), entstanden durch Einführung der OH-Gruppe an Stelle des H in die letztgenannten Verbb., müßten mit CH_3MgJ bei gewöhnlicher Temp. reagieren. Es zeigte sich indessen, daß dies nur teilweise der Fall ist; beim Erhitzen bis 85° jedoch erfolgt Rk. mit einem Wasserstoffatom; d. h. die Körper verhalten sich gegen CH_3MgJ wie tautomere Verbb. Man kann ihnen also eine tautomere Formel zuerteilen. — Nur diejenigen KW-stoffe sind zur Rk. mit CH_3MgJ befähigt, die*

nach dem Fluorentypus gebaut sind. Diphenylmethan, Dinaphthylmethan, Triphenylmethan, Trinaphthylmethan (α u. β), Trianisylmethan reagieren mit CH_3MgI weder bei gewöhnlicher Temp., noch beim Erhitzen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2384—89. 28/9. [9/7.] Moskau. Chem. Lab. der Techn. Hochschule.) JOST.

H. Mäder, *Über eine bromometrische Bestimmung der Ameisensäure*. Die neue Methode beruht auf der Tatsache, daß Ameisensäure durch Br, wenn auch langsam, so doch quantitativ oxydiert wird im Sinne der Gleichung:



Auf Grund seiner Verss. betreffs Einwirkungsdauer, Art und Menge der zuzusetzenden S. und der Menge des nötigen Bromid-Bromatgemisches gibt Vf. folgende Vorschrift: 10 ccm der auf einen Gehalt von ca. 0,3% HCOOH verd. Lsg. bringt man in eine bestens schließende Glasstopfenflasche von ca. 300 ccm Inhalt, gibt je 50 ccm KBr - und KBrO_3 -Lsg. (D.A.B. V.) hinzu, säuert mit 10 ccm offizieller H_3PO_4 an und läßt wohlverschlossen 12—15 Stdn. an dunklem Orte stehen. Hierauf gibt man 1 g KJ hinzu, schüttelt tüchtig durch, säuert mit 10 ccm HCl an und titriert nach 1—2 Minuten das ausgeschiedene Jod mit $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfatlsg. (Indicator Stärkelsg.). Die Anzahl verbrauchter ccm Thiosulfatlsg. ist von 30 in Abzug zu bringen. Der Rest $\times 0,0023$ ergibt die in 10 ccm der angewandten Verdünnung enthaltene Menge von HCOOH . (Apoth.-Ztg. 27. 746—47. 21/9. Königsberg. Pharm.-chem. Inst. der Univ.) GRIMME.

M. Rosenblatt, *Über die Bestimmung der Glucose in Gegenwart einiger Stickstoffsubstanzen nach der Methode von Gabriel Bertrand*. (Vgl. C. NEUBERG und M. ISHIDA, Biochem. Ztschr. 37. 142; C. 1912. I. 378.) Vf. hat experimentell festgestellt, daß die Glucosebest. nach G. BERTRAND (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 1285; C. 1907. I. 763) durch die Ggw. der 4- bis 8-fachen Menge von Glykokoll, Alanin, Leucin, Tyrosin, Asparagin, Asparaginsäure, Betain, Glutamin, Harnstoff und Pepton nicht oder doch nicht wesentlich beeinflußt wird. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 19. 411—13. Juli; Biochem. Ztschr. 43. 478—80. 31/8. Paris. Inst. PASTEUR. Lab. von BERTRAND.) DÜSTERBEHN.

Ernst Marriage, *Der Nachweis von Verfälschungen auf kolloidchemischem Wege*. Eine Möglichkeit zum Nachweis der Verfälschung teurer Marmeladen mit billigeren (Apfel- u. Stachelbeergelee) oder auch mit Agar bietet die Unters. eines Gemisches der geschm. Marmelade mit KJ , welche man nach dem Erkalten mit Bleinitratlsg. überschichtet. Aus den im Reagensglas zu beobachtenden Schichtungen des Jodbleis lassen sich Schlüsse betreffend die Reinheit der Marmeladen ziehen. Ein anderes zweckmäßiges Verf. ist folgendes: Auf einen angewärmten Objektträger, auf welchen ein Glasring von 18 mm Durchmesser aufgeklittet ist, bringt man einen Tropfen des mit 5% KJ versetzten Gels, drückt ein rundes Deckglas von 16 mm Durchmesser auf denselben, füllt die runde Zelle nach dem Erkalten mit 20%ig. Bleinitratlsg., versiegelt mit einem größeren Deckglas u. betrachtet die im Verlauf von 12—24 Stdn. sich bildenden Figuren u. Mk. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloide 11. 1—5. Juli.) HENLE.

Otto Richter, *Über schnelle Fettbestimmung im Kakao mittels Zeisscher Refraktometer*. Das Verf. zerfällt 1. in die Einstellung der Reagenzien, 2. in die Gewinnung der Fettlsg. und 3. in die refraktometrische Messung und Berechnung des Fettgehaltes. An Reagenzien werden verwendet eine Lsg. von 65 g Trinatriumphosphat in 1 l W. und ferner ein Gemisch gleicher Raunteile Ä. u. A. Werden

100 ccm der Phosphatlg. mit 25 ccm Ätheralkohol gemischt, so geht der A. völlig, der Ä. größtenteils in die Phosphatlg. über, und es bleibt je nach der Beschaffenheit des Ä. und A. ein Überschuß an Ä. von etwa 5 ccm. Menge und Brechungsindex dieses Überschusses sind bei 17,5° zu ermitteln, da diese Werte später bei Berechnung des Fettgehaltes aus dem Brechungsindex der Ätherfettlg. gebraucht werden. Die Reagenzien sind so aufeinander einzustellen, daß sich ein Überschuß an Ä. von 5 ccm ergibt. Zur Gewinnung der Fettlg. werden 10 g der feinpulverisierten Substanz mit so viel Ätheralkohol (etwa 25 ccm) von 17,5° während 5 Minuten geschüttelt als für 100 ccm der Phosphatlg. zur Erzielung von 5 ccm Überschuß an Ä. erforderlich sind. Bei weniger fein verteilter Substanz (Kakaobohnen) erwärmt man diese erst mit der Phosphatlg. (100 ccm) 5—10 Minuten, kühlt auf 17,5° ab und setzt nun den Ätheralkohol hinzu. Die Aufschließung in der Phosphatlg. bei Ggw. von Ätheralkohol geht sehr energisch vor sich, und die Ätherfettlg. sondert sich schnell ab. Die völlige Abscheidung dieser letzteren (bei 17,5°) braucht nicht abgewartet zu werden, da die Menge des Fettes nicht aus der Menge der Fettlg., sondern aus deren Brechungsindex ermittelt wird; dieser ändert sich nicht mehr, sobald alles Fett in Lsg. gegangen ist, was fast augenblicklich geschieht. Nach refraktometrischer Messung der Ätherfettlg. bei 17,5° ist das Fett zu isolieren und sein Brechungsindex bei 17,5° zu bestimmen. Die Berechnung des Fettgehaltes beruht auf der Tatsache, daß der Brechungsindex einer Mischung gleich ist dem arithmetischen Mittel aus den Brechungsindices ihrer Bestandteile, sobald zwischen diesen keine chemischen Umsetzungen stattfinden. Bedeutet:

- n den Brechungsindex des Fettes,
- n_1 den Brechungsindex des Fettlösungsmittels,
- n_2 den Brechungsindex der Fettlösung,
- x die ccm Überschuß des Fettlösungsmittels,
- y die D. des Fettes,
- z die Substanzmenge in g,

so ist der Fettgehalt (F) in Gewichts-%:

$$F = \left(\frac{n - n_1}{n - n_2} - 1 \right) \cdot \frac{100 \cdot x \cdot y}{z}.$$

F kann auch aus einer Tabelle abgelesen werden, die voraussetzt: 10 g Substanz, 5 ccm Ätherüberschuß vom Brechungsindex (n) = 1,3543 bei 17,5° u. reines Kakaofett mit einem Brechungsindex von 1,4653 bei 17,5°. Wegen aller Einzelheiten des Verf. muß auf das Original verwiesen werden. Die benötigten Meßröhren sind vom Vf. (Leipzig, Albertstr. 56), die vom Vf. geprüften eingestellten Reagenzien von der Firma Dr HEINRICH KÖNIG & Co., G. m. b. H. in Leipzig-Plagwitz zu beziehen. Das Verf. ist anwendbar nicht nur auf Kakaoerzeugnisse, sondern auch auf alle Stoffe, die keine Bestandteile enthalten, welche das Löslichkeitsverhältnis zwischen Phosphatlg. u. Ätheralkohol verschieben (W. in größerer Menge, SS.), und die durch diese Reagenzien aufschließbar sind. Hierher gehören die meisten trocknen Stoffe des Tier- u. Pflanzenreichs, insbesondere die gebräuchlichen Nahrungsmittelpräparate, Nüsse, Gewürzs, Hülsenfrüchte, Milchpulver, Käse usw. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 24. 312—19. 1/9. [26/6.]
RÜHLE.

P. Lehmann und E. Schowalter, *Polarimetrische Bestimmung von Stärke in Würstwaren*. Nach Besprechung der über die polarimetrische Best. der Stärke vorliegenden Literatur (vgl. KÖNIG, GREIFFENHAGEN u. SCHOLL, Ztschr. f. Unters.

Nährs.- u. Genußmittel 22. 706; Biochem. Ztschr. 35. 194; C. 1911. II. 1270) und einiger Vorverss. empfehlen Vf. folgendes Verf.: 27,5 g, bezw. 25 g fein zerschnittene Wurst werden mit 80 ccm alkoh. KOH (100 g KOH in 100 ccm W. gel. und mit 96%ig. A. zum Liter aufgefüllt) am besten über Nacht stehen gelassen und dann auf dem Wasserbade zur Lsg. erhitzt. Nach dem Dekantieren wird nochmals in gleicher Weise mit etwa 30 ccm alkoh. KOH behandelt u. mit 50—55%ig. A. ausgewaschen, bis die Waschl. mit S. keine Trübung mehr gibt. Der Filterrückstand wird dann samt dem Filter mit 25 ccm W. und 5 ccm $\frac{2}{1}$ -n. NaOH behandelt und die Stärke durch halbstündiges Erhitzen im Wasserbade gel.; nach dem Neutralisieren mit n. HCl (Phenolphthalein) wird 10 Min. mit 25 ccm n. HCl im Wasserbade unter Umschwenken erhitzt, dann abgekühlt, mit 12,5 ccm $\frac{2}{1}$ -n. NaOH neutralisiert und die Lsg. samt dem Filter in ein 100 ccm Kölbchen übergeführt. Vor dem Auffüllen gibt man zur Entfernung färbender Substanzen den aus 3 ccm Bleiessig und 6 ccm 10%ig. $\text{NH}_4 \cdot \text{NO}_3$ -Lsg. erhaltenen Nd. (also nicht mit der Lsg., aus der der Nd. fiel) von Bleihydroxyd hinzu. Nach dem Durchschütteln und Absitzen wird filtriert und das klare Filtrat im 200 mm-Rohr (bei Anwendung von 25 g Wurst im 220 mm-Rohr) polarisiert. Jeder Kreisgrad entspricht 1% reiner Stärke.

Durch Vorversuche wurde der Gehalt von Kartoffelstärke an reiner Stärke zu rund 81%, von Weizenstärke zu rund 82% ermittelt. Da diese beiden Stärkearten für Wurst fast ausschließlich in Frage kommen, haben sich Verfasser bei ihren Versuchen auf diese beschränkt. Als spezifisches Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{20}$ wurde gefunden für Weizenstärke des Handels +181,1°, für Kartoffelstärke +185,2° als Durchschnittswert für beide +183,15°. Zur Berechnung dient folgende Überlegung: Werden g Wurst verarbeitet, die darin enthaltene Stärke zu 100 ccm gelöst und im 200 mm-Rohr polarisiert, so ist der %-Gehalt an Stärke (St), wenn letztere das spezifische Drehungsvermögen α_D besitzt, und der abgelesene Drehungswinkel α betrug, $St = \frac{10000 \cdot \alpha}{2 \alpha_D \cdot g}$. Da das mittlere Drehungsvermögen für beide Stärkearten 183,15 betrug, so zeigt der abgelesene Drehungswinkel α direkt den %-Gehalt an, wenn 27,3 g Wurst in Anwendung kommen. Für die Praxis genügt es, 27,5 g oder, wenn ein 220 mm-Rohr genommen wird, 25 g Wurst anzuwenden, da hierdurch kein für praktische Fälle in Betracht kommender Fehler gemacht wird. (Ztschr. f. Unters. Nährs.- u. Genußmittel 24. 319—27. 1/9. [26/7.] Erlangen. Kgl. Unters.-Anst.) RÜHLE.

H. Linke, *Über das Bienenwachs und seine Untersuchung (Cera alba und flava) nach dem Deutschen Arzneibuch V.* Wegen der allgemeinen Einführung künstlicher Waben, die oft nur zum geringsten Teil aus Bienenwachs bestehen, in der modernen Bienenhaltung ist das Bienenwachs oft mit mehr oder minder großen Mengen fremder Bestandteile verunreinigt. Vf. bespricht an der Hand der Prüfungsvorschriften des D.A.B. V. und der umfangreichen einschlägigen Literatur u. unterstützt durch zahlreiche eigene Verss. die Methoden zur Unters. von weißem und gelbem Wachs. Betreffs Einzelheiten wird auf das Original verwiesen. Hervorgehoben mögen nachstehende Angaben sein: 1. Schmelzpunkt. Wird erhöht durch Zusätze von Stearinsäure, Carnaubawachs u. Harze, erniedrigt durch Ceresin, Paraffin, Japanwachs und Talg. — 2. BUCHNER-Zahl. Erniedrigend wirken Talg u. Carnaubawachs, stark erhöhend Stearinsäure u. Kolophonium. — 3. Säure-, Ester- und Verseifungszahl. Paraffin und Ceresin drücken alle drei herab; Stearin und Kolophonium erhöhen SZ. u. VZ., erniedrigen dagegen EZ.; Carnaubawachs erniedrigt SZ., wodurch eine sehr hohe Verhältniszahl entsteht; Japanwachs erhöht EZ. und VZ.; Talg und Schweinefett erhöhen EZ. und VZ. Nachstehende

Tabelle gibt eine Übersicht über die durchschnittlichen SSZZ., EEZZ., VVZZ. und Verhältniszahlen für Bienenwachs und seine hauptsächlichsten Verfälschungsmittel:

	SZ.	EZ.	Verhältniszahl	VZ.
Gelbes Bienenwachs. . .	20	75	3,75	95
Japanwachs	20	200	10	220
Carnaubawachs	4	75	18,75	79
Paraffin und Ceresin . .	0	0	0	0
Fichtenharz	110	1,6	0,015	111,6
Talg	4	176	44	180
Stearinsäure	195	0	0	195

(Apoth.-Ztg. 27. 701—2. 7/9. 712—14. 11/9. 737—39. 18/9. Berlin. Apotheke des städt. allg. Krankenhauses in Friedrichshain.) GRIMME.

Ludwig Adler, *Zur quantitativen Bestimmung der Hopfenbitterstoffe*. Vf. konnte die Angaben von FEUERSTEIN (Ztschr. f. ges. Brauwesen 34. 187; C. 1911. I. 1560) im wesentlichen bestätigen. Er schlägt vor, die *Bitterstoffbest. im Hopfen* folgendermaßen auszuführen: Zur Extraktion werden 10 g mit einer kleinen Fleischhackmaschine zerkleinerter Hopfen genau abgewogen und mit 200 ccm PAe., der am Rückflußkühler den Kp. 48° (Thermometer in der Fl.) zeigt, 7 Stdn. in einem Kölbchen mit Marke bei 225 ccm zum schwachen Sieden erhitzt. Danach füllt man bei 17,5° zur Marke auf und filtriert sogleich. Zur Titration pipettiert man 50 ccm des Filtrates ab, gibt 10—15 Tropfen Phenolphthalein (1%,ig.) zu und titriert mit $\frac{1}{10}$ -n. alkoh. Kalilauge (90 Vol.-% A.). Es soll nur bei vollkommen weißem Licht titriert werden. Die verbrauchte Menge n. Alkali multipliziert man mit 0,4 und gibt den erhaltenen Wert in % Bittersäure an. Die Methode, an Hopfenproben der 1911er Ernte geprüft, gab zufriedenstellende Resultate. Der Bitterstoffgehalt der untersuchten Hopfenproben war niedriger als in anderen Jahren.

In einer Nachschrift betont C. J. Lintner, daß die von ihm zuerst vorgeschlagene titrimetrische Bitterstoffbest. im Hopfen zunächst für die Betriebsverhältnisse der Brauereien ausgearbeitet sei. Zur Ermittlung des Handelswertes des Hopfens möchte er das Verf. nicht heranziehen, besonders deshalb nicht, weil unter den eigentlichen Verhältnissen, unter denen sich die Bitterstoffe in Würze und Bier lösen, einfache Beziehungen zwischen dem Bitterstoffgehalt des Hopfens und seinem Brauwert nicht bestehen. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 35. 406—10. 31/8. München. Lab. für Gärungschemie der Techn. Hochschule.) KEMPE.

A. Gansser, *Beitrag zur Gerbstoffextraktprüfung mit animalisierter Baumwolle*. Ergänzende Mitteilungen zu der früheren Veröffentlichung hierüber (Collegium 1911. 177; C. 1911. I. 1892). Der App. zur Herst. animalisierter Baumwolle wird nach Einrichtung und Handhabung beschrieben und die Ausführung des Verf. kurz angegeben. (Collegium 1912. 479—82. 7/9. [5/8.] Garesio. Lab. der Firma LEPETIT, DOLLFUS & GANSSEr.) RÜHLE.

A. Gansser, *Nachweis der Sulfitcelluloseabfallauren im Leder*. Die von PROCTER und HIRST (Collegium 1909. Nr. 360; Journ. Soc. Chem. Ind. 28. 293; C. 1909. I. 1612) zum Nachweise von Celluloseabfallauren in Gerbstoffextrakten empfohlene Ligninrk. mit Anilin läßt sich auch zum Nachweise des sogenannten Cellulosepechs im Leder selbst anwenden. Zu dem Zwecke wird das zerkleinerte Leder (30 g) 3 Stdn. mit 90 ccm W. von 40° geschüttelt, die erhaltene Lsg. filtriert und mit W. tintometrisch auf die Farbstärke einer 1,2%,ig. Gerbstofflsg. eingestellt,

wie sie zur Prüfung nach PROCTER und HIRST (l. c.) verwendet wird. (Collegium 1912. 482. 7/9. [5/8.] Garesio. Lab. LEPETIT, DOLLFUS u. GANSSER.) RÜHLE.

E. Stiasny, *Über den qualitativen Nachweis und die Unterscheidung vegetabilischer Gerbstoffe*. Die seit der Veröffentlichung von STIASNY u. WILKINSON (Collegium 1911. 318; C. 1911. II. 1384) hierüber seitens des Vfs. und anderen gemachten Erfahrungen mit den daselbst angegebenen Prüfungen werden mitgeteilt. Von den zahlreichen Einzelheiten, derentwegen auf das Original verwiesen werden muß, sei zunächst die Formaldehydprobe erwähnt, die jetzt allgemein verwendet wird, besonders zum Nachweise von Pyrogallolgerbstoffen im Gemisch mit Catecholgerbstoffen; es werden 50 ccm Gerbstofflsg. von Analysenstärke mit 5 ccm konz. HCl und 10 ccm 40%ig. Formaldehydlsg. $\frac{1}{2}$ Stde. am Rückflußkühler gekocht, gut abgekühlt und filtriert; etwa 10 ccm des Filtrates werden mit etwa 1 ccm Eisenalaun (1%ig.) und 5 g festem Na-Acetat ohne zu schütteln versetzt u. beobachtet, ob B. einer blauen oder violetten Färbung am Boden des Reagensglases eintritt. Zur quantitativen Best. der Catecholgerbstoffe neben Pyrogallolgerbstoffen ist die Formaldehydprobe nicht geeignet, da der nach dem Kochen abgeschiedene Nd. auch Pyrogallolgerbstoffe enthält. Bei sulfitierten Quebrachoextrakten entsteht der Nd. beim Kochen später als bei anderen Extrakten und ist nach $\frac{1}{2}$ Stde. noch nicht vollständig; das Filtrat ist deshalb noch mehr oder weniger gefärbt, indes ist eine Verwechslung mit Pyrogallolgerbstoffen nicht möglich, da diese Lsgg. für sich keine blaue Färbung mit Eisenalaun und Na-Acetat geben. Bei unbehandelten Quebrachoextrakten ist mittels der Formaldehydprobe der Nachweis verschiedener Verfälschungsmittel möglich, da diese die Menge des beim Kochen erhaltenen Nd., der bei reinem Extrakte etwa 95% des Gesamtlöslichen beträgt, stark vermindern.

Die Äthylacetatprobe hat verschiedene Verbesserungen erfahren, die in der Verwendung einer einfacheren Apparatur (Abbildung vgl. Original) und von Amylacetat an Stelle des Äthylacetats bestehen; ersteres ist unl. in W., wodurch sich die Ausführung der Probe vereinfacht. Die von verschiedenen Autoren an verschiedenen Extrakten mit dieser Probe gefundenen Werte sind in Tabellen zusammengestellt. — Eine neuere Probe ist BENNETTs Probe: es werden 2—3 ccm der Gerbstofflsg. mit 2—3 ccm 10%ig. Na-Sulfitlsg. u. 1—2 Tropfen 10% K-Chromatlg. gemischt; alle Catecholgerbstoffe geben dabei eine grüne Färbung; von Pyrogallolgerbstoffen geben Myrobalanen, Sumach und Gallusgerbsäure eine blau-rote Färbung, die rasch in Braun umschlägt, Valonea, Kastanie und Eichenholzextrakte geben dabei eine tiefrot violette, ziemlich beständige Färbung. Eine andere neuere Probe ist SCHELLS Probe zum Nachweise von Mangrove in natürlichem und sulfitiertem Quebrachoextrakt; 20 ccm der Gerbstofflsg. von Analysenstärke werden, um Oxydation während Ausführung der Probe zu vermeiden, zum Kochen erhitzt und schnell abgekühlt, mit PAe. übersättigt und mit 1 ccm Kobaltchlorid (20%ig.) und 1 ccm konz. NH₃ vermischt. Quebrachoextrakte geben dabei nach SCHELL eine helle graugrüne Färbung, Mangrove eine braunviolette Färbung, die in Mangrove enthaltenden Gemischen leicht zu beobachten ist. LAUFFMANN empfiehlt diese Probe zur Erkennung reiner Mimose (taubenblau) und zum Nachweise von Algarobilla (hellbraun). Nach STIASNY u. WILKINSON ist es oft schwer, mit dieser Probe 10—20% Mangrove in Quebrachoextrakten nachzuweisen. Wegen KOHNSTEINS Probe vgl. KOHNSTEIN, S. 65 und POLLAK, S. 389. Nach STIASNY u. WILKINSON ist es mit dieser Probe oft nicht mit Sicherheit möglich, 20% Mangrove, selbst bei Abwesenheit von Myrobalanen, im Gemisch mit Quebrachoextrakt nachzuweisen. HOPPENSTEDTS Probe (Hide and leather, 1912. April) ist eine Löslichkeitsprobe auf Nichtgerbstoffe. Es werden 25 ccm der

Gerbstofflsg. langsam mit 25 ccm einer 1%ig. Chininhydrochloridlsg. gemischt und filtriert; 5 ccm des klaren Filtrates werden unter jedesmaligem Mischen nacheinander mit 1 ccm konz. Essigsäure, 2 ccm Aceton und 5 ccm Äthylacetat versetzt und geschüttelt; nach der Trennung der Schichten ist bei Ggw. von Mangrove die untere Schicht stark gelbbraun gefärbt, während diese Schicht mit allen anderen Gerbstoffen farblos bleibt. Nach STIASNY u. WILKINSON geben einige Quebrachextrakte und Holzpülpe auch bei Abwesenheit von Mangrove eine schwach gelbe Färbung in der unteren Schicht. (Collegium 1912. 483—99. 7/9. [12/8.]) RÜHLE.

H. Bataille, *Quantitative Wertbestimmung des Campherspiritus*. Ein Campherspiritus von der richtigen D. 0,845 kann aus 88%ig. A. anstatt aus 90%ig. bereitet worden sein und 9% anstatt 10% Campher enthalten. Man erkennt einen derartigen Betrug leicht dadurch, daß man zu 10 ccm des fraglichen Campherspiritus so viel destilliertes W. zusetzt, bis eine bleibende Trübung entsteht. Hierzu sollen genau 9 ccm W. notwendig sein. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 19. 407—11. Juli.)

DÜSTERBEHN.

Ellen S. Mc Carthy, *Die Bestimmung des Benzols im Leuchtgas, eine neue Methode*. Zur Absorption des Bzls. dient eine ammoniakalische Lsg. von Nickelcyanür, das mit Bzl. ein Additionsprod. bildet. Die Bereitung des Reagens und die Ausführung der Analyse, welche ausgezeichnete Resultate liefert, wird genau mitgeteilt. (Journ. f. Gasbeleuchtung 55. 891—92. 7/9.)

LEIMBACH.

Otto Baeßler, *Rasche Bestimmung von Pyridin neben Ammoniak in Gaswässern*. Vf. hat die HOUGHTONSche Methode zur Best. des Pyridingehaltes in Gaswässern etwas verändert. Erst bestimmt man NH_3 und Pyridin gemeinsam durch Titrieren mit $\frac{1}{2}$ -, bezw. $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4 . Dann wird Pyridin allein titrimetrisch ermittelt. Man erhitzt das zur Unters. stehende Gaswasser, leitet die Dämpfe durch 2 leicht erwärmte Lsgg. von Natriumhypobromit in W., wo das NH_3 zu N_2 und H_2O oxydiert wird, und fängt das übergehende Pyridin in $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4 auf. Schließlich titriert man die überschüssige H_2SO_4 mit $\frac{1}{10}$ -n. Lauge und Methylorange zurück. Die oben zur Bindung der NH_3 verbrauchten ccm H_2SO_4 berechnet man als Differenz. Man kann aber auch Ammoniak und Pyridin zunächst zusammen durch Dest. bestimmen und dann das erhaltene, titrierte Destillat durch Zusatz von so viel ccm NaOH , daß die Fl. schwach alkal. reagiert, zur Pyridinbest. verwenden. (Journ. f. Gasbeleuchtung 55. 905—6. 14/9. Mähr.-Ostrau. Witkowitz Steinkohlengruben.)

LEIMBACH.

Technische Chemie.

Wolf Gärtner, *Über Bakterienwachstum in Wasserreservoirren mit Innenschutzanstrichen*. Experimentelle Unterss. mit Dr. ROTHs Inertol A, Nigret u. Siderosten-Lubrose (Aktiengesellsch. JESERICH, Hamburg) haben gezeigt, daß die Schutzanstriche das Bakterienwachstum begünstigen. Wenn in den Wasserbehältern das Bakterienwachstum nur 14 Tage nach dem Einfüllen des W. anhält, so liegt das daran, daß nach dieser Zeit das W. keine Bakterienährstoffe aus dem Anstrich herauslöst. (Journ. f. Gasbeleuchtung 55. 907—8. 14/9. Jena. Hygien. Inst. d. Univ.)

LEIMBACH.

Alois Kroczek, *Bindung des atmosphärischen Stickstoffs in Natur und Technik*. Vortrag im Ingenieur- und Technikerverein in Troppau. (Österr. Chem.-Ztg. [2] 15. 226—31. 1/9. 245—47. 15/9.)

FÖRSTER.

K. Friedrich, *Thermische Daten zu den Röstprozessen. IV.* (Mit L. Garrett Smith.) (III. vgl. FRIEDRICH, BLICKLE, Metallurgie 7. 323; C. 1910. II. 1001.) Es werden nur technisch-thermische Daten für die wichtigeren natürlichen *Carbonate* erbracht. Durchgängig wurden die Erhitzungskurven aufgenommen, in manchen Fällen auch das Verhalten bei der Abkühlung untersucht. Die erhaltenen Resultate zeigt nachstehende Tabelle. Bemerkenswert u. neu ist die Feststellung eines *Umwandlungspunktes von Strontianit* (Beginn der Umwandlung bei 830°, Maximum

Substanz	Grad der Zersetzung	Beginn der Zers.	Maximum der Wärmebindung °
		bei Atmosphärendruck in ruhender Gasschicht	
Cerussit von Mies	teilweise in bas. Carbonat	etwa 315	335
Zinkspat von Thasos		vollständig	„ 395
Eisenspat von Ivigtut	„	ca. 400?	460
Eisenspat von Neudorf			480
Eisenspat von Niederschelden	„	500	500
Basisches Bleicarbonat	„	430	460
Manganspat von Colorado	„	525	570
Manganspat von Peru	„	510?	550
Magnesit von Kaisersberg	„	570	600
Dolomit von { Kragerö Imfeld }	partiell bis?	730	750
		745	760
		730	760
Kalkspat von Löwenberg	vollständig	895	910
Aragonit von Bilin	„	895	910
Partiell zerlegter { Kragerö Dolomit von { Imfeld Simplon }	„	880	910
		890	930
		880	910
Strontianit von Hamm	?	über 1130	?
Witherit, unbekannter Herkunft	?	„ 1100	?

der Wärmebindung bei 860°), sowie die Bestätigung eines *Umwandlungspunktes von Witherit* (Beginn 780°, Maximum bei 815°). (Metallurgie 9. 409—18. 8/7. Metallhüttenmänn. Inst. Techn. Hochschule Breslau.) BLOCH.

Paul Hörmann, *Rostschutzfarben*. Die Beobachtungen von LIEBREICH und SPITZER (Ztschr. f. Elektrochem. 18. 94; C. 1912. I. 860) sind nicht einwandfrei, weil der zum Anstreichen benutzte Leinölnar bekanntlich durch die Einw. von W. verseift wird und unter Wasseraufnahme aufquillt. Rostschutzfarben, die wasserundurchlässig sind, also z. B. Lackfarben, schützen das Eisen auch ohne Alkaliabspaltung gegen Rosten. (Farbenzeitung 17. 2375—76. 3/8.) SACKUR.

A. Hänig, *Manganeisenhaltige Legierungen und ihre Herstellung und Verwendung*. Es werden die Eigenschaften und die Zus. der Manganstabelle, der Mangansiliciumlegierungen, ihre Verwendung für die Umschmelzung und für die Herst. von Manganstahl, ferner die Herst. von Mangansilicium mittels Rhodonit und die Benutzung der Schlacke für Ferrosilicium besprochen. (Elektrochem. Ztschr. 19. 131—33. August. 159—61. September.) MEYER.

F. Schönfeld und G. Himmelfarb, *Aluminium und sein Verhalten gegenüber Bier, Wasser und Luft*. Von Würze, Bier und Hefe wird Al nicht angegriffen. Feuchter Luft gegenüber zeigt Al aber nicht diese Widerstandsfähigkeit. Im Gär-

keller aufbewahrte Al-Bleche zeigten Aufblähungen von Al_2O_3 und Einfressungen ähnlich denen, die HEYN u. BAUER (Mitt. K. Materialprüfungs-Amt Groß-Lichterfelde West 29. 2; C. 1911. I. 912) beschrieben haben. Werden die Gär- und Lagergefäße gegen diese Angriffe durch einen geeigneten Anstrich geschützt, so dürfte gegen die Verwendung von *Al-Gefäßen in Brauereibetriebe* nichts einzuwenden sein, zumal auch das Bier durch Al nicht nachteilig beeinflusst wird. Von allen geprüften Reinigungs- und Desinfektionsmitteln wurde Al angegriffen, mit Ausnahme von Formaldehyd, der sich daher am besten zur Desinfektion von Al-Gefäßen eignet. Eine kurzzeitige Behandlung mit 1%ig. Fluorammoniumlg. und Pyrizit ist noch zulässig. Montanin und Antiformin verwendet man am besten nicht oder nur mit großer Vorsicht. Laugen dürfen nicht verwendet werden, auch nicht in 1%ig. Lsg. (Wehschr. f. Brauerei 29. 409—13. 27/7.) KEMPE.

H. Wüstenfeld, *Wärmebilanz in Schnellessigfabriken*. Wärmeproduktion und Wärmeverbrauch im Essigbildner sind von einer Reihe von Faktoren abhängig, die Vf. näher erläutert. Für die Wärmeproduktion kommen 2 Wärmequellen in Betracht: Die B. von Essigsäure aus A. und die Entstehung von CO_2 aus Essigsäure. Aus den vom Vf. angestellten Betrachtungen ergeben sich als Regeln: 1. Zur Erzielung höherer Bildnertemperaturen: Große, breite Bildnertypen mit starken, wärmehaltenden Wandungen, gleichmäßige, nicht zu kühle Luft der Essigstube, kleinere, alkoholreichere und säureärmere Maischemengen, warme Rückgüsse im Handbetrieb, mäßiger Luftdurchzug durch die Bildner. 2. Zur Erzielung niedriger Bildnertemperaturen: Kleine, besonders schmale Bildner, große, säurereiche und alkoholarme Aufgußmengen, kalte Essiggüsse, kühle Temp. des Gärlokals, reichlicher Luftdurchzug. (Dtsch. Essigind. 16. 277 bis 279. 9/8. 291—93. 16/8.) KEMPE.

A. Zimmermann, *Die Serumausscheidung von feuchtem Kautschuk nach dem Pressen*. Vf. beobachtete, daß aus koaguliertem Milchsafte von *Manihot Glaziovii* gewonnene Kautschukfelle nach dem Auspressen und Abtrocknen wieder Flüssigkeitstropfen ausscheiden, die bald zusammenfließen und an dem Fell herablaufen. Die gleiche Erscheinung kann man an Fladen von nach der LEWAschen Methode gewonnenem Kautschuk beobachten. Da diese Serumausscheidung Eiweißstoffe in größerer Menge enthält, verursacht sie beim Eintrocknen einen lackartigen Überzug, der leicht in Fäulnis übergeht, wodurch der Kautschuk unansehnlich und darum minderwertig wird. Die nachträgliche Ausscheidung von Serum aus den gepreßten Fellen oder den nach der LEWAschen Methode gewonnenen Kautschukmassen läßt sich bis zu einem gewissen Grade dadurch verhindern, daß man sie längere Zeit in kaltes Wasser legt oder kürzere Zeit mit Wasser kocht. Durch besondere Verss. muß noch festgestellt werden, ob die Qualität des Kautschuks durch das Kochen mit W. nicht leidet. (Der Pflanzler 8. 389—98. Juli.) ALEXANDER.

Clayton Beadle und Henry P. Stevens, *Der sogenannte „unlösliche“ Bestandteil des Kautschuks und sein Einfluß auf die Qualität desselben*. D. SPENCE (Journ. of the Liverpool Univ. Inst. of Commercial Research in the Tropics, Nr. 13; C. 1908. I. 744) hat gezeigt, daß der sogen. „unlösliche“ Anteil des Parakautschuks aus Eiweißstoffen besteht, die den noch nicht auf Walzwerken mechanisch bearbeiteten Kautschuk in Form eines feinen Netzwerkes durchziehen. Diese Erklärung trifft nach den Unterss. der Vff. auch für Plantagenkautschuk zu. Die zähe Beschaffenheit des in gut geräucherten Kautschukfellen enthaltenen unl. Körpers u. dessen praktische Unlöslichkeit in Bzn. ermöglichten es den Vff., durch Abquellenlassen in Benzin relativ große Mengen fast stickstofffreien Kautschuks zu

erhalten und mit diesem u. dem N-haltigen Material vergleichende Vulkanisationsverss. auszuführen. Zum Vergleich der physikalischen Eigenschaften wurde die Dehnung der vulkanisierten Prodd. bei gleicher Belastung ermittelt. Aus den Ergebnissen dieser Verss. schließen Vff., daß das Protein einen ähnlichen Einfluß als Schwefelüberträger ausübt wie Bleiglätte oder Antimonsulfid. Die Proben unterscheiden sich nicht nur in der Vulkanisationsgeschwindigkeit, sondern auch in ihrer Zugfestigkeit, die mit dem Proteingehalt der Proben zunimmt. Diese Ergebnisse beweisen die Wichtigkeit des unl. N-haltigen Bestandteiles als eines Faktors für die Kautschukqualität und erklären zugleich die merkbare Überlegenheit von geräucherten Kautschuken. Diese könnte auf einem Härten oder Zähermachen des unl. Bestandteiles infolge der Wrkg. des Rauches beruhen. Da es ausgeschlossen erscheint, daß synthetischer Kautschuk, selbst wenn er mit Proteinkörpern versetzt wird, diese in Form eines mkr. Netzwerkes enthält, glauben Vff., daß synthetischer Kautschuk stets dem natürlichen Kautschuk an Qualität unterlegen bleiben wird. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 11. 61—65. August.)

ALEXANDER.

R. Ditmar und R. Thieben, *Die Veränderungen der wichtigsten anorganischen Kautschukfüllstoffe durch die Dampfvulkanisation*. Um den Einfluß des Schwefels auf die wichtigsten anorganischen Kautschukfüllstoffe ($MgCO_3$, MgO , CaO , ZnO , $BaSO_4$, PbO , $CaCO_3$) zu prüfen, erhitzten Vff. Gemische aus je 10 g des betreffenden chemisch reinen Füllstoffes u. 2 g chemisch reinem Schwefel in Wäagegläsern unter den Bedingungen der Dampfvulkanisation. Die Gläsern wurden in einen Autoklaven eingesetzt und nach 10 Min. langem Anheizen 45 Min. lang bei vier Atmosphären Dampfdruck erhitzt. Nach dem Erhitzen wurden die Proben 1 Tag lang mit Aceton extrahiert und der in Lsg. gegangene Schwefel bestimmt. Aus der Differenz wurde die von den Füllstoffen gebundene Menge Schwefel ermittelt. Der extrahierte Rückstand wurde qualitativ untersucht. Aus den Ergebnissen dieser Unterss. ziehen Vff. den Schluß, daß bei allen angeführten Füllstoffen mehr oder weniger große Mengen von Sulfid und Sulfat gebildet werden, die die Vulkanisation beeinflussen. Von wesentlicher Bedeutung sind diese Veränderungen für die Analyse von Gummiwaren. Selbst wenn, was nicht der Fall ist, die Aufschluß- und Veraschungsmethoden keine Veränderungen der anorganischen Zusätze herbeiführen würden, würden die während der Vulkanisation eingetretenen Veränderungen es verhindern, daß man aus den nach der Vulkanisation vorhandenen Verb. die vorher zugesetzten angeben kann. Dadurch wird der Wert der Analyse eines fertigen Kautschukprod. für die Herst. von Nachbildungen sehr herabgedrückt. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 11. 77—80. Aug. Graz. Kautschuklab.)

ALEXANDER.

R. Ditmar und R. Thieben, *Schwindflecken am vulkanisierten Kautschuk*. Eine kolloidchemische Erscheinung. Eine in der Weich- und besonders in der Hartgummifabrikation häufig vorkommende Erscheinung an vulkanisierten Prodd. ist das Auftreten von Schwindflecken. Diese Schwindflecke bestehen aus größeren oder kleineren Vertiefungen verschiedenen Umfanges an der Oberfläche des betreffenden Prod. Beobachtungen, welche die Vff. bei der Vulkanisation von Weich- und Hartgummimischungen verschiedener Zus. gemacht haben, fassen sie in der folgenden Weise zusammen:

„Grundbedingung für die B. von Schwindflecken sind stark dispergierte Mischungen. Die Schwindflecken beruhen auf einer Verkleinerung der Oberfläche, also auf einer Kontraktion und einer Vergrößerung der D. Die unmittelbare Ursache der Schwindfleckenbildung ist immer eine zu rapid verlaufende Vulkanisation an einem stark dispergierten System, hervorgerufen durch dispergierende

Mittel, durch eine zu große Schwefelmenge und durch Vulkanisationsbeschleuniger. Eine große Rolle bei der Schwindfleckenbildung spielt das Vorwärmen des Systems bei der Vulkanisation, die Vulkanisationszeit und das Volumen des zu vulkanisierenden Stückes. Schwindfleckenbildung läßt sich vermeiden durch Herabsetzen der Dispersion des Systems.“ (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 11. 80—83. August. Graz. Kautschuklab.) ALEXANDER.

Paul Jeancard und Conrad Satie, *Die Chemie der Riechstoffe im Jahre 1911*. Zusammenfassung der Fortschritte auf dem Gebiete der äth. Öle und ihrer Bestandteile. (Revue générale de Chimie pure et appl. 15. 289—97. 25/8.) ALEFELD.

Hilgenstock, *Die Entwicklung der Gaswasserverarbeitung*. In der Hauptsache Vorführung einiger moderner Fabrikanlagen zur Gewinnung von fl. Ammoniak u. Salmiak aus Gaswasser. (Journ. f. Gasbeleuchtung 55. 903—13. 14/9. [14/4.]* Magdeburg-Sudenburg. Vortrag auf der 33. Jahresversammlung des Märkischen Vereins von Gas-, Elektrizitäts- u. Wasserfachmännern in Berlin.) LEIMBACH.

Julius Wladika und Emanuel Kudláček, *Welche Wirkung kommt der Schwefelsäure zu bei der Extraktion von Gerbmaterialein? I*. Bei der Extraktion von Gerbmaterialein mit verd. SS. treten tiefgehende Veränderungen ein, die sich meist in einer schlechten Gerbstoffausbeute äußern. Es sollte vom theoretischen und praktischen Standpunkte aus zahlengemäß nachgewiesen werden, in wie weit diese Veränderungen stattfinden bei Verwendung von H_2SO_4 verschiedener Konzentration u. von HCl zum Auslaugen der gerbstoffhaltigen Stoffe. Nach Angabe der Versuchsanordnung und der Versuchsergebnisse im einzelnen werden letztere wie folgt zusammengefaßt: $\frac{1}{2}$ -n. H_2SO_4 hat in allen Fällen, mit Ausnahme von Myrobalanen und Sumach, die Ausbeute an Gesamtextrakt erhöht; in allen Fällen ist eine Steigerung der l. Nichtgerbstoffe eingetreten, die nach MEUNIER u. VANEY in einer Lsg. der inkrustierenden Cellulose bedingt ist. Die H_2SO_4 hat auf die Rinden am stärksten lösend gewirkt, weniger auf Hölzer und noch weniger auf die Fruchtgerbstoffe infolge deren Mangel an Zellsubstanz. Ferner war eine gerbstofffallende Wrkg. der H_2SO_4 festzustellen, die bei den Myrobalanen am größten, dem Eichenholz am kleinsten war. Durch die H_2SO_4 -Extraktion erfuhren die nichtgerbstoffreichen Extrakte von Fichten- und Eichenrinde die größte Zunahme des Zuckergehaltes; es folgen Valonea, Eichenholz, Kastanienholz und Sumach.

II. Um ein genaueres Studium der Säurewrkg. zu ermöglichen, stellten sich Vff. entgerbte Extrakte von Valonea und Myrobalanen her. Die Herst., Unters. u. Zus. beider Extrakte wird eingehend besprochen. Die Säurewrkg. besteht in der Hauptsache in einer Hydrolyse von Glykosiden und Polysacchariden. — III. Die Ergebnisse der Verss. führen dazu, bei der Extraktion von gerbstoffhaltigen Stoffen die H_2SO_4 gänzlich auszuschließen, da durch die Säurewrkg. das Verhältnis zwischen Gerbstoff und Nichtgerbstoff und den zuckerartigen Stoffen zu ungünstig wird. Zu ganz anderen Ergebnissen gelangt man indes, wenn man die H_2SO_4 nicht zur Extraktion selbst verwendet, die zumeist bei 100° oder noch höheren Temp. stattfindet, sondern auf die aus den gerbstoffhaltigen Rohstoffen hergestellten Brühen einwirken läßt. Während beim Auslaugen die Wrkg. der H_2SO_4 meist eine hydrolysierende, rein chemische ist, beschränkt sie sich bei ohne S. hergestellten Brühen vor allem auf die Ausfällung oder Entfernung gewisser Stoffe, ist also mehr physikalischer Art. Durch Verss. an Eichenholzdifusionsbrühe (D. 2,5—3,0° Bé.) wird gezeigt, daß H_2SO_4 selbst in größerem Überschuß der Brühe zugesetzt bei 40 bis 45° keinen l. Gerbstoff fällt, und daß die Säurefällung an Einfachheit der Durchführung starker Abkühlung entschieden überlegen ist. Die Wrkg. der H_2SO_4 auf

die Holzabkochenungen besteht bei 40—45° darin, daß eine Scheidung der Bestandteile der Brühe stattfindet in ll., nicht abscheidbare und in wl., abscheidbare Anteile. In ersteren befindet sich der gesamte nutzbare Gerbstoff, nebst anderen von SS. nicht fällbaren Körpern, bei letzteren, dem Nd., außer den Phlobaphenen jene Körper, die bei Ggw. von S., wenn nicht völlig, so doch teilweise unl. sind; da aber viele der ausgefallenen Stoffe große Verwandtschaft zu den in Brühen immer vorhandenen Farbstoffen (gerbstoffähnliche Farbstoffe) haben, so werden diese mitgefällt. Eine Hydrolyse scheint nicht einzutreten. Die H_2SO_4 wirkt also mechanisch, indem sie die Löslichkeit der verunreinigenden Suspensions- und gewisser Emulsionskolloide bedeutend verringert. Wesentlich abhängig ist diese Wrkg. der H_2SO_4 von der Temp.; am günstigsten ist die oben angegebene. Hinsichtlich der Menge der H_2SO_4 hat sich am günstigsten herausgestellt, wenn die Menge der H_2SO_4 als 100%ig. S. der Konzentration der Brühe direkt proportional ist, so daß die D. der Brühe bei 17° das Maß für die auf 1 l der Brühe zu nehmende Menge an S. ist; bei einer D. der Brühe von 2,5° Bé. müssen also 2,5 g der S. auf 1 l zur Einw. kommen. Die zu verwendende S. darf nicht zu konz. sein, höchstens 50%ig.; verdünntere S. zu nehmen, ist nicht praktisch, weil dadurch die Brühen unnötig verd. werden. Die mit H_2SO_4 behandelten Brühen dürfen nicht ohne weiteres eingedickt werden, zuvor muß die S. neutralisiert werden; am geeignetsten hierzu ist $Ca(OH)_2$. Ein Übersättigen mit $Ca(OH)_2$ darf nicht stattfinden, da dann eine Verfärbung der Brühen eintreten würde; deshalb führt man die Absättigung der S. nur so weit durch, daß im fertigen Extrakte bei D.D. von 1,199—1,200 nicht mehr als 0,05—0,1% freie S. zugegen sind. Die Reinigung von Brühen von 8 bis 12° Bé. mit H_2SO_4 gelingt auch gut, und ist vorteilhafter hinsichtlich des späteren Einkochens, da die Abscheidung des gebildeten Gipses leichter erfolgt, als wenn Brühen von 2,5—3° Bé. mit H_2SO_4 behandelt werden. (Collegium 1912. 347—79. 3/8. 433—60. 7/9. [24/6.] Wien. Lab. d. K. K. Vers.-Anst. f. Lederind.) RÜHLE.

Johannes Paeßler, *Über den Fettgehalt und das spezifische Gewicht von Riemenlederkerntücken*. Es wird gezeigt, daß der Fettgehalt in verschiedenen Teilen eines einzelnen Kernstückes sehr schwankt, und daß auch die mittleren Fettgehalte verschiedener Kernstücke unter sich beträchtliche Unterschiede aufweisen. Es ist deshalb nicht angängig, aus der Best. des Fettgehaltes in einem einzelnen Teilstück einer größeren Anzahl von Kernstücken einen Schluß auf den Fettgehalt des ganzen Postens zu ziehen. Dasselbe gilt für die Best. der D., bei der außerdem noch anzugeben ist, bei welchem Wassergehalte der Probe sie ausgeführt wurde. Weitere Angaben betreffen die Maßnahmen zur Erzielung zutreffender Werte. (Ledertechnische Rundschau 1912. Nr. 24 u. 25. [Technischer Teil von: „Die Lederindustrie“, Berlin S.W. 11]; Collegium 1912. 517—28. 7/9. Freiberg i/S. Deutsche Vers.-Anst. f. Lederind.) RÜHLE.

Patente.

Kl. 8 m. Nr. 251569 vom 2/11. 1910. [5/10. 1912].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Herstellung von konzentrierten Küpenpräparaten halogenierter Indigos oder sonstiger halogenierter Indigoidfarbstoffe*, darin bestehend, daß man den Leukoalkalisalzen dieser Farbstoffe als solchen oder bei ihrer Herst. durch Reduktion Seifen, wie Monopolseife, Türkönöl usw., einverleibt, wobei gegebenenfalls die Abtrennung der konz. Küpenpräparate direkt aus der Reduktionslauge erfolgen kann.

Kl. 8m. Nr. 251570 vom 3/11. 1910. [5/10. 1912].

(Zus.-Pat. zu Nr. 251569 vom 2/11. 1910; siehe das Ref. auf S. 1411.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Herstellung von konzentrierten Küpenpräparaten halogenierter Indigos oder sonstiger halogenierter Indigoidfarbstoffe*. Ähnlich wie die Seifen wirkt auch Glycerin.

Kl. 8m. Nr. 251687 vom 15/9. 1910. [5/10. 1912].

(Zus.-Pat. zu Nr. 237368 vom 28/9. 1909; frühere Zus.-Patt. 239336, 239337, 239338, 239339, 241140, 241141, 241802, 242532, 244738 und 246580; C. 1912. I. 1876.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren, Indigo auf der Faser in lebhafter Farbe auszuscheiden*. Es wurde gefunden, daß sich auch beim Färben der Indigo in anderer physikalischer Beschaffenheit auf der Faser ausscheidet, wenn den Färbeküpen die in dem Hauptpatent genannten Substanzen zugesetzt werden. So werden beispielsweise die Färbungen auf der Hydro-sulfit-soda-, auf der Zink-, Kalk- oder auf der Glucoseküpe viel glatter, klarer und röter, wenn den Färbeküpen benzylsulfanilsaures Salz zugesetzt wird, da der Indigo durch die Ggw. des benzylsulfanilsauren Salzes sich in einer anderen Form u. mit leuchtenderer Farbe auf der Faser ausscheidet.

Kl. 12a. Nr. 251458 vom 14/3. 1911. [3/10. 1912].

General Reduction Co., New-York, V.St.A., *Verfahren und Vorrichtung zum Verdampfen oder Eindicken von Flüssigkeiten, sowie zur Ausführung chemischer Reaktionen* durch Einblasen der Fl. in fein zerstäubter Form in einen Behälter, in welchen außerdem ein auf eine gewünschte Temp. gebrachter Luft- oder Gasstrom eingeleitet wird, dadurch gekennzeichnet, daß sowohl die Fl., als auch der eintretende Luft- oder Gasstrom unter möglichster Vermeidung von Wirbelbildungen in übereinanderliegenden, zweckmäßig sich rechtwinklig kreuzenden Schichten zugeführt wird. Zweckmäßig läßt man das entstandene Gasdampfgemisch oberhalb und parallel zur Flüssigkeitsschicht austreten.

Kl. 12a. Nr. 251691 vom 13/5. 1910. [5/10. 1912].

Richter & Richter, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Herstellung von aktiver Kohle aus cellulosehaltige Stoffe enthaltenden Substanzgemischen durch Trockendestillation*. Die Trockendest. wird so geleitet, daß zunächst Essigsäure gebildet wird und erst nach Einw. dieser auf die M. die für die Erzielung eines wirksamen Kohleprod. erforderlich höhere Temp. hergestellt wird, zum Zweck, durch die Einschaltung einer Essigsäureentwicklungsperiode vor dem bei höherer Temp. durchgeführten Trockendestillationsprozeß die Überführung der Schwefelverb. des Substanzgemisches in Gasform und somit eine sulfidfreie Kohle zu erzielen.

Kl. 12h. Nr. 250684 vom 22/8. 1908. [4/10. 1912].

(Die Priorität der dänischen Anmeldung vom 5/9. 1907 ist anerkannt.)

Frederick Henry Krebs, Kopenhagen, *Ofen zur Behandlung von Gasen und Gasgemischen mittels einer annähernd zylindrischen Lichtbogenfläche*, erzeugt durch Rotation eines elektrischen Lichtbogens, der zwischen zwei übereinander angeordneten ringförmigen Elektroden von ungefähr demselben Durchmesser brennt. Die ringförmigen Elektroden sind konaxial mit einem zentral gelegenen runden Polschuh und einem darumgelegten ring- oder rohrförmigen Polschuh angeordnet, zwischen denen ein im Raume stillstehendes magnetisches Feld gebildet wird, das den Bogen herumtreibt, wobei die zu behandelnden Gase mittels passender Kanäle so zugeführt und abgeleitet werden, daß sie die Lichtbogenfläche in der für die Behandlung zweckmäßigsten Art passieren.

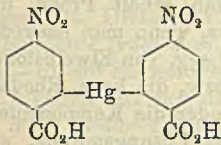
Kl. 12m. Nr. 251694 vom 9/7. 1911. [5/10. 1912].

C. F. Boehringer & Söhne, Mannheim-Waldhof, *Verfahren zur elektrolytischen Regeneration von Chromlaugen*. Es wird in einem App. ohne Diaphragma, Glocke, Scheidewand o. dgl. die zu oxydierende Fl. durch eine Anode hindurchgeführt, welche der Stromführung einen nicht zu geringen Leitungswiderstand entgegensetzt und der Fl. lange Wegbahnen aufzwingt.

Kl. 12o. Nr. 251332 vom 28/5. 1911. [28/9. 1912].

(Zus.-Pat. zu Nr. 249725 vom 4/12. 1910; C. 1912. II. 777.)

Vereinigte Chemische Werke Akt.-Ges., Charlottenburg, Verfahren zur Darstellung von Dinitrodiphenylmercuridicarbonsäuren. Bei der stufenweisen Reduktion der Quecksilbernitrobenzoesäuren unter Benutzung zweier Atome Wasserstoff auf 2 Mol. Nitroverb. entstehen unter Abscheidung von Quecksilber *Dinitrodiphenylmercuridicarbonsäuren*. Die Quecksilberverb. der *p*-Nitrobenzoesäure gibt mit Zinnchlorür oder mit Eisenhydroxydul *p*-Dinitrodiphenylmercuridicarbonsäure (nebensteh. Formel), gelbes Pulver, zers. sich beim Erhitzen unter Verpuffung mit Feuererscheinung, wobei Geruch nach Nitrobenzol auftritt; die S. ist l. in Alkalien. Die konz. Lsg. in Natronlauge gibt mit A. das Dinatriumsalz, ein gelbes, flockiges Pulver. Die Lsg. des Natriumsalzes gibt mit fast allen Metallsalzlsgg. Ndd., mit Silbernitrat das gelb gefärbte Silbersalz, mit Bariumchlorid das gelb gefärbte Bariumsalz, mit Nickelchlorid das gelbgrün gefärbte Nickelsalz, mit Kobaltkaliumsulfat das graurosa gefärbte Kobaltsalz, mit Eisenchlorid das rotbraune Eisensalz. Diese Salze sind in der Kälte gefällt gelatinös, ballen sich aber beim Erwärmen zu flockigen Ndd. zusammen. — *m*-Dinitrodiphenylmercuridicarbonsäure ist ein gelbes Pulver, unl. in W. und organischen Lösungsmitteln, ll. in Alkalien und in Ammoniak. Das Dinatriumsalz ist ein krystallinisches, gelbes Pulver. Das Silbersalz ist gelb, ebenso das Bariumsalz. Das Nickelsalz ist gelbgrün, das Eisensalz rotbraun. — Die Salze der Dinitrodiphenylmercuridicarbonsäuren haben eine starke Wirkung auf Spirochäten und Spirillen, so daß eine einzige Einspritzung genügt, um die spirillen- oder spirochätenkranken Tiere zu heilen.



— *m*-Dinitrodiphenylmercuridicarbonsäure ist ein gelbes Pulver, unl. in W. und organischen Lösungsmitteln, ll. in Alkalien und in Ammoniak. Das Dinatriumsalz ist ein krystallinisches, gelbes Pulver. Das Silbersalz ist gelb, ebenso das Bariumsalz. Das Nickelsalz ist gelbgrün, das Eisensalz rotbraun. — Die Salze der Dinitrodiphenylmercuridicarbonsäuren haben eine starke Wirkung auf Spirochäten und Spirillen, so daß eine einzige Einspritzung genügt, um die spirillen- oder spirochätenkranken Tiere zu heilen.

Kl. 12o. Nr. 251695 vom 24/8. 1911. [4/10. 1912].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Darstellung von Anthracenmonosulfosäuren. Man kann in guter Ausbeute zu Anthracenmonosulfosäuren gelangen, wenn man die Sulfierung bei Ggw. von Eg. ausführt. Die erhaltene, gut verrührte S. wird schnell auf 95° erhitzt und 5 Stdn. bei dieser Temp. gehalten. Die erhaltene klare, hellolivegrüne Mischung wird mit Kochsalz ausgesalzen. Darauf wird der Rückstand mit W. aufgekocht u. bei 40° abgesehen. Das Filtrat enthält die *Anthracen-α-sulfosäure* u. wird mit Kochsalz ausgesalzen. Aus dem Rückstand läßt sich durch Auskochen mit sehr viel W. die *Anthracen-β-sulfosäure* gewinnen. Die Ausbeuten an *α*-Anthracensulfosäure betragen über 50%, die an *β*-Anthracensulfosäure über 30%.

Kl. 12o. Nr. 251802 vom 7/9. 1911. [5/10. 1912].

J. D'Ans, Darmstadt, Verfahren zur Darstellung von organischen Persäuren. Es wurde gefunden, daß es gelingt, durch Wechselwrgk. von organischen SS. mit Wasserstoffsuperoxydlsgg. die entsprechenden *Persäuren* zu gewinnen. Die Rk. kann durch gewisse Zusätze außerordentlich beschleunigt werden. Als besonders geeignet hierzu erwies sich Schwefelsäure und andere Mineralsäuren, sowie Salze. Bei Anwendung von 1 Mol. Eg., 1 Mol. H₂O₂ (etwa 95%ig) u. 1% HNO₃ oder H₂SO₄

als Beschleuniger erreicht man in etwa 12 Stdn. den maximalen Umsatz von etwa 66% des angewendeten H_2O_2 . Nimmt man 2 Mol. *Essigsäure* und 1 Mol. H_2O_2 , so werden unter denselben Bedingungen etwa 90% des H_2O_2 zur Persäure umgesetzt. Statt der SS. kann man zweckmäßigerweise als Ausgangsmaterial die entsprechenden Säureanhydride verwenden, wobei direkt aus 1 Mol. Säureanhydrid u. 1 Mol. konz. Wasserstoffsperoxyd 1 Mol. Persäure u. 1 Mol. S. entsteht. Setzt man nun z. B. der so erhaltenen Mischung von *Peressigsäure* u. *Essigsäure* noch Wasserstoffsperoxyd zu, so geht die Rk. der Persäurebildung noch weiter, besonders dann, wenn man den erwähnten Beschleuniger zusetzt. Bei Anwendung eines etwa 95% ig. Wasserstoffsperoxyds erreicht man so direkt Lsgg., die an 70% *Peressigsäure* enthalten. Aus diesen Lsgg. lassen sich Persäuren durch Dest. oder Ausfrieren rein erhalten.

Kl. 12 p. Nr. 251102 vom 8/4. 1911. [18/9. 1912].

(Zus.-Pat. zu Nr. 243425 vom 14/6. 1910; C. 1912. I. 696.)

Chemische Fabrik Reisholz, G. m. b. H., Reisholz b. Düsseldorf, *Verfahren zur Darstellung von organischen Rhodanverbindungen*. Man erhält Prodd. mit höherem Rhodangehalt als nach dem Verf. des Hauptpatents, wenn man entweder konz. Lsgg. von Alkali- oder Erdalkalirhodaniden auf konz. Lsgg. von Eiweißstoffen oder die ungelösten Rhodansalze auf konz. Eiweißlsgg., bezw. die konz. Rhodansalzlsgg. auf die ungelösten Eiweißstoffe einwirken läßt, oder die Komponenten, gegebenenfalls unter Zusatz einer beschränkten Menge eines Lösungsmittels, wie W. oder A., in fein verteilter fester Form miteinander verreibt.

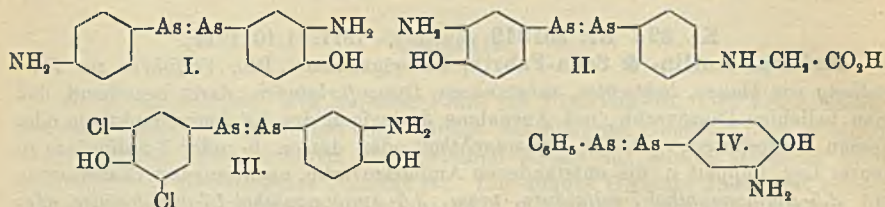
Kl. 12 q. Nr. 251103 vom 28/2. 1911. [17/9. 1912].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Anthrachinonylindophenolen*, darin bestehend, daß man solche Arylamino- oder Diarylaminoanthrachinone oder deren Derivate, welche im Arylrest eine freie p-Stellung zur Iminogruppe enthalten, mit p-Nitrosophenolen kondensiert oder mit p-Aminophenolen zusammenoxydiert. — Das *Indophenol* aus 1-Phenylaminoanthrachinon und p-Aminophenol ist ein violettes Pulver, Lsg. in A. violettrot, auf Zusatz von Natronlauge blau, in konz. Schwefelsäure blaugrün, mit Formaldehyd blau, in alkal. Hydrosulfit kirschrot. — Ferner sind in der Patentschrift die Indophenole aus 1-o-Tolylaminoanthrachinon + p-Nitrosophenol, aus 1,3-Chlorphenylaminoanthrachinon + p-Nitrosophenol, aus 1,5-Bisphenylaminoanthrachinon + p-Nitrosophenol, aus 1-Phenylaminoanthrachinon + 2-Chlor-4-nitrosophenol und aus 1-Phenylamino-4-aminoanthrachinon + p-Nitrosophenol angeführt. — Das 1-o-Tolylaminoanthrachinon kann durch Umsetzung von 1-Aminoanthrachinon mit o-Chlortoluol u. ebenso das 1,3¹-Chlorphenylaminoanthrachinon aus 1-Chloranthrachinon und 1,3-Chloranilin erhalten werden: beide Verbb. sind rote krystallinische Pulver, in A. oder Eg. mit roter, in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe l., F. bei etwa 190°.

Kl. 12 q. Nr. 251104 vom 16/4. 1911. [24/9. 1912].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung unsymmetrischer aromatischer Arsenverbindungen* darin bestehend, daß man Gemische von äquimolekularen Mengen von zwei verschiedenen *Arsinsäuren* oder zwei verschiedenen *Arsenoxyden* oder einer beliebigen *Arsinsäure* und eines beliebigen *Arsenoxyds* der aromatischen Reihe, wobei jedoch mindestens die eine oder die andere Komponente eine salzbildende Atomgruppe, wie z. B. die Oxy-, Amino- oder Glycingruppe, enthalten muß, mit starken Reduktionsmitteln behandelt. — Die Lsg. von 4-Aminobenzol-1-arsinsäure und 3-Amino-4-oxybenzol-1-arsinsäure

in Methylalkohol und Salzsäure gibt mit Zinnchlorür, alkoh. Salzsäure und Jodwasserstoff das Dichlorhydrat von 3,4'-Diamino-4-oxyarsenobenzol (I.), gelber, mikrokristallinischer Nd., in W. l.; die wss. Lsg. gibt mit Alkali keinen Nd., verd. Schwefelsäure füllt ein unl. Sulfat als hellgelben, flockigen Nd. Man kann auch von dem Gemisch der Lsgg. von 3-Amino-4-oxybenzol-1-arsinsäure u. 4-Aminobenzolarsenoxyd ausgehen. — 4-Oxy-3-amino-4'-glycinarsenobenzol (II.), bräunliches Pulver, l. in Natriumbicarbonat und in verd. wss. Salzsäure, wird aus 3-Amino-4-oxybenzolar-senoxyd und salzsaurem Phenylglycinarsenchlorür, $C_6H_5(AsCl_2)NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H, HCl$,



dargestellt. Dieses wird erhalten, indem man eine Lsg. von Phenylglycinarsinsäure in Salzsäure (vom spez. Gew. 1,19) mit einer Spur Jodwasserstoffsäure versetzt u. bei -10° mit Schwefligsäuregas behandelt; es entsteht ein Krystallbrei des Chlorürs. In Alkalien löst sich das Chlorür leicht unter B. des entsprechenden Arsenoxyds. — 3',5'-Dichlor-4,4'-dioxy-3-aminoarsenobenzol (III.), lebhaft gelbes Pulver, unl. in W., l. in Methylalkohol, Aceton, sl. in Ä., wird dargestellt aus 3-Amino-4-oxybenzolar-senoxyd und Dichloroxybenzolar-senoxyd (kleine Prismen, in W. wl., in A., Natronlauge und Sodalg. ll.; aus Dichlor-p-oxyphenylarsinsäure). — Ferner erhält man durch Reduktion eines Gemisches von 3-Amino-4-oxybenzolar-senoxyd u. Phenylarsenoxyd das 4-Oxy-3-aminoarsenobenzol (IV.), fahlgelbes Pulver, l. in A., Aceton, verd. Salzsäure und Natronlauge, unl. in Bzl., Chlf., W. und Sodalg.

Kl. 12q. Nr. 251571 vom 20/9. 1910. [4/10. 1912].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Darstellung von über die Arsenstufe hinaus reduzierten Substitutionsprodukten aromatischer Arsinsäuren, darin bestehend, daß man aromatische Arsinsäuren, welche Nitro-, Amino-, Oxy-, Carboxyl- oder substituierte Aminogruppen enthalten, bezw. die entsprechenden Arsenoxyde und Arsenoverbb. mit starken Reduktionsmitteln, wie Zinn, Zink, Eisen, in stark saurer Lsg., gegebenenfalls unter Erwärmung, behandelt. — Das Prod. aus 4-Oxyphenylarsinsäure erhält man aus alkal. Lsg. beim Einleiten von Kohlendioxyd in Form eines weißen Nd., der sich unter Gelbfärbung beim Aufbewahren verändert und schließlich rot wird, indem Dioxyarsenobenzol entsteht. Er färbt sich dunkel, wenn man ihn auf 75° erhitzt, und zers. sich vollständig bei 155° . In Natronlauge ist er l., wl. in W., A. und Ä. — 4-Aminobenzol-1-arsinsäure liefert ein Reduktionsprod. in Form eines farblosen Öles, das an der Luft bald einen Nd. von gelbem Diaminoarsenobenzol ausscheidet. Es kann durch Dest. gereinigt werden. $Kp_{10} 132^\circ$. ll. in A., Ä., Eg., wl. in W. — Aus Phenylglycinarsinsäure entsteht ein Reaktionsprod., das als freie S. einen gelblichen Nd. bildet; auch diese Verb. färbt sich bald tiefer gelb und zers. sich beim Erhitzen, indem sie sich über 100° dunkel färbt. In W., A. und Ä. ist sie swl. — 4-Oxy-3-nitrophenylarsinsäure gibt ein Arsin, ein Pulver, das sich beim Erhitzen über 100° dunkel färbt und bei 135° vollkommen zers.; es ist l. in Natronlauge und Salzsäure, A. und Ä., swl. in W. — Die Prodd. sind verhältnismäßig ungiftig und besitzen hervorragende therapeutische Wrkg. gegenüber Trypanosomen.

Kl. 12r. Nr. 251562 vom 9/8. 1911. [5/10. 1912].

Carl Still, Recklinghausen, *Verfahren zum Abdestillieren von Benzolkohlenwasserstoffen aus gesättigtem Waschöle*. Es werden die aus der Destillierkolonne abziehenden Dämpfe in einem auf der Destillierkolonne aufgebauten Rückflußkühler so weit gekühlt, daß im wesentlichen nur Naphthalin und Waschölbestandteile kondensiert werden, wobei die gesondert abgeführten, naphthalinhaltigen Kondensate zweckmäßig in einem besonderen Kühler so weit gekühlt werden, daß ein Auskrystallisieren von Naphthalin noch nicht eintritt.

Kl. 22a. Nr. 251349 vom 31/3. 1911. [1/10. 1912].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von blauen, lichtechten, substantiven Disazofarbstoffen*, darin bestehend, daß man beliebige Diazoverbb., mit Ausnahme derjenigen des 1,8-Aminonaphthols oder dessen Sulfosäuren, mit 1,5-Aminonaphthol oder dessen 6- oder 7-Sulfosäure in saurer Lsg. kuppelt u. die entstandenen Aminoazoverbb. nach erneuter Diazotierung mit 2,5-Aminonaphthol-7-sulfosäure, bezw. 2,5-Aminonaphthol-1,7-disulfosäure oder deren Aminosubstitutionsprodd. kombiniert. Man kann an Stelle von 1,5-Aminonaphthol, bezw. dessen 6- oder 7-Sulfosäure deren am Hydroxyl acidylierte Derivate in saurer oder alkal. Lsg. verwenden und zum Schluß die Acidylgruppe abspalten.

Kl. 22a. Nr. 251479 vom 11/5. 1911. [4/10. 1912].

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung besonders zur Pigmentfarbenbereitung geeigneter Disazofarbstoffe*. Durch Kombination der Tetrazoverb. aus *o*-Dichlorbenzidin, $\text{NH}_2 : \text{Cl} = 1,2$, mit dem Acetessigaryliden entstehen gelbe Disazofarbstoffe, welche infolge ihrer Wasser- und Öllunlöslichkeit und hervorragenden Lichtechtheit mit Vorteil in der Pigmentfabrikation Verwendung finden können. Die Lacke aus den Farbstoffen besitzen außerdem vorzügliche Deckkraft.

Kl. 22a. Nr. 251842 vom 7/7. 1911. [4/10. 1912].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Herstellung nachchromierbarer Monoazofarbstoffe*. Es wurde die Beobachtung gemacht, daß man durch Kombination der Diazoverb. von 4-Chlor-2-aminophenol oder von dessen Substitutionsprodd. mit den Sulfosäuren von *peri*-Acedylaminonaphtholen Farbstoffe erhält, welche beim Nachchromieren hervorragend schöne, violettblaue bis blaue Färbungen liefern, die sich durch gute Wasch-, Walk-, Potting-, Schwefel- und Carbonisierbarkeit, sowie gutes Egalisierungsvermögen und besonders durch hervorragende Lichtechtheit auszeichnen.

Kl. 22g. Nr. 251710 vom 9/2. 1912. [4/10. 1912].

Carl Roth, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Herstellung von Anstrich- und Imprägniermitteln*. Es werden pulverisierbare natürliche oder gereinigte *Eräpêche* oder feste *Teerdestillationsrückstände* organischer Fossilien fein gemahlen bei Temp., die unter ihrem F. liegen, der Einw. entweder saurer oder alkal. Fl. oder nacheinander auch beider Einw. ausgesetzt. Hierbei werden in der bituminösen Grundmasse deren durch saure und alkal. Wässer angreifbaren Teile bereits während des Herstellungsverf. herausgelöst oder so tiefgreifend zerstört, daß sie bei der Aufnahme der nicht zerstörbaren Mischbestandteile durch die gebräuchlichen Lösungsmittel als unl. Rückstand hinterbleiben.

Schluß der Redaktion: den 30. September 1912.