

Apparate.

Neues Wasserstrahlgebläse aus Glas. Das Gebläse kann direkt am Wasserhahn mittels Druckschlauches befestigt werden, wodurch schon bei niederem Wasserdruck ein kräftiger und gleichmäßiger Luftstrom erzielt wird. Der Luftdruck kann erhöht werden, wenn über den Ausfluß ein Gummischlauch gezogen u. die Öffnung durch einen Quetschhahn verengt wird. Durch die kugelige Form des Windkessels ist der App. sehr haltbar. Der App. ist etwa 35 cm lang, der Windkessel hat einen Inhalt von etwa 500 ccm. Der App. (D.R.G.M.) ist von der Firma Ges. f. Lab.-Bedarf m. b. H. BERNHARD TOLMACZ & Co., Berlin NW. 6, Louisenstr. 59 zu beziehen. (Chem.-Ztg. 36. 1152. 3/10.) JUNG.

Ludwig Kaufmann, Über eine zur Aufbewahrung und Entnahme von Flüssigkeiten geeignete Flasche mit selbsttätigem Abschluß und Tropfvorrichtung. Es wird eine Vorrichtung beschrieben, welche Reagenzienflaschen, Medizingläser u. dgl. einen nach der Flüssigkeitsentnahme selbsttätig sich einstellenden Abschluß verleiht. Dadurch kommt einerseits ein Öffnen der Gefäße durch Entfernen oder Drehen vom Stopfen in Wegfall, andererseits ist der Inhalt gegen Eindringen von Luft, Staub und Verunreinigungen besser geschützt. Die Flüssigkeitsabgabe kann nach der bei den Pipetten üblichen Art (Strahl- oder Tropfenform) durch den Finger des Benutzers reguliert werden. — Diese Wrkg. wird erzielt durch einen in den Flaschenhals eingeschlifenen Einsatz (vgl. Fig. 52), welcher aus dem Dom *D*, der Ausflußröhre *R* und dem Luftzuführungsrohr *L* besteht. Die Ausflußröhre verjüngt sich in den Dom hinein zur Capillare *K*, welche auch syphonartig umgebogen sein kann, um einen kleinen Vorratsraum für die Absperrflüssigkeit zu bilden. Das durch den Dom führende und mit ihm verbundene Luftzuführungsrohr *S O W* zeigt bei *W* eine kelchartige mit einem Wulste versehene Erweiterung, auf welcher der den Ausfluß regulierende Finger aufsitzt. Zur leichteren Entfernung der in dem Luftzuführungsrohr sich befindenden Absperrflüssigkeit ist das untere Ende derart gestaltet, daß es, wenn das Gefäß zur Flüssigkeitsentnahme geneigt wird, als Heber wirkt. — Flasche (MIO-Flasche) und sonstige Vorrichtungen sind zu beziehen von WARMBRUNN, QUILTZ & Co., Berlin. (Ztschr. f. angew. Ch. 25. 1519—20. 26/8. [1/5.] Berlin.) BLOCH.



Fig. 52.

Alvin S. Wheeler, Neue Thermometer zur Bestimmung des Schmelzpunktes. Vf. schlägt bei der Best. des F. vor, einen Satz von 6 Thermometern zu verwenden, die je in 50° geteilt sind. Die Länge der Skala beträgt 35 mm, und die Gesamtlänge 2. XVI. 2.

länge 20 cm. Die Quecksilberkugel ist ziemlich klein und kompakt und über derselben befindet sich eine Verjüngung, um die Capillarröhren mittels eines feinen Drahtes leicht befestigen zu können. (Journ. Americ. Chem. Soc. **34**. 1189. September. Univ. of North Carolina.)
STEINHORST.

K. Friedrich, *Über ein Quarzglasquecksilberthermometer nach Dr. H. Beckmann zur Bestimmung geringer Antimongehalte in Blei-Antimon-Legierungen*. Vf. beschreibt ein von der Firma Dr. SIEBERT & KÜHN in Kassel nach Angaben von H. BECKMANN (Hagener Akkumulatorenfabrik) angefertigtes Quarzglasquecksilberthermometer, welches neben der Temperaturskala in C. eine zweite Skala trägt, welche die % Sb in Pb-Sb-Legierungen direkt abzulesen gestattet. Nach den Verss. des Vf. ist dieses Thermometer für die Ermittlung des Sb-Gehaltes bis ca. 8% für technische Zwecke recht brauchbar. Die Bestst. lassen sich in etwa 1 Minute ausführen. Sb-reichere Pb-Sb-Legierungen verdünnt man in einem bestimmten Verhältnis mit Pb soweit, daß man eine Lsg. zwischen 0 und 8% Sb erhält. (Metallurgie **9**. 446–49. 22/7. Breslau. Metallhüttenmänn. Inst. der Techn. Hochschule.)

GROSCHUFF.

E. Salles, *Elektroskop für praktische Schülerarbeiten*. Der vom Vf. beschriebene App. stellt, entsprechend seiner Bestimmung, eine vereinfachte und robustere Form des Elektroskops von ELSTER und GEITEL dar und gestattet die Messung der Absorption von Strahlungen durch verschiedene Metallschirme. Konstrukteur ist SCEUROT, Mechaniker des Physikalischen Unterrichtslaboratoriums der Faculté des Sciences, Paris. (Le Radium **9**. 302–3. Aug. [10/6.])
BUGGE.

G. A. Shook, *Rechnungsapparat für die Bestimmung von thermodynamischen Temperaturen*. Alle optischen Pyrometer geben nicht die wahre thermodynamische Temp. an, sondern eine niedrigere, die der des schwarzen Körpers von gleichem Emissionsvermögen entspricht. Kennt man das Absorptionsvermögen des gemessenen Körpers, so kann man aus seiner schwarzen Temp. seine wahre, thermodynamische bestimmen. Um die Rechnung zu erleichtern, trägt Vf. auf einer Reihe von konzentrischen Kreisen, von denen jeder einem bestimmten Absorptionsvermögen entspricht, Temp. so auf, daß die gleichen wahren Temp. entsprechenden schwarzen je auf einem gemeinsamen Radius liegen. (Physikal. Ztschr. **13**. 940–42. 1/10. [14/8.])
BYK.

P. Gehne, *Ein kleiner Apparat zur objektiven Demonstration des Boyle-Mariotteschen Gesetzes*. Die Vorrichtung bietet vor den sonst im Gebrauch befindlichen Apparaten den Vorteil, bei allerkleinsten Dimensionen und minimalem Hg-Bedarf einen stets ohne langwierige Vorbereitungen gebrauchsfertigen Demonstrationsapp. zu bilden. Er ist nach dem Prinzip des abgekürzten Barometers gebaut und zur Verwendung von dem Projektionsapparat gedacht. (Physikal. Ztschr. **13**. 946–48. 1/10. [6/7.])
BYK.

W. Hammer, *Über einen neuen Stromwender*. Bei den gewöhnlich verwendeten Stromwendern mit Kurbeln und Schleiffedern kann man nie auf gleichmäßig guten Kontakt rechnen; bei Hg-Wippen tritt leicht Verschmutzung ein. Dies wird bei einer Anordnung vermieden, die im wesentlichen auf einer Angabe von Gaede beruht. Der Kontakt wird zwischen eingeschmolzenen Pt-Drähten von zwei Hg-Tropfen gebildet, die sich in einem zugeschmolzenen Glasrohre befinden. Durch Drehung des Rohres wird der Strom gewendet, bzw. ausgeschaltet; die Stromzuführung geschieht durch angelötete federnde Spiralen. Der App. verträgt eine dauernde Belastung von 3 Amp. bei 72 Volt; Lamellensicherungen schützen vor

Überlastung. Bei statischer Verwendung kann man Spannungen bis 1000 Volt wenden. (Physikal. Ztschr. 13. 948—49. 1/10. [8/7.] Freiburg i. B. Physik. Inst. der Univ.)
BYK.

W. Hammer, *Über eine neue Form des Fontaktoskops*. Die für die Ermittlung des Emanationsgehaltes von Quellwässern angewandte Schüttelmethode leidet an dem Übelstand, daß man nicht jedes Elektroskop zur Messung auf das Schüttelgefäß aufsetzen kann, und daß dieses außerdem schwer abzudichten ist. Beides sucht Vf. bei seiner neuen Anordnung zu vermeiden. Gleichzeitig sind bei der Konstruktion auch Substanzen, sowie Gummistopfen, Schläuche, Fettdichtungen, die Emanation absorbieren, vermieden. (Physikal. Ztschr. 13. 943—45. 1/10. [8/7.] Freiburg i. B. Physik. Inst. der Univ.)
BYK.

William Robert Bousfield, *Die kontinuierliche fraktionierte Destillation des Wassers*. (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 87. 740; C. 1905. II. 201.) Je nach der Natur der flüchtigen Verunreinigungen des W. erhält man bei der Dest. durch Kondensation des Dampfes an heißen oder kalten Oberflächen ein W. von geringerem Leitvermögen. Vf. hat nun einen *Destillationsapp.* konstruiert, in welchem man, ausgehend von Leitungswasser, unter Beachtung gewisser Vorschriften über Temp. und Geschwindigkeit durch einfache Dest. u. Kondensation an h. Oberfläche ein W. mit der Leitfähigkeit $0,8 \times 10^{-6}$ erhalten kann. Destilliert man das letztere in einem zweiten App., der im wesentlichen aus drei Flaschen besteht, nochmals bei ca. 40°, so erhält man bei der Kondensation an k. Oberfläche ein W. mit $0,5 \times 10^{-6}$. Einzelheiten sind im Original nachzusehen. (Journ. Chem. Soc. London 101. 1443—53. Juli. Hendon. St. Swithins.)
FRANZ.

Franz Tangl, *Ein Respirationsapparat für mittelgroße Tiere (Schweine, Schafe)*. Der für mittelgroße Tiere beschriebene Respirationsapparat ist eine Kombination des PETTENKOFER-VOITSchen mit gewissen Teilen des ATWATER-BENEDICTSchen und des TIGERSTEDTSchen. Einzelheiten müssen im Original eingesehen werden. (Biochem. Ztschr. 44. 235—51. 9/9. [21/5.] Budapest. Kgl. ung. tierphysiol. Versuchstation.)
RONA.

H. Serger, *Gärungssaccharometer*. An Hand mehrerer Abbildungen werden einige solche App. nach Einrichtung und Handhabung beschrieben. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 18. 355—58. 30/9. [1/9.] Braunschweig.)
RÜHLE.

W. Kunze, *Beitrag zum Entwicklungsstand neuzeitlicher Elektroöfen*. Vf. bespricht die neueren elektrischen Ofensysteme hinsichtlich der Wirtschaftlichkeit für metallurgische Zwecke, besonders den Nathusius-Ofen und seine Entwicklungsmöglichkeiten. (Stahl u. Eisen 32. 1089—95. 4/7. 1181—88. 18/7. Berlin.)
GROSCHUFF.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Pierre Weiss, *Atome und Moleküle im Lichte neuerer magnetischer Forschungen*. Vortrag geh. am 9. Sept. vor der Schweizer Gesellschaft für Naturwissenschaften in Aldorf. — Der Vf. gibt einen Überblick über seine magnetischen Unters., sowie über die Theorie des *Magneton*s. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 34. 197 bis 215. 15/9.)
BUGGE.

R. Laemmel, *Bemerkungen über das natürliche System der Elemente*. In einer früheren Arbeit (Ann. der Physik [4] 23. 61; C. 1907. II. 204) hat der Vf. die

Hypothese aufgestellt, daß das DULONG-PETITSche Gesetz streng gelten würde, falls man die Elemente bei vergleichbaren Temperaturen, d. h. gleichen Bruchteilen ihrer Schmelztemperatur, betrachtet. Er erweitert diese Hypothese nunmehr durch die Annahme, daß sämtliche physikalischen Eigenschaften der Metalle, z. B. auch ihr elektrischer Widerstand in vergleichbaren Zuständen gleich sind, oder daß wenigstens ihre Differenzen in einer einfachen Beziehung zum periodischen System stehen. Unter vergleichbaren Zuständen muß man nicht nur vergleichbare Temperaturen verstehen, sondern auch vergleichbare Drucke, d. h. solche Drucke, bei denen gerade noch Sublimieren bei der betr. Temperatur eintritt. Zahlenmaterial, welches diese Hypothese zu prüfen gestattet, liegt zurzeit noch nicht vor. Das natürliche System der Elemente muß in räumlicher Form dargestellt werden. Für jede vergleichbare Temperatur erhält man einen ebenen Schnitt aus dieser Figur; in den einzelnen Ebenen können die Elemente ihre Stellung vertauschen. Weitere Einzelheiten sind im Referat nicht wiederzugeben. (Ann. der Physik [4] 39. 485 bis 488. 24/9. [25/6.] Zürich.) SACKUR.

R. D. Kleeman, *Fundamentale Eigenschaften der Zustandsgleichung*. Rein theoretische Betrachtungen über die Ableitung einer Zustandsgleichung auf thermodynamischer Grundlage. (Philos. Magazine [6] 24. 391—401. September. [10/4] London.) MEYER.

E. Grüneisen, *Theorie des festen Zustandes einatomiger Elemente*. VI. erweitert seine früheren Betrachtungen (Physikal. Ztschr. 12. 1023; C. 1912. I. 311) und zeigt, daß die von ihm erhaltenen Gleichungen besonders bei tiefen Temperaturen in befriedigender Übereinstimmung mit der Erfahrung stehen. Es scheint so, als ob die Wirkungssphäre der anziehenden Kräfte nicht nur bis zu den nächsten benachbarten Atomen reicht, sondern weiter. Die Theorie hat zunächst nur orientierenden Charakter, da sie auf den Einfluß der Anisotropie, die elektrischen Eigenschaften und die Wärmeleitfähigkeit noch nicht ausgedehnt werden konnte. (Ann. der Physik [4] 39. 257—366. 24/9. [14/7.]) SACKUR.

Earl of Berkeley, *Löslichkeit und Übersättigung vom osmotischen Standpunkte aus*. Nachdem man bisher die Löslichkeit u. die Übersättigung nur vom phasentheoretischen Standpunkte der Löslichkeitskurven aus betrachtet hat, soll hier eine andere Betrachtungsweise, die des osmotischen Gleichgewichtes, durchgeführt werden. Thermodynamische Betrachtungen, die unter anderem auch zu dem Schlusse führen, daß für die Übersättigung eines Lösungsmittels mit einem gelösten Stoffe eine Grenze bestehen muß. (Philos. Magazine [6] 24. 254—69. Aug.) MEYER.

W. R. Barss, *Ionisation durch Stoß in Gasen und Dämpfen* (vgl. S. 574). Vers. mit Luft und Wasserstoff ergaben, daß die in einem Gas durch Zusammenstoß mit α -Teilchen erzeugten negativen Ionen identisch mit den durch X-Strahlen und ultraviolette Licht erzeugten sind; die „Kollisionskonstanten“ sind also unabhängig von der Natur des ionisierenden Agens. Die für Gase entwickelte Theorie der Ionisation durch Stoß gilt für Dämpfe, die durch α -Strahlen ionisiert werden, nur unter der Voraussetzung, daß der Druck nicht zu groß ist. Wird der Druck erhöht, so beobachtet man Unregelmäßigkeiten, die auf eine gewisse Unstabilität der Molekularstruktur der Dämpfe (B. von Molekül aggregaten, bezw. chemischen Verbb.) hinweisen. Die untersuchten Dämpfe waren Äthylchlorid, Äther, Methyljodid, SO_2 . In Dämpfen sowohl wie in Gasen ist allein das negative Ion imstande, neue Ionen durch Kollision mit neutralen Molekülen zu erzeugen, bis das Funkenpotential erreicht wird. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 34. 229—41. Sept. Yale Univ.) BUGGE.

S. Valentiner, *Über die Konstante des Stefan-Boltzmannschen Gesetzes*. Nach GERLACH (S. 85) ist der Zahlenwert der Konstanten des STEFAN-BOLTZMANNschen Gesetzes beträchtlich größer, als die Verss. von KURLBAUM ergeben hatten. Die Kritik GERLACHS und PASCHIENS an dem KURLBAUMschen Werte sind jedoch wahrscheinlich nicht stichhaltig. Dagegen lassen sich Einwendungen gegen die von GERLACH benutzte Methode erheben. Außerdem steht der mittels der GERLACHschen Zahl berechnete Wert für das elektrische Elementarquantum nicht in genügender Übereinstimmung mit den direkt beobachteten Werten. (Ann. der Physik [4] 39. 489—92. 24/9. [6/7.] Clausthal.) SACKUR.

Augusto Righi, *Über magnetische Strahlen in verschiedenen Gasen*. (Vgl. LOUIS T. MORE u. EDWARD G. RIEMAN S. 1256.) Vf. hält der zitierten Kritik gegenüber seine Auffassung vom Wesen der magnetischen Strahlen aufrecht, vor allem, weil der von MORE u. RIEMAN gefundene Einfluß der Natur des Gases nach der gewöhnlichen Erklärung derartiger Erscheinungen ganz unverständlich ist. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 21. II. 311—15. 22/9. [11/9.]) BYK.

A. Schuller, *Das Schwärzungsgesetz fester lichtempfindlicher Platten*. Vf. leitet theoretisch eine Beziehung zwischen einwirkender Lichtmenge und dadurch verursachter chemischer Veränderung bei homogenen, festen, lichtempfindlichen Schichten ab. Für die Praxis wichtiger ist der Zusammenhang zwischen der D. der photographischen Schicht und dem Logarithmus der Lichtmenge, wofür ebenfalls eine Formel aufgestellt wird, deren Richtigkeit aus später im einzelnen zu veröfentlichenden Verss. hervorgeht. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 11. 277—88. September. [23/5.] Charlottenburg. Photochem. Lab. d. Techn. Hochschule.) BYK.

Joh. Pinnow, *Über die Einwirkung von Sauerstoff auf Hydrochinon und Sulfit*. Sulfithaltige Hydrochinonlsg., sog. *Entwicklerlsg.*, verderben bisweilen schnell, ja scheinbar plötzlich bei mangelhaftem Luftabschluß. Zur Aufklärung der manchmal scheinbar unvermittelt einsetzenden Braunfärbung der Lsgg. wurden Oxydationsverss. angestellt. Nach Diskussion des vorliegenden Versuchsmaterials findet Vf., daß die folgenden Punkte zu berücksichtigen sind: die einzelnen Stufen der zwischen Luftsauerstoff und sulfithaltigen Hydrochinonlsgg. verlaufenden Rk., die jeweilige Reaktionsgeschwindigkeit u. das Verhältnis zwischen verbrauchtem Hydrochinon und Sulfit und das zwischen verbrauchtem und an Kohlenstoff tretendem Sulfit. Unter der Annahme von R. LUTHER, daß der geringe Cu-Gehalt der Lsg. als Katalysator wirkt, stellt Vf. zwei mögliche Reaktionsschemata auf. Die gewöhnlichen Entwicklerlsgg. enthalten 5 Tle. krystallwasserhaltiges Sulfit auf ein Teil Hydrochinon, bezw. 2 Mol. auf 1 Mol., da das Sulfit durchschnittlich nur 90%ig. ist. Mit dem Übergang in die farblose Hydrochinonmonosulfosäure ist das Sulfit verbraucht; die Lsg. hat stark alkal. Rk. angenommen und muß sich bei weiterer O₂-Zufuhr schnell bräunen, gemäß dem bekannten Verhalten alkal. Hydrochinonsulfosäurelsgg. Da im weiteren Verlaufe der Oxydation Hydrochinondisulfosäure entsteht u. deren B., wie die Verss. zeigen, der der Monosulfosäure analog verläuft, müssen bis zu dieser zweiten Oxydationsstufe 4 Mol. Sulfit auf 1 Mol. Hydrochinon verbraucht werden. Die schützende Wrkg. des Hydrochinons auf das Sulfit läßt in dem Maße nach, als die Alkalität der Lsg. zunimmt. Das allmähliche Anschwellen der Rk. beobachtet man gleichfalls in der zweiten Phase, nur daß die Rk. wesentlich langsamer einsetzt. Noch besser geschützt werden Sulfitlsgg. vor Oxydation durch Hydrochinondisulfosäure. Zum Teil ist diese Wrkg. auf die weitergehende Bindung des Cu zurückzuführen. Daneben spricht mit, daß

die frisch bereitete, gegen Phenolphthalein alkal. reagierende Lsg. von Sulfit und Disulfonat mit der Zeit ihre alkal. Rk. auch bei Abschluß durch Kalilauge und damit ein die Oxydation förderndes Moment einbüßt. Würde nur die Haltbarmachung von Sulfitlsgg. gewünscht, so dürfte Hydrochinondisulfosäure alle bisher geprüften Substanzen an Wirksamkeit weit übertreffen. Über den weiteren Verlauf der Oxydation läßt sich zurzeit nur sagen, daß mit dem Verschwinden der Disulfosäure das Reduktionsvermögen gegenüber FEHLINGScher Lsg., nicht aber oder doch erst nach längerer Zeit der Jodverbrauch der organischen Substanz abnimmt. Es müssen sich an die Hydrochinondisulfosäure zwei weitere Oxydationsstufen anreihen, eine unter Aufnahme, eine weitere unter Abgabe von S oder der Sulfo-Gruppe. Für die photographische Entw. kommen diese indes nicht in Betracht. Die Lsgg. wurden in einem Schrank in halbgefüllten Erlenmeyerkolben zur Oxydation aufgestellt. Abgesehen von einer Versuchsreihe, lediglich mit Hydrochinon und einer anderen mit Hydrochinon und Dinatriumphosphat wurden Lsgg. von Hydrochinon, bezw. mono- und disulfosäurem Kalium und Natriumsulfit event. unter Zusatz von Na_2CO_3 dem Luftsauerstoff ausgesetzt. Die verwendeten Bestimmungsmethoden für H_2SO_4 , SO_2 , Hydrochinon, sowie dessen Mono- und Disulfosäure werden eingehend geschildert. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 11. 289—304. September. [10/4.]) BYK.

Lord Rayleigh, *Über Farbenphotometrie*. Hinweis auf eine mögliche theoretische Basis des *Flimmerphotometers*, die von H. IVES (vgl. S. 1088) vermißt wurde. (Philos. Magazine [6] 24. 301—2. August.) MEYER.

Herbert E. Ives, *Untersuchungen über die Photometrie verschiedenfarbigen Lichtes. — II. Spektrale Helligkeitskurven nach der Methode der kritischen Frequenz*. (Vgl. vorhergehendes Ref.) Weitere vergleichende Unterss. über die verschiedenen Methoden zur Bestimmung der Intensität verschiedenfarbigen Lichtes. (Philos. Magazine [6] 24. 352—70. September. [Januar.] Physik. Lab. der National Electric Lamp Association. Cleveland, Ohio.) MEYER.

J. Stark, *Über die Anwendung des Planckschen Elementargesetzes. Antwort an Herrn A. Einstein* (S. 675). Die von EINSTEIN als thermodynamisch bezeichnete Ableitung besitzt keine größere Beweiskraft als die vom Vf. früher gegebene, die das PLANCKsche Gesetz benutzt. (Ann. der Physik [4] 39. 496. 24/9. [26/7.] Aachen.) SACKUR.

W. Friedrich, *Räumliche Intensitätsverteilung der X-Strahlen, die von einer Platinantikathode ausgehen*. Schon RÖNTGEN hatte gefunden, daß die räumliche Intensitätsverteilung der X-Strahlen nicht ganz gleichmäßig ist. Zur weiteren Unters. dieser Erscheinung hat der Vf. eine photographische und eine elektrische Methode ausgearbeitet, die die ionisierende Wirkung der Strahlen benutzt. Besondere Sorgfalt wurde darauf verwendet, daß die Glaswand, durch welche die Strahlen aus der Röhre heraustreten mußten, an allen Stellen die gleiche Dicke besaß. Die Verss. führten zu folgenden Ergebnissen: Die Intensität erweist sich als abhängig von dem Azimut, d. h. dem Winkel, den die Achse des die X-Strahlen erzeugenden Kathodenstrahlbündels mit der Achse eines X-Strahlenbündels bildet. Das Maximum der Intensität liegt nicht senkrecht zur Kathodenstrahlrichtung, sondern ist nach der Seite des Azimuts kleiner als 90° verschoben. Je größer die Härte der Strahlung ist, desto größer ist die Verschiebung. Zwischen dem Azimut 150° und dem Azimut 80° besteht eine Intensitätsdifferenz von 20%. Auch die Härte der Strahlen ist eine Funktion des Azimuts, sie nimmt mit abnehmendem

Azimit zu. Diese Ergebnisse stehen in qualitativer Übereinstimmung mit der von SOMMERFELD entwickelten Bremstheorie der X-Strahlen. (Ann. der Physik [4] 39. 377—430. 24/9. [24/6.] München. Physik. Inst. der Univ.) SACKUR.

C. T. B. Wilson, *Über einen Expansionsapparat zum Sichtbarmachen der Bahnen von ionisierenden Teilchen in Gasen und über einige damit erhaltene Resultate.* Der Vf. hat früher (Proc. Royal Soc. London, Serie A. 85. 285; C. 1911. II. 743) eine Methode beschrieben, die es möglich macht, die Bahnen ionisierender Partikel durch ein feuchtes Gas sichtbar zu machen, indem auf den Ionen unmittelbar nach ihrer Entstehung Wasser zur Kondensation gebracht wird. Der zur Anwendung kommende Expansionsapp. und die Methode der Beleuchtung der Nebel sind jetzt derart verbessert worden, daß es gelingt, selbst die Bahnen der schnellsten β -Teilchen zu photographieren. Untersucht wurde die Ionisation durch α -, β - und X-Strahlen: die diesbezüglichen Photographien müssen im Original eingesehen werden. (Proc. Royal Soc. London, Serie A. 87. 277—92. 19/9. [13/6*.] BUGGE.

A. Pochettino, *Über die Luminescenzerscheinungen in Krystallen.* Die Arbeit ist eine Zusammenfassung der vom Vf. erhaltenen Resultate (vgl. z. B. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 13. II. 301; 14. I. 505, II. 220; 18. 358; C. 1904. II. 1277; 1905. II. 289, 1216; 1910. I. 721). Die Luminescenzerscheinungen in Krystallen bieten u. a. auch ein chemisches Interesse, da in gewissen Fällen die spektroskopische Beobachtung des Luminescenzlichtes eine viel größere Empfindlichkeit als die anderen Mittel zur qualitativen Analyse zu haben scheint. Vf. untersuchte 78 Mineralien in 317 Krystallen, von denen 60 durch Kathodenstrahlen erregt wurden. Das von den doppeltbrechenden Krystallen ausgehende Kathodoluminescenzlicht ist oft \pm polarisiert. Ferner beobachtete Vf. doppelte Luminescenz und Dichroismus. Bei der doppelten Luminescenz besitzt das von verschiedenen Flächen oder Flächenteilen emittierte Licht verschiedene Farbe, verschiedene Dauer des Nachleuchtens nach Unterbrechung der Erregung u. ist manchmal noch nach verschiedenen Richtungen polarisiert. Bei den Mineralien, die den Dichroismus der Kathodoluminescenz zeigen, erscheint das emittierte Licht je nach der Orientierung des Analysators hauptsächlich verschieden gefärbt. Durch Überblick über die Gesamtheit der Resultate gelangt man zu der Ansicht, daß die Luminescenzfähigkeit auf die Ggw. von Verunreinigungen zurückzuführen ist. Letztere entziehen sich bei ihrer geringen Menge der Analyse, für sie spielt der Hauptstoff des Minerals die Rolle eines Lösungsmittels, von ihrem Auftreten hängt die B. der lichtemittierenden Zentren ab. Die Verteilung solcher Zentren ist zwar im allgemeinen eine gleichförmige, kann aber auch an verschiedenen Stellen des Krystalls verschieden sein. Je nach der Beschaffenheit der beigemengten fremden Substanz kann man verschiedene Eigenschaften in dem emittierten Licht beobachten. Wenn ein Nachleuchten vorhanden ist, so dauert dasselbe im allgemeinen bei den natürlichen Krystallen länger als bei den synthetischen. Die spektrale Zusammensetzung und folglich die Farbe ist im allgemeinen unabhängig von der Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen, der Stärke des durch Vakuumröhren hindurchgehenden Stromes, der Entfernung des Krystalls von der Kathode und dem Druck in der Röhre.

Bei einigen Mineralien dauert die Luminescenz nach Aufhören der Bestrahlung noch etwas an. Man nimmt gewöhnlich an, daß sich während der Bestrahlung eine stabilere Form in eine instabilere unter Energieabsorption umwandelt, nach Aufhören der Erregung findet eine Rückverwandlung statt, wobei die absorbierte Energie in Form von Licht abgegeben wird. Diese in den Lichtemissionszentren stattfindende Rückverwandlung geht mit einer die Dauer des Nachleuchtens be-

dingenden endlichen Geschwindigkeit vor sich. Im allgemeinen beobachtet man: 1. Je höher die Temp., desto größer ist die Dämpfung der Lichtschwingungen. 2. Von der Dauer der Erregung wird die Anfangslichtintensität nicht beeinflusst, dagegen ist die Dämpfung um so größer, je kürzer die Erregung währt. 3. Das Nachleuchten dauert länger, wenn die Substanz in festem, als wenn sie in fl. Zustand, wenn sie kristallisiert, als wenn sie amorph ist oder eine mikrokristalline Struktur hat. Bezüglich der Anodolumineszenz wurde bei allen untersuchten Kristallen gefunden, daß sie stets schwächer ist, bei höherem Vakuum hervortritt, kürzer nachleuchtet und weniger polarisiert ist als die Kathodolumineszenz. Nur wenige Mineralien zeigten Thermophosphoreszenz, einige erst nach Bestrahlung mit Kathodenstrahlen. Substanzen, die an sich die Fähigkeit zur Thermophosphoreszenz besitzen, zeigten dieselbe schon bei tieferen Temp., als wenn sie mit Kathodenstrahlen behandelt wurden. Schließlich wendet sich Vf. gegen die Ansicht, daß man die verschiedenen Lumineszenzarten unter einen einheitlichen Gesichtspunkt bringen könne, indem man den einzelnen Substanzen ein eigenes Lumineszenzzentrum zuspricht und die spektralen Unterschiede, die das Lumineszenzlicht eines und desselben Körpers je nach der Erregungsart zeigt, dadurch erklärt, daß die verschiedenen Erregungsarten verschiedene Perioden des gesamten Schwingungssystems, dessen der Körper fähig ist, auslösen; hiernach würde die Erregung durch Kathodenstrahlen, obwohl sie nur die Oberfläche der Körper affizieren kann, einfach die intensivste sein. (Ztschr. f. Kristallogr. 51. 113—31. 3/9. Sassari.) ETZOLD.

A. L. Clark, *Dichte und Refraktionsindex sich berührender Flüssigkeiten*. Wenn zwei miteinander nicht mischbare Fl. von verschiedener D. erhitzt werden, so können sich die *DD.* in verschieden starkem Maße ändern, so daß schließlich die ursprünglich schwerere Fl. die leichtere wird und aufsteigt. Chloroform hat bei gewöhnlicher Temp. das spez. Gewicht 1,4 und die kritische D. 0,5. Wasser hat bei 260°, der kritischen Temp. des CHCl_3 , die D. 0,66. In einer dickwandigen Röhre wurde unter erhöhtem Drucke etwas Chloroform und W. erhitzt. Einige Grade unterhalb der kritischen Temp. des CHCl_3 wurde das System unstabil, und das Chloroform stieg durch das W. nach oben, da es spezifisch leichter geworden war. Beim Abkühlen sank es wieder nach unten.

Auch die *Brechungsindices* zweier Fl. können sich in ungleich starkem Maße ändern und schließlich sogar gleich werden, so daß der Trennungsmeniscus scheinbar verschwindet. Diese Erscheinung konnte ebenfalls bei dem System Chloroform-Wasser bei höheren Temp. beobachtet werden. (Philos. Magazine [6] 24. 451—52. September. Queen's University. Kingston, Ontario.) MEYER.

B. W. Wood, *Selektive Reflexion, Diffusion und Absorption durch Resonanz von Gasmolekülen*. Im wesentlichen schon referiert; vgl. Physikal. Ztschr. 13. 353; C. 1912. I. 1962. (Le Radium 9. 282—88. Aug. [25/7.] JOHN HOPKINS UNIV. Phys. Lab.) BUGGE.

Victor Henri und René Wurmser, *Untersuchung des Gesetzes der photochemischen Absorption bei den von ultravioletten Strahlen hervorgerufenen Reaktionen* (vgl. S. 1225). Nach GROTHUS rufen diejenigen Strahlen in einem Körper chemische Wrkg. hervor, deren Farbe komplementär zur Farbe des Körpers ist. Die Vf. untersuchten, ob dieses Gesetz der photochemischen Absorption auch für die von ultravioletten Strahlen veranlaßten Rkk. Gültigkeit hat. Um den Zusammenhang zwischen photochemischer Wrkg. und Wellenlänge zu ermitteln, wurde durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit einer mit Ultraviolett bestrahlten wss. Lsg. von Aceton

die Geschwindigkeit der B. von SS. in der Lsg. verfolgt. Als Strahlenquelle diente ein Kadmiumfunken, der reich an Strahlen unterhalb 2329 ist. Es zeigte sich, daß die photochemische Wirksamkeit am intensivsten für den Teil des ultravioletten Spektrums ist, der die Strahlen von 2981 bis 2470 enthält; in demselben Teil des Spektrums ist auch die Absorption durch Aceton am stärksten. Die äußersten ultravioletten Strahlen (unterhalb 2329) wirken nur schwach auf Aceton ein; für diese Strahlen ist auch das Aceton relativ durchlässig. Es existiert also ein auffallender Parallelismus zwischen der Absorption des Acetons im Ultraviolett und der chemischen Wirksamkeit der Strahlen; das Gesetz der photochemischen Absorption läßt sich demnach auf den vorliegenden Fall anwenden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 503—5. [2/9.*])

BUGGE.

E. N. da C. Andrade, *Über die Natur und Wanderungsgeschwindigkeit der Elektrizitätsträger in Flammen, die Metalldämpfe enthalten.* Nach den Verss. von WILSON und später von LENARD (Ann. der Physik [4] 9. 642) scheinen in den durch Alkalimetalle etc. gefärbten Flammen zwei Arten von positiven Trägern vorhanden zu sein, die im elektrischen Felde ganz verschiedene Geschwindigkeit besitzen. Zur Aufklärung dieser Verhältnisse hat der Vf. neue Verss. in mit Strontium gefärbten Flammen angestellt, u. zwar unter Anwendung zweier horizontaler Elektroden, die außerhalb der Flamme angebracht waren. Einzelheiten sind im Referat nicht wiederzugeben. Es ergaben sich tatsächlich zwei Arten positiver Träger, die die Geschwindigkeiten 2,5 cm/sec Volt/cm und 0,04 cm/sec besitzen. Beide Arten von Trägern sind wahrscheinlich positiv geladene Metallatome. Ihre verschiedene Geschwindigkeit rührt wahrscheinlich daher, daß sie beide nur vorübergehend, aber verschieden lange Zeit elektrisch geladen sind, und zwar die schnelleren nur ein Sechstel, die langsameren nur $\frac{1}{400}$ der Zeit, die sie frei bestehen. Die Färbung der Flamme in einem elektrischen Felde wird nur durch die langsameren Teilchen hervorgerufen. (Philos. Magazine [6] 23. 865—80. Juni. Heidelberg. Radiol. Inst. der Univ.)

SACKUR.

E. N. da C. Andrade, *Einige Experimente über das elektrische Verhalten von Metalldämpfen in Flammen.* (Vgl. vorstehendes Ref.) Außer den bekannten positiven Trägern der Elektrizität können in einer Flamme auch negativ geladene leuchtende Träger auftreten. Wenn sich eine Strecke von Metalldampf zwischen zwei Elektroden in der Flamme befindet, ohne daß sie die Elektroden berührt, so hat das OHMSche Gesetz für die Leitfähigkeit des Dampfes innerhalb des beobachteten Bereichs Gültigkeit. Wird eine gekühlte negative Elektrode angewendet, so erhält man mit einer gegebenen Spannung einen bestimmten Maximalstrom, wenn man die leuchtende Metalldampfstrecke zwischen den Elektroden in der Richtung nach der negativen Elektrode verschiebt; dies Maximum entspricht der Berührung der Strecke mit der negativen Elektrode. Es läßt sich dann die Zahl der pro Sekunde in der Strecke erzeugten freien Elektronen berechnen. Die Leitfähigkeit und die Energie der Lichtemission einer Strecke von Metalldampf (*Strontium*) sind einander proportional. Für einen bestimmten Verdampfungsbetrag des Metalls ist die Energie der Lichtemission annähernd vom Druck unabhängig. Die Wanderungsgeschwindigkeit der positiven Träger der leuchtenden Strecke ist dem Druck umgekehrt proportional; der Zeitbetrag, während dessen ein Träger positiv geladen ist, ist daher unabhängig vom Druck. Dies führt zu dem theoretischen Schluß, daß die Hauptursache des Freiwerdens eines Elektrons aus einem Metallatom der Zusammenstoß der Metallatome miteinander ist. (Philos. Magazine [6] 24. 15—36. Juli. Heidelberg.)

BUGGE.

G. Moreau, *Über die Masse und die Beweglichkeit des positiven Ions einer Flamme.* (Vgl. Ann. Chim. et Phys. [8] 24. 289; C. 1912. I. 112.) Der Vf. bestimmte nach einer früher beschriebenen Methode (Diffusion der Ionen einer mit Salzdämpfen beladenen Flamme durch ein Metallnetz nach einer zweiten reinen Flamme unter Verwendung einer mit Calciumoxyd bedeckten Kathode) die Beweglichkeit K des *positiven Ions von Flammen*, in denen Rubidium-, Kalium-, Natrium-, Lithium-, Calcium-, Strontium- und Bariumsalze verflüchtigt wurden. Der mittlere Wert von K ($= 12$ cm bei ca. 1400°) erwies sich als nahezu unabhängig von der Natur und von der Konzentration des zur Anwendung kommenden Salzes. Ebenso ist auch die Masse des positiven Ions, die sich aus obigem Wert zu 8×10^{-23} g (zwischen 1250 und 1400°) berechnet, unabhängig von der Natur und der Konzentration des verflüchtigten Salzes. Aus theoretischen Überlegungen ergibt sich, daß bei sehr hohen Temp. (1900°) das positive Ion nur noch aus einem Mol. bzw. aus dem Metall des Salzes besteht, während es beispielsweise bei 1400° noch aus 3–10 Salzmolekülen zusammengesetzt ist. (Le Radium 9. 273–76. Aug. [9/8.] Rennes. Univ. Lab. de Phys.)

BUGGE.

H. Davies, *Über einige Anwendungen des Gesetzes vom geradlinigen Durchmesser.* (Vgl. S. 12.) Nach CLAUSIUS ist das Verhältnis des wirklich von den Molekülen eingenommenen Raumes zu dem scheinbar eingenommenen gleich $\frac{K-1}{K+2}$, wo K die DE. ist. Andererseits ist das *Volumen der Moleküle* beim absoluten Nullpunkte $V_0 = k \cdot V$, wo V das von den Molekülen wirklich eingenommene Volumen ist. Mit Hilfe der bereits früher abgeleiteten Beziehungen zwischen der kritischen D., der D. der fl. Substanz u. der kritischen Temp. wird nun die Formel $\frac{K-1}{K+2} = \frac{1}{2 \cdot \alpha \cdot k \cdot T_c}$ oder $k = \frac{K+2}{K-1} \cdot \frac{1}{2 \alpha \cdot T_c}$ abgeleitet, wo T_c die kritische Temp. und α der Ausdehnungskoeffizient des fl. Stoffes ist. Es ergibt sich, daß der berechnete Wert für k beim *Benzol, Schwefelkohlenstoff, Kohlenstofftetrachlorid, Cymol, Toluol, Thiophen, Terpentin, Naphthalin* und *o-Xylol* bei 2,5 liegt.

Bezeichnet man die Größe $\frac{K-1}{K+2} \cdot \frac{M}{d}$ als *molekulare DE.*, so ergibt sich dieser Ausdruck mit Hilfe der oben abgeleiteten Formel zu $\frac{K-1}{K+2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{V_c}{10}$, wo V_c das kritische Volumen des Stoffes ist. Eine rechnerische Prüfung der beiden Seiten dieser Gleichung am *Benzol, Äther, Schwefelkohlenstoff, Kohlenstofftetrachlorid, Toluol* und *Naphthol* ergab genügende Übereinstimmung.

Nach GUYE (Ann. Chim. et Phys. [6] 21. 222) ist der *molekulare Brechungsindex* einiger Gase und Fl. 1,8 mal größer als der kritische Koeffizient $\frac{T_c}{P_c}$. Es wird gezeigt, daß man auch zu der Beziehung $\frac{K-1}{K+2} \cdot \frac{M}{d} = 2,3 \cdot \frac{T_c}{P_c}$ gelangen kann, und daß das Verhältnis der molekularen DE. zu $\frac{T_c}{P_c}$ beim *Benzol, Schwefelkohlenstoff, Kohlenstofftetrachlorid, Cymol, Toluol, Naphthol, o-Xylol* und *Anilin* im Mittel den Wert 2,43 statt 2,3 hat.

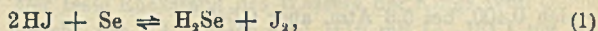
Bezeichnet man mit b das Volumen der Moleküle beim absol. Nullpunkte, und ist $b = \frac{V_c}{4}$, so ist $(v-b)$ das Kovolumen. Es läßt sich zeigen, daß $v-b = \frac{V_c}{4} \cdot \alpha \cdot T$ ist. Aus der Zustandsgleichung einer Fl. $(p + \pi)(v-b) = R \cdot T$, wo π der

innere Druck ist, folgt dann $\pi = \frac{4R}{\alpha \cdot V_c}$. Mit Hilfe der DUPRÉschen Beziehung zwischen dem inneren Drucke und der inneren latenten Verdampfungswärme l , $\pi = l + T \cdot \frac{d\pi}{dT}$, erhält man dann auch $\pi = l - T \frac{4R}{V_c}$. Eine Prüfung der nach beiden Formeln berechneten Werte für π ergab befriedigende Übereinstimmung am *Benzol*, *Toluol*, *Anilin* und *Cymol*. Die DUPRÉsche Beziehung läßt sich noch umformen in $\pi = \frac{l}{2\alpha \cdot T_c}$. Während in dieser Abhandlung nur nicht-assoziierte Fl. zur Unters. gelangten, sollen später auch assoziierte Fl. geprüft werden. (Philos. Magazine [6] 24. 415–24. September. Portsmouth. Municipal College.) MEYER.

Anorganische Chemie.

G. Calcagni und D. Marotta, *Anhydrische Sulfate. Fortsetzung von V.* (vgl. S. 1261). Das System K_2SO_4 — $PbSO_4$ hat große Ähnlichkeit mit dem System K_2SO_4 — $BaSO_4$ und unterscheidet sich von ihm nur durch das Fehlen eines Maximums im Felde der Mischkrystalle. Es existiert eine einzige Verb., bei welcher je 1 Molekül K_2SO_4 und $PbSO_4$ aufeinander kommen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 21. II. 284–86. 8/9. Rom. Laboratorio chimico della Sanità.) BYK.

Luigi Rolla, *Über die Bildungswärme der Selenwasserstoffsäure*. Das abnorme Verhalten des Selenwasserstoffs bei der Dissoziation, Auftreten scheinbarer Gleichgewichte, macht es wünschenswert, die Bildungswärme dieser Verb. zu kennen, erschwert dies aber gleichzeitig. FABRE fand bei Unters. der Zers. von H_2Se (Ann. Chim. et Phys. [6] 10. 485) Werte, die bis zu 50% untereinander abwichen. Vf. benutzt die umkehrbare Rk.:



um mittels der Gleichgewichtsverschiebung durch die Temp. genaue Werte der Bildungswärme zu erhalten. Nach Übersicht über die Literatur kommt er zu dem Resultat, daß zur Vermeidung der B. von Selenjodiden es nötig ist, in einer H_2 -Atmosphäre zu arbeiten und zu vermeiden, daß H_2Se zulange in dem App. verbleibt. Das Verfahren ist einem bei Dampfdruckbest. üblichen nachgebildet. In einer in einem Thermostaten befindlichen Röhre, aus welcher die Luft durch H_2 verdrängt ist, ist eine Mischung von J_2 und Se enthalten, durch welche ein Strom von reinem und trockenem H_2Se geleitet wird. Es tritt die Rk. (1) ein, und man hat ein Gemisch der Gase H_2Se , HJ , J_2 , H_2 (der Dampfdruck des Se verschwindet praktisch bei der Versuchstemp.) im Gleichgewicht mit festem J_2 und Se. Zur Analyse wird aus dem Gasstrom zunächst das J_2 in einer gekühlten Vorlage entfernt, dann H_2Se und HJ in Kalilauge aufgefangen. Die Menge des H_2 kennt man von vorn herein, wenn man ihn elektrochemisch entwickelt; außerdem mißt man noch den Gesamtdruck. Diese Gleichgewichtskonstante ist wegen der Anwesenheit der Bodenkörper $K = \frac{[HJ]^2}{[H_2Se]}$. Vf. findet als Mittelwerte für K : bei 273° (absol.) 2,5599, bei 290° 1,4194, bei 300° 1,3724. Daraus ergibt sich mit Hilfe der Gleichung der Reaktionsisochore für die Wärmetönung der Rk. (1) von links nach rechts — 3953,65 Cal. Daraus folgt $H_2 + Se_{fest} = H_2Se - 16025,6$ Cal.; diese Zahl be-

zieht sich auf amorphes Se. Dagegen wird sie für monoklines, in CS_2 lösliches — 17075 Cal., für krystallinisches durch längeres Schmelzen bei 180° erhaltenes Se aber — 17455 Cal. Der Mittelwert von FABRE, — 25400 Cal., weicht beträchtlich hiervon ab. Besser stimmt die Zahl des Vf. mit den Messungen von PÉLATON betreffend die Dissoziation des Selenwasserstoffs. Die Kurve, die die Temperaturveränderlichkeit von K darstellt, hat bei 575° ein ausgesprochenes Maximum. Die physikalische Bedeutung desselben will Vf. später mit Hilfe des NERNST'schen Wärmetheorems aufzeigen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 21. II. 278—83. 8/9. 9/8.] Genua. Univ.-Lab. f. allgem. Chemie.) BYK.

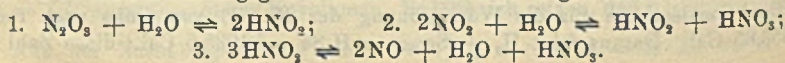
E. Briner und E. L. Durand, *Entstehungsbedingungen der Salpeter- und salpetrigen Säure aus Stickoxyden und Wasser; Anwendung des Massenwirkungsgesetzes*. Um in die verwickelten Verhältnisse bei der Einw. von Stickoxyden auf W . einzudringen, wurden die Systeme NO-HNO_3 , $\text{NO}_2\text{-H}_2\text{O}$, $\text{N}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ und $\text{NO}_2\text{-HNO}_3$ in ausgedehnten Druck- und Temperaturgrenzen untersucht. Die Einw. von NO auf W . ist gleich Null.

Es wurden bestimmte Volumina von *Stickoxyd* in Ggw. bestimmter Salpetersäuremengen verschiedener Konzentration komprimiert, so daß in diese Lsgg. wachsende NO -Mengen hineingepreßt wurden. Eine HNO_3 -Lsg. von der Zus. $\text{HNO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ nahm hellblaue Färbung an, als das Verhältnis des hinzugefügten NO zum Gesamtstickstoff, ebenfalls als NO ausgedrückt, bei etwas höherem als Atmosphärendruck 0,322 betrug. Beim Verhältnis 0,435 wurde die Farbe dunkelblau. Beim Verhältnis 0,617 und 10 Atm. Druck trat eine zweite untere fl. Phase von dunkelblauer Farbe auf. Bei konzentrierteren Salpetersäurelsgg. ist zum Hervorbringen der zweiten Flüssigkeitsschicht ein geringerer Druck erforderlich, bei $\text{HNO}_3 + 1\text{H}_2\text{O}$ z. B. 1,8 Atm. Bei diesen konz. Salpetersäurelsgg. scheidet sich die zweite Phase aus einer grünen Fl. aus. Hierbei nimmt die braune Farbe der gasförmigen Phase mit wachsendem Drucke beträchtlich ab. Eine Erhöhung des NO -Druckes hat demnach eine Anreicherung des Systems an Salpetrigsäureanhydrid zur Folge. Das wird auch durch die Analysen der Fl. bestätigt. Für die Lsgg. $\text{HNO}_3 + 1\text{H}_2\text{O}$ war das Verhältnis $\text{NO}_{\text{salpetr. S.}} : \text{NO}_{\text{total}}$ bei 1,8 Atm. gleich 0,400, bei 5,3 Atm. aber 0,540.

Geht man von *Stickstoffdioxyd* oder *Stickstofftrioxyd* aus und fügt wachsende Mengen W . hinzu, so beobachtet man ganz entsprechende Farbenänderungen. Das fl. dunkelblaue N_2O_5 scheidet auf Zusatz von W . eine leichtere blaue Schicht ab. Bei einer bestimmten Verdünnung verschwindet die untere fl. Phase, und bei weiterer Verdünnung verblaßt auch die Farbe der übrigbleibenden Schicht. Während der Verdünnung wächst der Druck, geht durch ein Maximum und nimmt wieder ab. Beim fl. NO_2 treten entsprechende Erscheinungen auf, nur ist die Farbe zum Beginn grün, und das System weniger reich an Salpetrigsäureanhydrid.

Beim Hineinpressen von *Stickoxyd* in reine Salpetersäure bilden sich zwei gelbe Schichten, und zwar erscheint die zweite Phase bei einem Drucke von 1,1 Atm. Dieselben gelben Flüssigkeitsschichten erhält man auch durch Einw. von NO_2 auf reine und hochkonz. HNO_3 . Geht man von der S. $\text{HNO}_3 + 1,5\text{H}_2\text{O}$ aus, so erhält man eine Fl. von grüner Farbe.

Wenn man den Einfluß des Druckes und die Tatsache in Betracht zieht, daß man die verschiedenen Systeme auf verschiedenem Wege darstellen kann und dabei zu identischen Ergebnissen kommt, so ergibt sich, daß man es mit *reversiblen Gleichgewichten* zu tun hat, auf die man also das *Massenwirkungsgesetz* anwenden kann. Das Massenwirkungsgesetz wird auf die Rkk. angewendet:



An der Hand dieser Gleichungen und der entsprechenden Massenwirkungsgleichungen werden die beobachteten Erscheinungen, die Druckverhältnisse, die Farbenänderungen und die Anzahl der Flüssigkeitsschichten zu erklären gesucht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 582—85. [23/9.*]) MEYER.

Sir William Ramsay, *Die Bildung des Neons als eines Produktes radioaktiver Umwandlung*. Die Beobachtung von Neon bei Verss. über die *Einw. von Niton auf W.* (Journ. Chem. Soc. London 93. 993; C. 1908. II. 1852) ist wohl allgemein als eine Folge des Eindringens von Luft angesehen worden. Gegen diese Erklärung spricht nun die Tatsache, daß das Gas aus der Kings Well Quelle in Bath (vgl. Chem. News 105. 133; C. 1912. I. 1637. 2068) 0,78-mal so viel Argon, 188-mal so viel Neon und 73-mal so viel Helium wie ein gleiches Volumen Luft enthält, denn dann wäre die Herkunft einer so großen Menge Neon unbegreiflich. Der experimentelle Beweis einer B. von Neon ergibt sich aus einem Vers., bei welchem eine gasfreie Lsg. von Thoriumnitrat in W. mit 0,1028 cmm Niton eingeschmolzen wurde. Als das Gefäß nach mehr als 2 Jahren geöffnet wurde, erhielt man statt der berechneten 0,3084 cmm Helium 0,485 cmm chemisch indifferentes, durch Holzkohle, die mit fl. Luft gekühlt war, nicht kondensierbares Gas, das aus Helium u. Neon bestand; nach der Intensität der Spektren war zu schließen, daß die Menge des Neons $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{4}$ derjenigen des Heliums betrug. Da nun Argon nur in kaum nachweisbarer Menge vorhanden war, muß geschlossen werden, daß das Neon aus oder durch Niton gebildet wird. Sicher ist hierbei die Anwesenheit des W. von Bedeutung, da ohne dasselbe immer nur Helium erhalten wird. Wahrscheinlich erfolgt die B. des Neons beim Zerfall von gel. Niton. Auffallend ist aber, daß das Gas der Kings Well Quelle freien H und O nicht enthält, die die gewöhnlichen Prodd. der Einw. von Niton auf W. sind. (Journ. Chem. Soc. London 101. 1367—70. Juli. London. Univ. College.) FRANZ.

Irvine Masson und Sir William Ramsay, *Eine Analyse der Wässer der Thermalquellen von Bath*. Der feste Rückstand des Wassers der Kings Well Quelle in Bath (vgl. vorst. Ref.) besteht per 1 l Wasser aus: 0,16 mg Li, 181,1 mg Na, 16,7 mg K, 4,1 mg Mg, 335,7 mg Ca, 3,2 mg Sr, 40,2 mg Fe, 9,7 mg Al, Spur As, 154,8 mg Cl, 4,4 mg Br, 1054,0 mg SO₄, 15,8 mg CO₂, — SiO₂. Der Vergleich mit älteren Analysen ergibt, daß die Zus. des W. erheblichen Schwankungen unterliegt. (Journ. Chem. Soc. London 101. 1370—76. Juli. London. Univ. College.) FRANZ.

F. L. Haigh, *Einige physikalische Eigenschaften der Alkalinitrate und Chloride*. Vf. hat die Dichten in festem sowie gelöstem Zustande, die Schmelzpunkte, die Lösungswärmen, Löslichkeiten, die Ausdehnungskoeffizienten u. Refraktionsindices der Alkalinitrate und -chloride neu bestimmt. Aus nachstehender Tabelle I. sind die Ergebnisse der Unters. zu ersehen.

Die Löslichkeiten sind übereinstimmend mit dem ABEGGSchen „Handbuch der anorganischen Chemie“ gefunden. Für die Ausdehnung normaler Lsgg. ergibt sich folgendes in Tabelle II.

Die Zahlen bedeuten die Ausdehnung für 10 Liter und sind berechnet nach folgender Formel: $\Delta V = \left(\frac{V_t}{V_{20}} - 1 \right) \cdot 10^4$. V_t = Spez. Vol. bei der Temp. t und V_{20} dasjenige bei 20°. Eine Reihe von Kurven veranschaulichen die Beziehungen der Dichten, Schmelzpunkte etc. zu den Atomgewichten der Elemente. (Journ.

Tabelle I.

	D. ²⁰ ₄ in festem Zustande	Mole- kular- volumen	Schmelz- punkt	Lösungs- wärme Cal.	D. ²⁰ ₄ ¹ / ₁ -n. Lsg.	D. ²⁰ ₄ ¹ / ₂ -n. Lsg.	Refraktionsindex	
							¹ / ₁ -n.Lsg.	¹ / ₂ -n.Lsg.
LiNO ₃	2,366	29,1	253°	+0,439	1,038 03	1,018 30	1,341 23	1,336 48
NH ₄ NO ₃	1,725	46,4	165°	-6,261	1,030 44	1,014 50	1,342 51	1,337 76
NaNO ₃	2,266	37,5	306,8°	-4,878	1,053 86	1,026 46	1,341 74	1,337 51
KNO ₃	2,109	48,0	334,5°	-8,374	1,059 54	1,029 34	1,341 82	1,337 43
RbNO ₃	3,112	47,4	313°	-8,780	1,100 84	1,049 84	1,342 68	1,337 85
CsNO ₃	3,643	53,5	407°	-9,603	1,140 90	1,070 0	1,349 92	1,339 02
LiCl	2,068	20,5	607°	+8,421	1,022 37	—	1,341 74	—
NH ₄ Cl	1,526	35,1	{ subli- miert	-3,940	1,014 54	—	1,343 11	—
NaCl	2,170	27,0	801°	-1,175	1,038 66	—	1,342 77	—
KCl	1,991	37,5	775°	-4,363	1,044 43	—	1,342 60	—
RbCl	2,762	43,7	713°	-4,227	1,085 40	—	1,343 37	—
CsCl	3,987	42,3	647°	-4,293	1,125 81	—	1,345 71	—

Tabelle II.

	LiNO ₃	NH ₄ NO ₃	NaNO ₃	KNO ₃	RbNO ₃	CsNO ₃
20—0°	-42,1	-43,1	-52,4	-48,2	-49,5	—
20—10°	-25,3	-26,6	-31	-28,3	-29,0	—
20°	0	0	0	0	0	0
20—30°	33,4	34,0	38,4	35,5	36,0	36,1
20—40°	73,1	71,9	82,9	78,6	78,9	79,5
20—50°	118,6	120,4	132,0	127,2	127,4	127,7

	LiCl	NH ₄ Cl	NaCl	KCl	RbCl	CsCl
20—0°	-27,1	-31,0	-42,0	-38,5	-38,7	-38,9
20—10°	-18,0	-19,7	-25,4	-23,5	-23,7	-23,2
20°	0	0	0	0	0	0
20—30°	27,0	28,0	32,7	31,6	31,1	31,4
20—40°	61,1	62,8	71,4	69,5	69,4	69,3
20—50°	101,2	105,3	116,2	113,0	113,0	112,4

Americ. Chem. Soc. **34**. 1137—59. September. [Juni.] New Haven. Conn. SHEFFIELD
Chem. Lab. of Yale Univ.) STEINHORST.

D. Roschdestwenski, *Anomale Dispersion im Natriumdampf*. Plan und Methode der Arbeit sind bereits früher mitgeteilt worden (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie **9**. 37; C. 1910. II. 1190), es folgt die ausführliche Wiedergabe der Resultate. Es zeigt sich, daß die SELMEYERSCHE Formel für den Brechungsexponenten im absorptionsfreien Gebiet mit einer Genauigkeit von $\pm 2,5\%$ gilt. Allerdings werden kleine systematische Abweichungen beobachtet, die bisher nicht aufgeklärt werden konnten. Der Quotient der beiden Konstanten dieser Formel ändert sich mit wachsender Dichte des Dampfes nur sehr wenig. (Ann. der Physik [4] **39**. 307—45. 24/9. [17/6.] St. Petersburg. Physik. Inst. der Univ.) SACKUR.

Fr. Berger, *Eigenschaften vom Lithium*. Eine zusammenfassende Besprechung über

Vorkommen, Verbreitung und physiologische Wrkg. von Li und seinen Salzen.
(Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. 50. 597—602. 5/10.) GRIMME.

O. L. Barnebey, *Reaktionen der seltenen Erden in nicht wässerigen Lösungsmitteln*. A. Reaktionen mit Säuren. Die Chloride der seltenen Erden sind unl. in Aceton, erst bei sehr großem Überschuß an Lösungsmitteln tritt Lsg. ein. Die Chloride der Yttriumgruppe werden in Aceton durch Kupfer-, Zinn- u. Eisenchloride nicht ausgefällt. Lsgg. von Zink-, Wismut-, Eisen-, Kupfer-, Antimon-, Zinn-, Kobalt- und Quecksilberchlorid in Aceton lösen die Chloride der Erden ziemlich schnell, langsamer Cadmium-, Arsen- und Uranylchlorid. Quecksilberchlorid in Aceton gibt mit den Jodiden der Yttriumgruppe allmählich einen Nd. des Chlorids der Erde; bei Ggw. von überschüssigem Quecksilberchlorid tritt Lsg. ein. Das gleiche tritt auch bei Überschuß an Jodid ein. Bei konz. Lsgg. tritt Ausscheidung von Quecksilberjodid ein, was durch Zusatz von Aceton vermieden werden kann. Die B. der Doppelsalze: $2 YJ_3 \cdot HgCl_2$, $2 YJ_3 \cdot 3 HgCl_2$ und $YJ_3 \cdot 2 HgCl_2$ tritt bei der Rk. ein.

Verss., kristallisierte Doppelbromide und Jodide der seltenen Erden mit Calcium, Cadmium, Natrium und Wismut zu erhalten, sind fehlgeschlagen; es resultierten stets sirupartige Prodd. $AgNO_3$ gibt ein völliges Ausfällen des Halogens der Halide in Aceton. Die VOLHARDSche Bestimmungsmethode kann auch Verwendung finden. HBr fällt die Bromide aus den konz. Lsgg. der Jodide, aber nicht aus denen der Nitrate. Fügt man zu einer Lsg. eines Bromids der seltenen Erden in Aceton NaJ in Aceton, so fällt NaBr aus, und das Jodid bleibt in Lsg. HF, schweflige S., Oxalsäure, Citronensäure und Schleimsäure in Acetonlsg. fällen die Salze der seltenen Erden vollständig aus, wenn man sie zu Acetonlsgg. der Nitrate von Yttrium, Neodym, Cer oder Lanthan gibt. Weinsäure und Phosphorsäure fällen die Erden fast vollständig, die Phosphate sind in einem großen Überschuß an S. l. Äpfelsäure gibt beim Stehen ebenfalls einen fast vollständigen Nd. Ameisensäure, Milchsäure, Malcinsäure u. Bernsteinsäure geben unvollständige Ndd. Milchsäure gibt mit den Jodiden eine vollständige Ausfällung. H_2S , Propionsäure, Benzoesäure, Salicylsäure, Hippursäure, Zimtsäure und Stearinsäure geben mit den entsprechenden Salzen wegen der Leichtlöslichkeit der gebildeten Salze keine Ndd. Cer-, Lanthan- und Neodymformiat sind in W. ll. Die Lactate sind in W. l. und in verd. NH_3 all. Die Lactate der Yttriumgruppe scheiden sich im Verhältnis zu den der anderen Gruppen so schnell aus, daß darauf eine Trennungsmethode aufgebaut werden kann.

B. Reaktionen mit Basen. Ammoniak (gasförmig und wasserfrei) gibt mit den Nitraten der seltenen Erden keine einheitlichen und schwer zu verarbeitende Prodd. Chinin gibt mit Cer-, Lanthan-, Neodym- und Yttriumnitrat in Aceton Ndd., die bis auf den des Cers in den Nitraten l. sind. Alle Ndd. sind in W. l. Es resultieren die Verbh. $4LaONO_3 \cdot C_{20}H_{14}N_2O_2$; $4NdONO_3 \cdot C_{20}H_{14}N_2O_2$; $4YtONO_3 \cdot C_{20}H_{14}N_2O_2$ u. $4CeONO_3 \cdot C_{20}H_{14}N_2O_2$. Cinchonidin gibt gleichfalls weiße, in W. l. Verbh., von denen die des Yttriums, des Lanthans und des Neodyms im Nitrat l. sind. Die Verb. mit Cer ist unl., desgleichen gibt Cocain weiße, in W. l. Verbh. Sanguinarin gibt weiße, beim Stehen sich rötende Verbh. Chelerythrin gibt gelbe, in W. l. Ndd. Piperidin gibt in Aceton fast unl., in W. l. Ndd. Ityocyanin gibt in W. l. Ndd. Piperidin gibt weiße, in W. l. Ndd. Brucin gibt weiße, in W. l. Ndd., nur die Verb. mit Neodym ist rot gefärbt. Es resultieren die Verbh. $La(NO_3)_3 \cdot C_{25}H_{26}N_2O_4$; $2Nd(NO_3)_3 \cdot C_{25}H_{26}N_2O_4$; $Yt(NO_3)_3 \cdot C_{25}H_{26}N_2O_4$; $Ce(NO_3)_3 \cdot C_{25}H_{26}N_2O_4$. Morphin gibt in W. l. weiße Ndd. Coniin gibt, wenn das Reagens in einer solchen Menge zugefügt ist, die genügt, um einen ständigen Nd. zu erzeugen, in W. l. Ndd. Wird

das Reagens im Überschuß zugefügt, so erhält man in W. unl. Verbb., was auf die B. mindestens zweier Verbb. schließen läßt. *Strychnin* und *Leucin* geben ebenfalls weiße, in W. l. Salze. Cinchonin, Narkotin und Piperin geben keine Niederschläge.

Durch Extraktion der Nitrate der seltenen Erden mit Aceton erhält man selten eine vollständige Lsg. In der ersten Fraktion ist Erbium, Holmium u. Dysprosium neben Cer in der Hauptsache enthalten, in der letzten neben Yttrium Didym. *Weinsäure* in Acetonlsg. kann mit Erfolg zum fraktionierten Ausfällen der Salze der seltenen Erden benutzt werden. Man erhält zunächst eine Ausfällung von *Ytterbium* (Lutecium und Neoytterbium), es folgen Holmium, Erbium, Dysprosium und Yttrium. (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 1174—89. September. [10/5.] Univ. of Wisconsin. Dep. of Anal. Lab.)

STEINHORST.

F. Goos, *Wellenlängen aus dem Bogenspektrum des Eisens im internationalen System. Fortsetzung von 5328—6495.* (Vgl. Ztschr. f. wiss. Photographie, Photochemie u. Photochemie 11. 1; C. 1912. I. 1752.) Die Ausführung ist die gleiche wie bei der früheren Arbeit; nur wurde von $\lambda = 5371$ ab die fünfte Ordnung statt der sechsten genommen. Im gelbroten Teil des Spektrums, in dem nur wenig Fe-Linien vorhanden sind, wurden zur Ergänzung Ni-Linien hinzugenommen. Schon die Normalen zweiter Ordnung zeigen bei den verschiedenen Beobachtern größere Unterschiede; noch mehr aber ist das der Fall bei den neu zu bestimmenden Normalen dritter Ordnung beim Vergleich der Messungen des Verfassers mit denen von KAYSER (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 9. 173; C. 1911. I. 707), und zwar hauptsächlich im Gebiet $\lambda = 5400$ bis 6200. Die Differenzen werden hier so groß, daß sie nicht mehr wie in der früheren Arbeit erklärt werden können. Der Ursache der Abweichungen kam Vf. dadurch näher, daß er mit Hilfe eines FABRY-PEROTSchen Interferenzapparates ebenfalls die Wellenlängen einiger Linien bestimmte. Bei den Linien im kritischen Gebiet traten schlechte oder gar keine Interferenzerscheinungen auf. Wurde aber die Art des Flammenbogens geändert, indem man ihn länger machte, so wurden schärfere Interferenzen erzielt; die Linien wurden also schmaler; etwaige unsymmetrische Verbreiterung aber bewirkt eine Verschiebung der Linien, was die Unterschiede gegen KAYSER, der nicht mit einem Bogen der gleichen Länge wie der Vf. gearbeitet hat, erklärt. Sonach ist zur Festlegung eines Normalsystems von Wellenlängen eine genaue Definition der Lichtquelle erforderlich. Die Best. des Programms der Internationalen Union für Sonnenforschung, daß der Bogen mit einer Stromstärke von 5—10 Amp. brennen soll, genügt wenigstens zwischen 5000—6500 Angströmeinheiten nicht. Doch scheint nach eingehender Diskussion der Vorteile u. Nachteile der verschiedenen Anforderungen bzgl. Schärfe und Intensität dem Vf. zurzeit eine einheitliche Definition der Lichtquelle sehr schwierig zu sein. Vorläufig ist danach keine Aussicht vorhanden, daß die Festlegung eines Normalsystems von Wellenlängen mit einer Genauigkeit von wenigen Tausendstel Angströmeinheiten über das ganze Spektrum hinweg in nächster Zeit gelingen wird. Weitere Unters. über die Vorgänge im Bogen sind eine notwendige Vorarbeit dazu. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 11. 305—16. September. Hamburg. Physikalisches Staatslaboratorium.)

BYK.

Paul Lebeau, *Über eine neue Bestimmung des Atomgewichtes des Uraniums.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] 11. 847—50. 20/8.—5/9. — C. 1912. II. 1097.)

DÜSTERBEHN.

May Sybil Leslie, *Über die Periode des Radiothorium und die Zahl der α -Teilchen, die das Thorium und seine Produkte abgeben.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des

sciences 153. 328; C. 1911. II. 1207.) Eine Wiederholung früherer Messungen ergab für die Periode des *Radiothorium*s einen Wert von 710 Tagen; dieser Wert stimmt mit dem von BLANC (vgl. Physikal. Ztschr. 8. 321; C. 1907. II. 21) gefundenen überein. Aus der Unters. der Aktivitäten des *Thorium*s und seiner verschiedenen Zerfallsprodd. schließt die Verfasserin, daß die im Gleichgewicht befindliche *Thorium*reihe im ganzen sechs α -Teilchen emittiert. (Le Radium 9. 276 bis 277. Aug. [20/7.] Manchester. Univ. Lab. f. Phys.)

BUGGE.

H. G. J. Moseley, *Die Zahl der bei der Umwandlung des Radiums emittierten β -Teilchen.* (Vgl. MOSELEY, MAKOWER, Philos. Magazine [6] 23. 302; C. 1912. I. 1205.) Der Vf. zeigt, daß jedes *Radium B*- und *Radium C*-Atom beim Zerfall ein β -Teilchen aussendet (die Messungen ergeben in jedem Falle im Durchschnitt die Zahl 1,10). Auf jedes *Radium E*-Atom kommt wahrscheinlich weniger als ein emittiertes β -Teilchen. Es wurde die Absorption der β -Strahlung aus dem aktiven Beschlag des Radiums untersucht, indem sowohl die Zahl der in das absorbierende Material eindringenden β -Teilchen als auch die von ihnen erzeugte Ionisation gemessen wurde. Aus den so erhaltenen Daten konnte das Ionisationsvermögen eines β -Teilchens in Luft und seine Änderung mit dem Absorptionskoeffizienten der Strahlung berechnet werden. Es wurde gefunden, daß die Zahl der pro cm erzeugten Ionen von 82 (für $\lambda = 15 \text{ cm}^{-1} \text{ Al}$) bis ca. 160 (für $\lambda = 100 \text{ cm}^{-1}$) variierte. Unter Benutzung der Daten von GEIGER und KOVARIK (vgl. Philos. Magazine [6] 22. 604; C. 1911. II. 1772) wurde die Zahl der beim Zerfall von *Uran X*-, *Thorium D*- und *Aktinium D*-Atomen emittierten β -Teilchen bzw. zu 1,0, 8, 10,4 bestimmt. — Es konnte ferner die Zahl der sekundären β -Teilchen aus Materie, die von γ -Strahlen getroffen war, ermittelt werden. Unter gewissen Voraussetzungen läßt sich ableiten, daß jedes *Radium C*-Atom beim Zerfall zwei γ -Strahlen aussendet. — Oberflächen, die von β -Strahlen durchdrungen werden, emittieren eine Sekundärstrahlung, die große Ähnlichkeit mit δ -Strahlen zeigt. Es scheint, daß diese Strahlung die Oberfläche nur unter Zuhilfenahme eines elektrischen Feldes verlassen kann, und daß ein Teil der δ -Strahlen eine geringe Emissionsgeschwindigkeit besitzt, die einer Potentialdifferenz von der Größenordnung von 2 Volt entspricht. (Proc. Royal Soc. London Serie A. 87. 230—55. 19/9. [13/6.]* Manchester. Univ.)

BUGGE.

G. v. Hevesy, *Über den Nachweis von Aktiniumemanation in Lösungen von Mineralien.* (Journ. of Physical Chem. 16. 451—53. — C. 1912. I. 469.) BYK.

G. v. Hevesy, *Über die Löslichkeit von Aktiniumemanation in Flüssigkeiten und Cocosnußkohl.* (Journ. of Physical Chem. 16. 429—50. — C. 1912. I. 469.) BYK.

E. Gehrcke und L. Janicki, *Über scharfe Interferenzstreifen, erzeugt mit keilförmigen Platten.* Die Vff. zeigen durch theoretische Betrachtungen und Verss., daß man durch Ersatz der planparallelen Platten durch keilförmige unter Umständen experimentelle Vorteile erhält, ohne daß die Schärfe der Streifen beeinträchtigt wird. (Ann. der Physik [4] 39. 431—38. 24/9. [19/6.] Physik. Techn. Reichsanstalt.)

SACKUR.

L. Janicki, *Über die Struktur der Quecksilberlinie λ 5461 A. E.* Sorgfältige Unters. dieser Linie und ihrer Trabanten mittels des im vorstehenden Referat beschriebenen Spektroskops. (Ann. der Physik [4] 39. 439—43. 24/9. [19/6.] Physik. Techn. Reichsanstalt.)

SACKUR.

J. C. McLennan, *Über die Serienlinien im Bogenspektrum des Quecksilbers.* (Vgl. folg. Ref.) Der Vf. erhielt mittels einer modifizierten COOPER-HEWITTSchen Quecksilberlampe Photographien des *Quecksilberspektrums* mit wohldefinierten Linien von λ 2150 bis über λ 7000 hinaus. Unter Zugrundelegung des RITZschen Schemas wurden in den Triplettserien des Spektrums folgende Glieder identifiziert: Hauptserie (1. Gruppe bis $m = 18$, 2. Gruppe bis $m = 10$ und 3. Gruppe), erste Unterserie (1. Gruppe bis $m = 20$, 2. Gruppe bis $m = 17$, 3. Gruppe bis $m = 18$) und zweite Unterserie (1. Gruppe bis $m = 20,5$, 2. Gruppe bis $m = 17,5$, 3. Gruppe bis $m = 14,5$). In den Serien der Einzellinien wurden identifiziert: Hauptserie (bis $m = 9$), erste Unterserie (bis $m = 16$) und zweite Unterserie (bis $m = 12,5$). (Proc. Royal Soc. London, Serie A. 87. 256—68. 19/9. [13/6.*] Toronto. Univ.)

BUGGE.

J. C. McLennan, *Über die Konstitution der grünen Quecksilberlinie $\lambda = 5461 \text{ \AA}$.* und über die magnetische Auflösung ihrer Satelliten durch einen Gitterspektrographen. (Vgl. vorst. Ref.) Die mittels einer COOPER-HEWITTSchen Lampe erhaltene Quecksilberlinie λ 5461 wird durch einen stark auflösenden Gitterspektrographen (30 Platten) in eine Hauptlinie, die wahrscheinlich ein Duplett ist, und in 3 Nebenlinien von größerer und 3 Nebenlinien von kleinerer Wellenlänge zerlegt. Unter bestimmten Versuchsbedingungen zerfällt die Hauptlinie in zwei Komponenten, während die Satelliten breiter werden und an Intensität zunehmen. Der Satellit $-0,243$ der Hg-Linie λ 5461 konnte durch ein magnetisches Feld in vier Komponenten zerlegt werden, deren Verschiebungen, wenn a die Verschiebung der äußeren Komponente eines normalen Triplets bedeutet, durch $\pm 3/4 a$ und $\pm 3/2 a$ dargestellt werden. Der Satellit $+0,090$ bildet unter denselben Bedingungen ein Quartett, dessen Komponenten die Abstände $\pm 3/5 a$ und $\pm 3/2 a$ aufweisen. (Proc. Royal Soc. London, Serie A. 87. 269—76. 19/9. [13/6.*] Toronto. Univ.)

BUGGE.

Guntz, *Über das Silbersubfluorid.* Vf. legt dar, daß das Silbersubfluorid nicht, wie VANINO und SACHS (Ztschr. f. anal. Ch. 50. 623; C. 1911. II. 1014) annehmen, ein Gemisch von AgF , AgOH und Ag , sondern eine einheitliche Verb. von der Zus. Ag_2F sei. Insbesondere weist Vf. darauf hin, daß ein solches Gemisch bei der Einw. von NaCl -Lsg. gemäß der Gleichung:



stark alkal. Rk. annehmen müsse, während Silbersubfluorid bei der gleichen Behandlung: $\text{NaCl} + \text{Ag}_2\text{F} = \text{NaF} + \text{Ag} + \text{AgCl}$ neutral bleibt oder doch nur eine kaum merkliche Alkalinität zu erkennen gibt. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 11. 845—47. 20/8.—5/9.)

DÜSTERBEHN.

Rudolf Ruer und **Kiosuke Kaneko**, *Das System Nickel-Kobalt.* Vf. schmolzen Nickel „KAHLBAUM“ (mit 0,038% C; F. 1451°) u. Kobalt „KAHLBAUM“ (0,035% C und ca. 1% Oxyd; F. 1491°; durch Schmelzen in Porzellan kann das Co fast völlig von Oxyd befreit werden) im TAMMANNschen Ofen in Probierröhren aus Porzellan unter N_2 in Mengen von 20 g behufs thermischer und mikrographischer Aufnahme des Zustandsdiagrammes zusammen. Die Resultate stimmen im allgemeinen mit den von GUERTLER und TAMMANN (Ztschr. f. anorg. Ch. 42. 353; C. 1905. I. 215) überein. Die Schmelzkurve ist erst von 30% Co an linear; zwischen 0 und 30% ist der Anstieg langsamer. Die magnetische Umwandlung zeigt beim Erhitzen (Ni 360—362°, Co 1102—1112°) eine bessere Übereinstimmung als beim Abkühlen. Reines Nickel mit überschüssigem Nickeloxyd zusammengeschmolzen, zeigt eine Gefrierpunktserniedrigung von 10°. (Metallurgie 9. 419—22. 8/7. Aachen. Inst. f. theoret. Hüttenkunde u. physik. Chemie der Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

William Campbell, *Über Blei-Zinn-Antimon-Legierungen*. CAMPBELL und ELDER gaben früher (School of Mines Quarterly 32. 244 [1911]) ein ungefähres ternäres Diagramm für die Pb-Sn-Sb-Legierungen, das sich vorwiegend auf die Mikrostruktur stützte. Danach sollte ein oberer ternärer Reaktionspunkt R bei 80% Pb, 10% Sn und 245° (etwa 2° unter dem binären Eutektikum [Pb + Sb]), und ein unterer Haltepunkt P bei 40% Pb, 57,5% Sn u. 189° (also 7° unter dem binären Eutektikum [Pb + Sn]) existieren. Punkt R stimmt mit dem Diagramm von LOEBE (Metallurgie 8. 7; C. 1911. I. 799) überein, während P nach LOEBE bei 36,5% Pb und 60,5% Sn liegt. Durch eine Wiederholung der mikrographischen Unters. hinsichtlich des Punktes P bestätigte Vf. die Angaben von CAMPBELL und ELDER. Außerdem gibt Vf. eine tabellarische Zusammenstellung der Zus. technischer Pb-Sn-Sb-Legierungen. Ein geringer Cu-Gehalt in diesen Legierungen scheint sich in den Mikrophotogrammen als CuSn-Nadeln bemerkbar zu machen. Die meisten technischen Legierungen gehören dem Antimonfelde des Diagramms an und liegen nahe dem Punkte R. (Metallurgie 9. 422—25. 8/7.) GROSCHUFF.

Organische Chemie.

Edward D. Campbell und Henry S. Rawdon, *Über die Zersetzung des Methylenjodids und die Beziehungen zur Konstitution des Stahls*. Die Vf. wenden sich gegen die Ausführungen SARGENTS (S. 592) über die Zers. des Bromoforms. Die früheren Arbeiten von CAMPBELL (Journ. Americ. Chem. Soc. 18. 836; C. 97. I. 157) über das Eisencarbid FeC_3 sind fortgesetzt u. diese Formulierung bestätigt. Bei der Einw. von *Methylenjodid* auf Zink in Ggw. von HCl bilden sich Äthylen u. Methan, u. zwar wandeln sich 82% des Kohlenstoffs in diese beiden KW-stoffe um, wobei von dem letzteren am meisten gebildet wird. Die Einw. ist auf Zink näher studiert, weil reines Eisen von Methylenjodid nicht angegriffen wird. Im Stahl ist nur wenig Kohlenstoff mit dem Eisen chemisch gebunden, die Zahl der gebildeten Carbide hängt von der Konzentration des Kohlenstoffs und der Einw. der Hitze ab. Ein genaues Studium der Zus. des Stahls ist nur mit Hilfe chemisch-physikalischer Methoden möglich, und versprechen die rein chemischen Methoden keine Lag. der Frage über die Konstitution des Stahls. (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 1159—68. September. [21/6.] Ann. Arbor. Mich. Univ. of Michigan. Chem. Lab.) STEINHORST.

Walter Löb, *Die pyrogene Zersetzung des Methylalkohols mittels des elektrischen Stromes*. (Vgl. bezügl. der Versuchsanordnung usw. Ztschr. f. Elektrochem. 7. 903; C. 1901. II. 1042.) Bei der *elektrothermischen Zers. des Methylalkohols* an Nickel- oder Platindraht bei etwa 700° spielt sich als Hauptrk., auch bei Fehlen von Sauerstoff, die Spaltung des A. in *Formaldehyd* und *Wasserstoff* ab: $\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2$. Da bei den gewählten Versuchsbedingungen die Temperatur, bei welcher der Methylalkohol Spaltung in Formaldehyd und Wasserstoff erleidet, sehr nahe derjenigen liegt, bei welcher der Formaldehyd weiter in Kohlenoxyd und Wasserstoff zerfällt, so findet bei der Darst. größerer Mengen Formaldehyd auch reichliche Entw. von CO und H statt; wird aber, um die CO-Entw. möglichst herabzusetzen, die Zersetzungstemp. erniedrigt (auf etwa 620°), so geht auch die Formaldehyd-ausbeute für bestimmte Versuchsdauer beträchtlich herunter. Bei Verwendung von wässrigem Methylalkohol tritt noch eine weitere Rk. ein, aus der sich das Auftreten geringer Mengen von CO_2 unter den gasförmigen Zersetzungsprodd. erklärt: $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$. Aus der Menge der gebildeten gasförmigen Zersetzungsprodd. und dem Überwiegen des Wasserstoffs darin ergibt sich die größere

Geschwindigkeit der ersten Rk.; es ist also möglich, trotz des nahen Beieinanderliegens der Bildungs- und Zersetzungstemp. des Formaldehyds durch einfaches Kochen von Methylalkohol-Wasser-Mischungen im Kolben am Rückflußkühler mittels elektrisch zum Glühen gebrachten Metalldrahtes die Menge des Formaldehyds zu steigern und z. konz. Formaldehydsgg. darzustellen.

Wird eine Mischung gleicher Tll. Methylalkohol und Bzl. bei etwas höherer Temp. (etwa 750°) der elektrotherm. Zers. unterworfen, so tritt außer Paraformaldehyd und einem Gasgemisch, das in seiner Zus. demjenigen ähnelt, das bei der Zers. von wss. Methylalkohol erhalten wird, sowie Spuren von *Diphenyl* kein Kondensationsprod. mit Formaldehyd (Diphenylen- bzw. Diphenylmethan) auf. Bei Ggw. von NH_3 — wenn also die aus einer Mischung gleicher Voll. Methylalkohol und wss. NH_3 (25%) erzeugten Dämpfe elektrothermisch zers. werden — bildet sich direkt *Hexamethylentetramin*. (Ztschr. f. Elektrochem. 18. 847—50. [August]. Berlin. Chem. Abt. des VIRCHOW-Krankenhauses.) HELLE.

Hans von Liebig, *Über chemische Wirkungen des Methyl- und Äthylalkohols*. Vf. zeigt an einigen Beispielen, so an der Acetylverb. eines 2,4-Dioxytriphenylcarbinoläthers, der Diacetylverb. des Resorcinbenzeins etc., daß der Methyl- u. Äthylalkohol durchaus nicht immer als chemisch wirkungslose Körper, bezw. als harmlose Lösungsmittel betrachtet werden können. Die experimentellen Verss. und ihre Ergebnisse sind vom Vf. bereits im Journ. f. prakt. Ch. (C. 1907. I. 892; 1909. I. 447; 1912. I. 1313) niedergelegt worden. (Arch. der Pharm. 250. 403—13. 7/9. Gießen. Chem. Lab. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

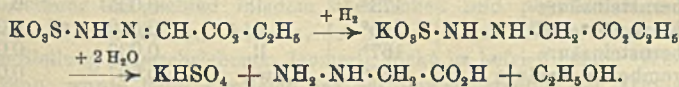
Georg Kaßner, *Beitrag zur Kenntnis des Äthers*. Vf. berichtet über eine Ätherexplosion, welche sich kürzlich im Physikalischen Institut der Universität Münster bei der Best. der DD. des Ä. nach DUMAS ereignete, und über die zur Aufklärung des Vorfalles mit dem fraglichen Ä. von ihm angestellte Unters. Wahrscheinlich enthielt dieser Ä. ein durch Autoxydation entstandenes organisches Peroxyd. (Arch. der Pharm. 250. 436—47. 7/9. Münster. Pharm. Abt. d. Chem. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

V. Paolini, *Über die Natriumglycerophosphate des Handels*. Gelegentlich der Unters. des POULENCschen Natriumglycerophosphates (vgl. Vf., Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 20. I. 807—12; C. 1911. II. 848) hat Vf. auch noch andere Handelsprodd. untersucht. Dieselben sind ebenso wie das POULENCsche Präparat beständige, nicht hygroskopische Salze, die aber leicht verwittern. Sie entsprechen der Formel $\text{Na}_2(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3) \cdot \text{PO}_4 + 5\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Sie geben beim Behandeln mit Calciumacetat ebenso wie das POULENCsche Salz einen reichlichen Nd., bestehen also aus dem Salz der β -Glycerophosphorsäure, da diese nach TUTIN, HANN (vergl. Journ. Chem. Soc. London 89. 1752) ein weniger l. Ca-Salz bildet als das α -Isomere. Ebenso enthält das Brucinsalz wie das Brucin- β glycerophosphat von TUTIN, HANN $11\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ und weist dieselben Drehungswerte in wss. und alkoh. Lsg. auf, ist also mit ihm identisch. Der F. des wasserfreien Salzes wurde vom Vf. übereinstimmend mit TUTIN, HANN (vgl. Journ. Chem. Soc. London 89. 1749; C. 1907. I. 530) zu 157—158° gefunden, der des wasserhaltigen Prod. zu 122° bestimmt. Das Brucinsalz wurde mit Brucinsulfat durch Zers. des Ba-Salzes wie auch direkt durch doppelte Umsetzung aus dem Natriumsalz gewonnen. Dagegen dürfte die Angabe CARRÉS (vgl. CARRÉ, Bull. Soc. Chim. de France [4] 11—12. 171; C. 1912. I. 888), er habe aus dem POULENCschen Salze ein Brucinglycerophosphat mit $4\text{H}_2\text{O}$, welches wasserfrei bei 181° schm., dargestellt, wohl auf Irrtum beruhen. (Atti R. Accad.

dei Lincei, Roma [5] 21. II. 350—52. 22/9. [3/8.*] Rom. Chem. pharmaceut. Inst. der Univ.) CZENSNY.

August Darapsky und Moreshwar Prabhakar, *Zur Reduktion des Diazoessigesters. II.* (I. vgl. S. 419). Vf. haben zunächst durch Reduktion von Isonitraminessigsäure in alkal. Lsg. mit Amalgam unter etwas anderen Versuchsbedingungen wie TRAUBE und HOFFA (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 162; C. 98. I. 618), indem sie nämlich, statt von Zeit zu Zeit schwach anzusäuern, die Fl. dauernd alkal. ließen und zuerst bei Zimmertemp., dann bei 50° arbeiteten, *Hydrazinoessigsäure* in einer Ausbeute bis zu 65% erhalten und diese als salzsauren *Äthylester*, $C_4H_{10}O_3N_3 \cdot HCl$, isoliert; Blättchen, F. 152°. — Dieser Ester gibt beim Ausziehen seiner Mischung mit Natriumnitrit durch Ä. in einem KEMPFschen Extraktionsapp. den *Nitrosohydrazinoessigsäureäthylester*, $C_4H_9O_3N_3 = NH_2 \cdot N(NO) \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$; farblose Prismen, aus verd. äth. Lsg., F. 33°; ll. auch in A., W. — Während Vf. bei der Reduktion von *Diazoessigestern* mit Zn-Staub und Eg., zuletzt auf dem Wasserbade, nur NH_3 und Aminoessigestern erhielten, ließ sich in alkalischer Lsg. *Diazoessigsäure* außer durch Natriumamalgam auch durch Zn-Staub und NaOH in *Hydrazinoessigsäure* überführen.

Bei der Einw. von 2,3%ig. Natriumamalgam auf *Sulfohydrazimethylencarbonesterkalium* resultierte unter Abspaltung der Sulfogruppe *Hydrazinoessigsäure*. Zur Erklärung dieser Rk. dürfte auch hier die Diazoniumformel des Diazoessigesters von ANGELI u. von THIELE (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 20. I. 626; Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3336; C. 1911. II. 260; 1912. I. 72) vor der seither gebräuchlichen Ringformel den Vorzug verdienen; danach wäre das obige K-Salz von einem am N sulfonierten Hydrazon des Glyoxylsäureesters abzuleiten, das bei der Reduktion zunächst in das entsprechende Hydrazin übergeht, welches letzteres endlich zu *Hydrazinoessigsäure* verseift wird:



Vers., das Hydrazon der Glyoxylsäure, $NH_2 \cdot N : CH \cdot CO_2H$, selbst in Form seines Hydratinsalzes durch Einw. von Hydrazinhydrat auf Glyoxylsäure darzustellen, führten zu keinem Resultat. — Das *Semicarbazon der Glyoxylsäure*, $C_4H_5O_3N_3 = NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot CO_2H$, entsteht sowohl aus Glyoxylsäure und salzsaurem Semicarbazid in wss. Lsg., als auch aus Chloralhydrat und Semicarbazid (vgl. KLING, C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 569; C. 1909. I. 1229) (Vf. fanden den F. niedriger als andere Autoren zu 202° unter Zers.) und liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam zunächst *Carbonamidhydrazoessigsäure*, die beim Erwärmen mit konz. HCl unter Abspaltung von NH_3 und CO_2 zu *Hydrazinoessigsäure* verseift wird. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2617—25. 28/9. [14/8.] Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.) BUSCH.

Calcagni, *Basizität von organischen Säuren, die alkoholische Hydroxyle enthalten.* II. Mitteilung. In Fortsetzung seiner früheren Arbeit (vgl. CALCAGNI, BERNARDINI, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 20. II. 261—66; C. 1911. II. 1914) hat Vf. das Verhalten von Oxyssäuren bei der Neutralisation mit $Be(OH)_2$ durch Leitfähigkeits- und Gefrierpunktsbest. verfolgt. Untersucht wurden *Glykolsäure*, *Oxyisobuttersäure*, *Äpfelsäure*, *Weinsäure* und *Citronensäure*. Die Untersuchungsmethoden sind dieselben wie in der früheren Arbeit. Die Resultate sind in Tabellen u. Leitfähigkeitskurven zusammengestellt, bzgl. deren auf das Original verwiesen werden muß. Zum Schluß beschreibt Vf. noch einen *App. zur Darst.*

von *Leitfähigkeitswasser*. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 21. II. 343—49. 22/9. [26/8.*] Rom. Lab. für öffentl. Gesundheitspflege.) CZENSNY.

C. James und C. F. Whittemore, *Hydrate von Lanthanoxalat*. Vf. haben Verss. angestellt, um zu sehen, ob *Lanthanoxalat* bei 25° beständig ist. Es hat sich herausgestellt, daß $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ in Ggw. von *Lanthannitrat* nicht beständig ist. Es existieren die drei Hydrate $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ und $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Doppelverb. von Nitrat und Oxalat existieren wenigstens bei 25° nicht. (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 1168—71. September. [13/5.] Durham. New Hampshire.) STEINHORST.

Bror Holmberg, *Über optisch-aktive Dichlorbernsteinsäuren*. Wie Vf. schon mitgeteilt hat (Svensk Kemisk Tidskrift 23. 128; C. 1911. II. 1432), läßt sich die leichtestlösliche und niedrigstschm. α, β -Dibrombernsteinsäure in optisch-aktive Komponenten spalten, ist also die r-Form, während die schwererlösliche, hochschm. S. als Meso-Form anzusehen ist. Vf. hat jetzt die beiden stereoisomeren α, β -Dichlorbernsteinsäuren in gleicher Weise untersucht und gefunden, daß auch hier die niedriger schm. S. die r-Form ist und sich in aktive Formen spalten läßt. Wie die folgende Zusammenstellung zeigt, bieten die stereoisomeren inaktiven Dioxo- und Dihalogenbernsteinsäuren nicht viele Regelmäßigkeiten dar:

	F.	Löslichkeit in W.	Affinitätskonstanten	
			primäre	sekundäre
r-Dioxybernsteinsäure . . .	205°	ll.	0,001 02	0,000 040
meso-Dioxybernsteinsäure . . .	140°	sl.	0,000 63	0,000 014
r-Dichlorbernsteinsäure . . .	173°	sl.	0,035	0,000 99
meso-Dichlorbernsteinsäure . . .	215°	ll.	0,030	0,000 81
r-Dibrombernsteinsäure . . .	167°	ll.	0,037	0,000 43
meso-Dibrombernsteinsäure . . .	256°	wl.	0,037	0,001 36

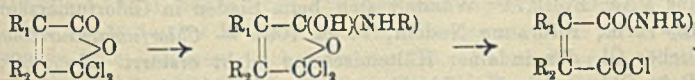
Bei der Addition von Chlor und Brom an Maleinsäureanhydrid (oder -hydrat) entstehen beide Stereoisomeren, aber während die Oxydation von Maleinsäure mit Permanganat Mesodioxybernsteinsäure erzeugt, sind bei den Halogenadditionen die Racemformen die Hauptprodd.

Experimentelles. *Malcinsäureanhydrid* liefert mit Chlor in CCl_4 zu ca. $\frac{2}{3}$ das *Anhydrid der r-Dichlorbernsteinsäure* und zu ca. $\frac{1}{3}$ das *Anhydrid der meso-Dichlorbernsteinsäure*. — *r-Dichlorbernsteinsäure*. Farblose Tafeln. F. 173—174° unter Zers. — *meso-Dichlorbernsteinsäure*. Farblose Prismen aus W. F. 215° unter Zers. Die r-S. läßt sich mit d- und l- α -Phenäthylamin in optisch-aktive Komponenten spalten. — *Saures d- α -Phenäthylaminsalz der d-Dichlorbernsteinsäure*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{NH}_2(\text{ClCH} \cdot \text{COOH})_2$. Weißes, krystallinisches Pulver aus W. F. 142 bis 142,5°. — *d-Dichlorbernsteinsäure*. Prismen aus Essigester + CCl_4 . F. 164 bis 165° unter Zers. $[\alpha]_D^{23} = +80,41^\circ$ (1,178 g in Essigester zu 9,52 ccm). — *Saures l- α -Phenäthylaminsalz der l-Dichlorbernsteinsäure*. Weißes Krystallpulver aus W. F. 142—142,5°. — *l-Dichlorbernsteinsäure*. Farblose Prismen aus Essigester + CCl_4 . F. 164—165° unter Zers. $[\alpha]_D^{23} = -80,38^\circ$ (1,028 g in Essigester zu 9,52 ccm). (Svensk Kemisk Tidskrift 1912. 6 Seiten. Sep. v. Vf. 25/9. [Juli.] Lund.) POSNER.

Erwin Ott, *Über symmetrische und asymmetrische Dicarbonsäurechloride*. Die Frage nach der Konstitution des *Succinyl-* und *Phthalylchlorids* kann immer noch

nicht als endgültig gelöst betrachtet werden, obwohl die Annahme der Lactonformel besonders durch die neueren Arbeiten über das Phthalylchlorid immer unwahrscheinlicher geworden ist. Die vorliegende Arbeit bestätigt aufs neue, daß die bei der Umsetzung in Ggw. von Aluminiumchlorid gemachten Erfahrungen nicht zu gunsten der asymmetrischen Formel u. überhaupt nicht für Konstitutionsbest. verwertbar sind, indem das Aluminiumchlorid allgemein symmetrische γ -Dicarbonsäurechloride in asymmetrische umlagert. Da aus stereochemischen Gründen bei der Einführung einer Äthylendoppelbindung eine Erleichterung des Ringschlusses zu erwarten war, wurden an Stelle des Succinylchlorids zunächst die Chloride von Maleinsäuren untersucht.

Reine Maleinsäurechloride können meist aus den Anhydriden mit PCl_5 nicht erhalten werden, dagegen gelingt die Darst. durch die Umlagerung der entsprechenden Fumarsäurechloride bei Ggw. von Aluminiumchlorid. Die auffallendste Eigenschaft der Maleinsäurechloride ist ihre für Säurechloride außerordentlich geringe Reaktionsfähigkeit, und diese bildet einen wichtigen Grund für die Annahme einer ausschließlich asymmetrischen Konstitutionsformel sämtlicher Maleinsäurechloride. Vf. hat die Reaktionsgeschwindigkeit entsprechender Fumar- u. Maleinsäurechloride verglichen und dabei außerordentlich große Unterschiede festgestellt. Wie Vf. aus dem Vergleich von Chlor- u. Dibrommaleinsäurechlorid schließt, geht der Rk. der asymmetrischen Maleinsäurechloride mit primären Basen nicht eine Umlagerung in das betreffende symm. Chlorid voraus, sondern es erfolgt zunächst Addition an das noch vorhandene eine Carbonyl u. dann Abspaltung von HCl unter B. einer Halogenacylgruppe statt, welche letztere schließlich normal weiter reagiert:

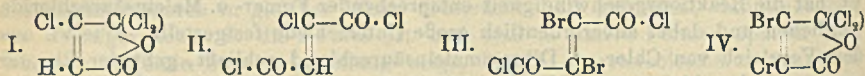


Ein weiterer Unterschied in dem chemischen und physikalischen Verhalten fumaroider und maleinoider Chloride, der durch die Annahme einer nur der cis- und trans-Stellung zugeschriebenen Isomerie nicht in befriedigender Weise erklärt werden kann, wurde beim Vergleich des Sättigungszustandes der Äthylenebindung beim Chlorfumar- u. -maleinsäurechlorid aufgefunden. Das Chlorfumarsäurechlorid addiert im Sonnenlicht in kurzer Zeit mehr als 80% der berechneten Brommenge, während das Chlormaleinsäurechlorid auch im Sonnenlicht kein Brom addiert. Dies ist umso auffallender, als die freien Monohalogenmaleinsäuren leichter Brom addieren, als die entsprechenden Fumarsäuren. Daß das Chlorfumarsäurechlorid trotz des Einflusses zweier Halogenacylgruppen u. des Halogenatoms auf die Äthylenebindung überhaupt noch ungesättigten Charakter aufweist, verdankt es wohl nur der Wirkung der zwei inkonjugierter Stellung befindlichen Carbonylgruppen; mit dem Fehlen einer derselben verschwindet auch dieser letzte Rest. Auch die Farbe der Aluminiumchloridverbb. der beiden Chloride erklärt sich am besten aus der Lactonformel des Chlormaleinsäurechlorids, ebenso die beim Erhitzen der Aluminiumchloridverbb. des Chlormaleinsäurechlorids auf 180–230° beobachtete B. von *Phosgen*, das bisher bei der Spaltung von Säurechloriden noch niemals beobachtet worden ist. Die asymmetrische Konstitution der Maleinsäurechloride wird ferner durch die Best. des *Molekularvolumens* beim Chlormaleinsäurechlorid gestützt.

Die bei der Unters. fumaroider und maleinoider Chloride gesammelten Erfahrungen wurden nun auf den Fall des Succinyl- u. Phthalylchlorids übertragen. Beide Chloride zeigten die für die symmetrischen Chloride als charakteristisch erkannte große Reaktionsfähigkeit gegen Anilin. Die Best. des Molekularvolumens blieb beim Succinylchlorid unsicher, entschied aber beim Phthalylchlorid mit Sicherheit für die symmetrische Formel. Bei der Einw. von Aluminiumchlorid auf

das Succinylchlorid wurde eine Umlagerung nicht beobachtet; man darf daher auf Grund der Best. des Molekularvolumens annehmen, daß in Succinylchlorid symmetrisches und asymmetrisches Chlorid in einem Gleichgewicht vorhanden sind. Die große Reaktionsfähigkeit mit Basen und Alkoholen beweist aber, daß die asymm. Form sehr labil sein muß. Beim Phthalylchlorid konnte dagegen die Umlagerung durch Aluminiumchlorid erzielt werden. Es wurden ein zweites o-Phthalylchlorid erhalten, das die für die Lactonformel charakteristischen Eigenschaften, z. B. geringe Reaktionsfähigkeit mit Basen und Alkoholen, zeigte. Beim Erhitzen geht es in das symm. Chlorid über, ist aber beim Aufbewahren beständig, sofern jede Spur von Chlorwasserstoff fern gehalten wird.

Beim Chlormaleinsäurechlorid wurde noch das Auftreten einer zweiten tiefer schmelzenden labilen Form beobachtet. Solche Dimorphie ist bei γ -Lactonen schon mehrfach aufgefunden worden. Eine Erklärung für das Auftreten zweier Formen bei γ -Lactonen kann nicht gegeben werden. Bei der Beurteilung der Konstitution von γ -Dicarbonsäurechloriden ist große Vorsicht nötig, um eine Verwechslung dieser Dimorphie mit der hier behandelten Isomerie zu vermeiden.



Experimenteller Teil. *Chlormaleinsäurechlorid*, $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_2\text{Cl}_2$ (I.). Die AlCl_3 -Verb. entsteht aus Chlorfumarsäurechlorid mit Aluminiumchlorid und liefert mit Eiswasser das freie Chlorid. Farbloses Öl. Kp_{10} 71,5°, $\text{Kp}_{730,5}$ 185,2°. Farblose Nadeln aus PAe., F. 12,7°. Wandelt sich beim Sieden in Chlorfumarsäurechlorid um. AlCl_3 -Verb.; rotbraune Nadeln, F. ca. 100°. — *Chlorfumarsäurechlorid* (II.). Hellgrünliches Öl, das in einer Kältemischung nicht erstarrt. Kp_{10} 68°, $\text{Kp}_{730,5}$ 183,5°. Beim Chlormaleinsäurechlorid wurde zuweilen das Auftreten einer labilen, dimorphen Form beobachtet. Rhombische Tafeln, F. +2,5°. Geht beim Reiben in die stabile Form über. Beide Formen können durch Impfen ineinander übergeführt werden. Die AlCl_3 -Verb. des Chlormaleinsäurechlorids zers. sich bei 180—225° unter Entw. von Kohlenoxyd, Phosgen u. Chlorwasserstoff und Hinterlassung von α, β -Dichloracrylsäurechlorid (Kp_{733} 147,3°), α, β -Dichloracrylsäure (F. 85—86°) und einer unbekannt, wahrscheinlich aromatischen Substanz. (Schwach grau gefärbte Prismen aus PAe., F. 108°). Chlorfumarsäurechlorid addiert im Sonnenlicht Brom, Chlormaleinsäurechlorid nicht. Im ersteren Falle entsteht *Chlordibrombernsteinsäurechlorid*, $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_2\text{Cl}_2\text{Br}_2$. Kp_{10} 116—118°. Liefert mit W. *Chlordibrombernsteinsäure*, $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4\text{ClBr}_2$. Wasserhaltige Prismen aus Salzsäure beim Verdunsten, F. 65 bis 75°, nach dem Trocknen 139—140° (bei 137° Sinterung). — *Chlorbrommaleinsäureanhydrid*. Aus Chlorfumarsäurechlorid in ameisenaurer Lsg. (1:1) durch Eintragen von Brom bei 70—100° und längeres Erhitzen auf 100—105°. — *Dibromfumarsäure*. Darst. aus Acetylendicarbonsäure und Brom. — *Dibromfumarsäurechlorid*, $\text{C}_4\text{O}_2\text{Cl}_2\text{Br}_2$ (III.). Aus Dibromfumarsäure u. PCl_5 in PAe. Öl. $\text{Kp}_{9,5}$ 92,5°. Erstarrt nicht in Kältemischung. Ist in äth. Lsg. indifferent gegen Zink. — *Dibrommaleinsäurechlorid*, $\text{C}_4\text{O}_2\text{Cl}_2\text{Br}_2$ (IV.). Aus Dibromfumarsäurechlorid durch viertägiges Erhitzen auf 150° oder auch durch Erhitzen mit Aluminiumchlorid auf 100°. Farblose Blättchen aus PAe., F. 39°. $\text{Kp}_{11,5}$ 128° unter geringer Zers. — *Dibrommaleinsäurebromid*, $\text{C}_4\text{O}_2\text{Br}_2$ (analog IV.). Aus Dibromfumarsäurechlorid u. Aluminiumbromid bei 100°. Schwefelgelbe Krystallblättchen aus PAe., F. 55—57°. — *Succinylchlorid* wird durch Aluminiumchlorid nicht umgelagert. — *Fumarsäurechlorid* wird durch Aluminiumchlorid teilweise in *Maleinsäurechlorid* umgelagert. — *Gewöhnliches symmetrisches o-Phthalylchlorid*. Darst. aus Phthalsäureanhydrid und Phosphorpentachlorid im offenen Gefäß bei 150—250°. F. 10—11°. Lagert

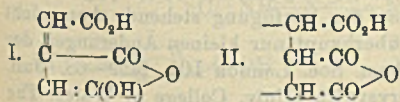
sich beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid um in *asymm. o-Phthalylchlorid*. Die so erhaltene Aluminiumchloridverb. wird mit Eiswasser zerlegt. Kompakte, monokline, kurze Prismen aus PAe. F. 88–89°, Kp._{716,8} 275,2° (korr.). Geht bei der Dest. in das gewöhnliche symm. Chlorid über.

Zur Berechnung der Molekularvolumina wurden noch folgende Daten bestimmt, bezw. (Kpp.₇₆₀ und DD. beim Kp.) berechnet. *Succinylchlorid*. Kp.₇₆₀ 193,3°, D.₃₃³³ 1,3611, D._{08,4}^{08,4} 1,2788, D._{193,3}^{193,3} 1,1594. — *Chlorfumarsäurechlorid*. Kp.₇₆₀ 184,6°, D._{33,3}^{33,3} 1,5410, D._{08,3}^{08,3} 1,4440, D._{184,6}^{184,6} 1,3169. — *Chlormaleinsäurechlorid*. Kp.₇₆₀ 186,3°, D.₃₃³³ 1,5850, D._{08,7}^{08,7} 1,4892, D._{186,3}^{186,3} 1,3615. — *Symm. o-Phthalylchlorid*. Kp.₇₆₀ 276,7°, D.₃₃³³ 1,3910, D.₁₈₂¹⁸² 1,2287, D._{270,7}^{270,7} 1,1253, D.₂₀²⁰ 1,4052. — *Asymm. o-Phthalylchlorid*. D.₃₀³⁰ 1,4668. — *Dibromfumarsäurechlorid*. D._{33,2}^{33,2} 2,1308, D._{08,6}^{08,6} 2,0086. — *Dibrommaleinsäurechlorid*. D._{33,5}^{33,5} 2,4384, D._{08,6}^{08,6} 2,3109. Wie schon erwähnt, reagieren Succinylchlorid, Chlorfumarylchlorid, Dibromfumarylchlorid und symm. Phthalylchlorid sofort u. quantitativ, Chlormaleinsäurechlorid, Dibrommaleinsäurechlorid und *asymm. Phthalylchlorid* dagegen nur sehr langsam mit Methylalkohol, sowie mit Anilin. — *Dibrommaleinsäureanilid*, C₁₆H₁₁O₂N₂Br₂. F. 205° (nicht 138–140°). (LIEBIGS Ann. 392. 245–85. 3/10. [16/8.] Zürich. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

Norman Bland und Jocelyn Field Thorpe, Die Chemie der Aconitsäuren.

Teil I. Die labile Modifikation der Aconitsäure und die Oxyanhydrosäure. Die Eigenschaften der Aconitsäure (Journ. Chem. Soc. London 89. 631; C. 1906. II. 20) machen es notwendig, daß der S. eine der Glutaconsäureformel (S. 326) analoge Formel gegeben wird. Somit müßte die Aconitsäure die Formel HO₂C·CH(—)·CH(CO₂H)·CH(—)·CO₂H haben, die von der bisherigen Schreibweise nur darin abweicht, daß das tautomere H nicht mehr in Klammern gesetzt ist u. dafür zwei symm. liegende freie Valenzen geschrieben werden. Neben dieser n. Form müßte dann noch eine labile, HO₂C·CH : C(CO₂H)·CH₂·CO₂H, existieren, die über die ebenfalls noch unbekannte Oxyanhydrosäure (I.) zu erhalten sein sollte. Diese Forderungen konnten durch das Experiment erfüllt werden.

Experimentelles. *Aconitoxyanhydrosäure* (2-Oxy-5-keto-4,5-dihydrofurfuryliden-4-essigsäure), C₈H₄O₆ (I.), aus 40 g gepulverter Aconitsäure bei 8-stünd. Erhitzen mit 80 g reinem („KAHLBAUM“) Acetylchlorid in 200 g absol. Chlf., Nadeln aus Essigester, F. 135°, zers. sich oberhalb F. unter Gasentw., wl. in organischen



Fll.; die grünlichgelbe wss. Lsg. wird durch FeCl₃ tief rotbraun gefärbt; zweibasische S.; die alkal. Lsg. ist gelb; wird leicht hydrolysiert; verwandelt sich bei 140° in die n. Anhydrosäure, C₈H₄O₆ (II.),

Nadeln aus Bzl., F. 76° (ANSCHÜTZ, BERTRAM, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 3967; C. 1904. II. 1604), die sich beim Titrieren wie eine dreibasische S. verhält; bei 170° entsteht Itaconsäureanhydrid, beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck Citraconsäureanhydrid. Beide Anhydride geben mit Anilin dieselbe *Anilinosäure*, C₁₂H₁₁O₅N = HO₂C·CH : C(CO₂H)·CH₂·CO·NH·C₆H₅, gelbliche Prismen aus A., F. 170° (Gasentw.). — *Labile Aconitsäure*, C₈H₆O₆ = HO₂C·CH : C(CO₂H)·CH₂·CO₂H, aus 5 g Oxyanhydrosäure, in 30 ccm 30%ig. wss. KOH gel., beim Stehen bis zum Verschwinden der gelben Farbe; man verdünnt mit 1 Vol. W., neutralisiert mit HCl unter Kühlung, engt ein und säuert mit der berechneten Menge HCl an; Krystallpulver aus Ä., F. 173°, ll. in W.; gibt auch mit unreinem Acetylchlorid die Oxyanhydrosäure; liefert dieselben Salze wie die n. Säure. (Journ. Chem. Soc. London 101. 1490–98. Juli. Sheffield. Univ. The Sorby Research Lab.) FRANZ.

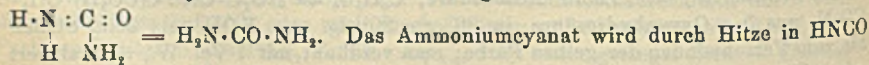
M. Tschernorutzky, Über die Zerlegung von Brenztraubensäure durch tierische Organe. Wechselnde Mengen lebenswarme, sofort zerkleinerte Organe (Leber und

Muskeln von Kaninchen und Hund) zeigten ein beträchtliches Zerstörungsvermögen für *Brenztraubensäure*. (Biochem. Ztschr. 43. 486—90. 31/8. [29/6.] Berlin. Chem. Abt. des tierphysiol. Inst. d. landw. Hochschule.) RONA.

Walther Löb, *Über die photochemische Synthese der Kohlenhydrate. Bemerkungen zu der Arbeit von Stoklasa, Sebor und Zdobnicky* (vgl. S. 597). In den letzten, wie auch in den früheren Arbeiten von STOKLASA, die *photochemische Synthese der Kohlenhydrate* betreffend, sind keinerlei neue Ergebnisse gefunden worden; die Verss. sind auch nicht mit derjenigen experimentellen Kritik ausgeführt, die das Problem erfordert. (Biochem. Ztschr. 43. 434—37. 31/8. [7/6.] Berlin. Biochem. Abt. des Rudolf Virchow-Krankenhauses.) RONA.

Alexander Findlay und Bucchok Shen, *Der Einfluß von Kolloiden und feinen Suspensionen auf die Löslichkeit von Gasen in Wasser. Teil II. Löslichkeit von Kohlendioxyd und Wasserstoff*. (Teil I.: Journ. Chem. Soc. London 97. 536; C. 1910. I. 1682.) Die Löslichkeit des *Kohlendioxyds* in wss. Lsgg. von NH_4Cl , KCl , BaCl_2 , $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_6$, Zucker und Chloralhydrat folgt dem HENRYschen Gesetz und nimmt mit wachsender Konzentration der Lsg. ab. Die Beobachtung, daß CO_2 in einer Lsg. von *Chloralhydrat* mehr l. ist als in reinem W., was auch noch zutrifft, wenn man das Hydratwasser als lösendes W. mitrechnet, kann nicht erklärt werden. In einer wss. Lsg. von *Methylorange* ist CO_2 leichter l. als in W.; hier liegt chemische Bindung vor, denn die Löslichkeitsdruckkurve ist analog der in Anilin. Ebenso ist CO_2 auch in den kolloidalen Lsgg. von *Pepton*, *Propepton* und *Hämoglobin* leichter l. als in W.; die erhöhte Löslichkeit ist offenbar auf die B. einer Verb. zurückzuführen, die schon bei gewöhnlichem Druck vollständig gebildet wird, denn wenn man aus der in einem bestimmten Volumen der Lsg. vorhandenen Menge W. die Mengen CO_2 berechnet, die unter Ausschluß jedes weiteren Einflusses, mit dem Kolloid verbunden und im W. gel. sein müßten, so ergibt die Differenz der unter irgend einem Druck gel. Menge CO_2 u. der chemisch gebundenen stets die normale Löslichkeit in W. Die Existenz solcher Verb. des CO_2 wäre für die Physiologie des *Blutes* von einiger Bedeutung. — Die Löslichkeit des *Wasserstoffs* in Lsgg. von *Dextrin*, *Stärke*, *Gelatine*, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ u. in einer Suspension von Ag folgt, vielleicht mit Ausnahme der Gelatinelsg., dem HENRYschen Gesetz; es ist allerdings damit zu rechnen, daß der zur Verfügung stehende App. nicht genau genug war, um die zu erwartenden, überhaupt nur kleinen Änderungen der Löslichkeit erkennen zu lassen. (Journ. Chem. Soc. London 101. 1459—68. Juli. Birmingham. Univ. Chem. Department. Aberystwith. Univ. College of Wales. The EDWARD DAVIES Chem. Labb.) FRANZ.

Alvin S. Wheeler, *Die Umwandlung des Ammoniumcyanats in Harnstoff* (vgl. CHATTAWAY, Journ. Chem. Soc. London 101. 170; C. 1912. I. 1292). Vf. weist darauf hin, daß 1896 Professor HILL in seinen Vorlesungen die Umwandlung des Ammoniumcyanats in Harnstoff in folgender einfachen Weise erklärt hat:

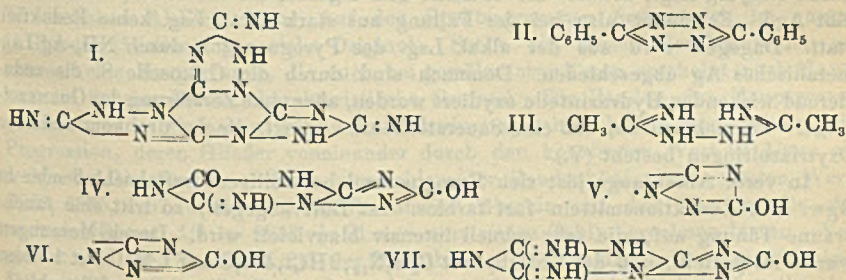


und NH_3 zerlegt und dann das NH_3 in obiger Weise addiert. Auch WILLSTÄTTER erklärt den Vorgang in gleicher Weise. (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 1269—70. September. Univ. of North Carolina.) STEINHORST.

K. A. Hofmann und Oskar Ehrhart, *Einwirkung von Hydrazin auf Dicyanamid*. Vf. erhielten früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2713; C. 1911. II. 1522)

aus Dicyandiamid und Hydrazinchlorhydrat eine Substanz $C_6H_6N_{12}, H_2O$, die sie *Melamazin* nannten. Der Verb. liegt der Tricyanring zugrunde, der dadurch zustande kommt, daß 3 Moleküle *Guanazol*, $HN : C \begin{array}{c} \text{NH} \\ \text{NH} \end{array} > C : NH$, nach der taumeren Form $H_2N \cdot C \begin{array}{c} \text{N} \\ \text{NH} \cdot \text{NH} \end{array} > C : NH$, unter Austritt von 3 Mol. NH_3 miteinander reagieren und so das kondensierte Mol. $C_6H_6N_{12}$ bilden (enthält nicht 8 H-Atome, wie früher angenommen). Vff. nennen den Körper (Strukturformel I.) *Tridesamidoguanazol* oder *Pyroguanazol*. — Wichtig für die Aufklärung der Struktur war die Beobachtung, daß dem bei 280° stattfindenden Kondensationsprozeß die B. von Guanazol vorausgeht. Schon ehe die B. von Guanazol erfolgt, zeigt das Reaktionsgemisch eine durch den Luftsauerstoff bewirkte intensive Rotfärbung. Wahrscheinlich bildet die Cyangruppe mit Hydrazinhydrat ein leicht zum Tetrazin oxydierbares Hydrotetrazin. Auch andere Nitrile liefern mit Hydrazinhydrat beim Stehen an der Luft Tetrazine; z. B. ergibt *Benzonitril Diphenyltetrazin* (II.); blaustichig rote, flache Prismen; F. 195° . — Auch *Acetonitril* nimmt in Lsg. mit Hydrazinhydrat an der Luft blaustichigrote Farbe an; aber es scheidet sich nach einiger Zeit nicht das entsprechende Tetrazin ab, sondern das farblose Methylhydrazincarbin (III.); F. 197° .

Erhitzt man Dicyandiamid mit 1,2 Mol. Hydrazinhydrat auf dem Wasserbad, bis kein NH_3 mehr entweicht, und steigert dann die Temp. bis 110° , so ist die Ausbeute an Guanazol fast theoretisch; Krystalle aus W. oder Spirit. — Für die B. des Pyroguanazols (früher Melamazin) ist es am günstigsten, wenn man das Guanazol oder dessen Chlorhydrat $\frac{1}{2}$ Stde. auf 275° erhitzt. Zur Darst. braucht man das Guanazol nicht zu isolieren, doch muß man das Reaktionsgemisch (1,5 Mol. Hydrazinhydrat auf 1 Mol. Dicyandiamid) zunächst 2–3 Stdn. auf dem Wasserbade



erhitzen und darf erst dann die Temp. langsam steigern, weil sonst die Rk. zu stürmisch verlaufen kann. Ähnliche Prodd. wie Guanazol liefern Biguanid, Guanidin und Melam. Das Pyroguanazol bildet weiße, kugelige Aggregate, die aus doppelbrechenden Fasern bestehen und im polarisierten Licht kreuzartige Aufhellung zeigen. Das Chlorhydrat enthält, aus stark salzsaurer Lsg. gewonnen, 2 Mol. HCl, aus verd., 1 Mol. HCl. — Chloroplatinat, $(C_6H_6N_{12}, H_2O)_4 H_2 Pt Cl_6$, blaßgelbe, faserig aneinander gereichte, doppelbrechende Flitter. — *Acetylverb.*, $(C_6H_5ON_{12}) (CH_3 \cdot CO)_6$, durch 10-stdg. Erhitzen auf 125° mit Acetanhydrid; fast farblos, pulverig; löst sich in KOH von der Luft mit braungelber Farbe, die bald olivgrün, moosgrün, rauchbraun und schließlich unter Rückbildung der Ausgangssubstanz intensiv blauviolett wird.

Einen tieferen Einblick in die Konstitution des Pyroguanazols gestattet die Oxydation in alkal. Lsg. Behandelt man die Substanz mit h., alkal. $KMnO_4$ -Lsg., so werden die drei Guanazolringe bis auf den zentralen Teil wegoxydiert; es hinterbleibt *Cyanursäure*. Bei 20° werden zunächst nur zwei Guanazolringe zerstört.

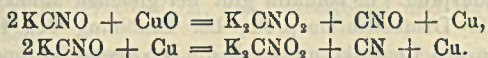
Alkal., wie auch h., verd. schwefelsaure KMnO_4 -Lsg. macht aus Guanazol 2 Atome N frei. — Über die Art, wie die drei Guanazolringe in dem Pyroguanazol kondensiert sind, gibt die Unters. des Rückstandes von der Oxydation mit alkal. KMnO_4 -Lsg. Aufschluß. Die entstandene Cyanursäure wurde als $\text{Cu}\cdot\text{NH}_4$ -Salz abgeschieden; $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3\text{N}_3)_2 + 2\text{NH}_3$, dunkelrötlich amethystfarben. — Als Zwischenprod. des oxydativen Abbaues konnte eine *Verbindung* der Formel $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_6$ isoliert werden. Ihrem Verhalten nach dürfte der Verb. Formel IV. zukommen. (Früher wurde die Analyse dieses Prod. nach der isomeren Formel $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_8\text{N}_6$ gedeutet.) Durch Lösen in h. NH_3 und Abdunsten erhält man das Prod. als goldgelbes, aus sehr kleinen, doppelbrechenden Blättern bestehendes Pulver. Verd. KOH löst intensiv goldgelb und spaltet beim Kochen allmählich 1 Mol. NH_3 ab. FEHLINGSche Lsg. bildet zunächst eine dunkelgrüne Mischung, aus der beim Erhitzen ohne Reduktion dunkelbraune Flocken ausfallen; mit NH_3 -Ag-Lsg. liefert die alkal. Lsg. ein rotviolettes bis purpurfarbenes Ag-Salz, $\text{Ag}_3\cdot\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_2\text{N}_6$; nach dem Trocknen dunkelviolett.

Gegen wss. und gegen konz. SS. ist Pyroguanazol außerordentlich beständig; konz. H_2SO_4 wirkt auch nach mehrstdg. Erhitzen auf 170° nicht zers.; 20%ige HCl spaltet bei 170° nach 24 Stdn. in CO_2 , NH_4Cl und Hydrazinechlorhydrat. HNO_3 oder H_2O_2 bewirken in der Hitze keine tiefergehende Zers. Selbst CAROSche S. wirkt nur teilweise oxydierend; trägt man Pyroguanazol in eine abgekühlte Mischung von konz. H_2SO_4 und Perhydrol ein, so erfolgt Lsg. unter Gelbfärbung. Nach 24 Stdn. fällt beim Eingießen in W. ein sattgelber Nd., der sich in KOH mit leuchtend rotbrauner Farbe löst. Durch Abdampfen und Auswaschen mit verd. HCl erhält man ein orangegelbes Pulver, das sich teilweise in NH_3 löst. Aus dem ammoniakal. Filtrat scheidet sich beim Abdunsten ein gelbes Pulver der ungefähren Zus. $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_3\text{N}_6\cdot 2\text{NH}_3$ ab. — Silbersalz, $\text{Ag}_3\cdot\text{C}_6\text{O}_3\text{N}_6\cdot 3\text{NH}_3$, aus der alkal. Lsg. durch NH_3 -Ag-Lsg.; braun. KJ entzieht dem Ag-Salz die färbende S. und hinterläßt AgJ. Es findet also bei der Fällung aus stark alkal. Lsg. keine Reduktion statt. Dagegen wird aus der alkal. Lsg. des Pyroguanazols durch NH_3 -Ag-Lsg. metallisches Ag abgeschieden. Demnach sind durch die CAROSche S. die reduzierend wirkenden Hydrazinteile oxydiert worden, aber ohne Zerstörung der Guanazolringe. Vf. nehmen an, daß eine Sauerstoffsäure vorliegt, die aus drei kondensierten Oxytriazolringen besteht (V.).

In verd. Alkalilauge löst sich Pyroguanazol bei völligem Luftabschluß oder in Ggw. von Reduktionsmitteln fast farblos. Ist Luft zugegen, so tritt eine rauchbraune Tönung auf, die sehr schnell intensiv blauviolett wird. Durch Messungen wurde festgestellt, daß das Chlorhydrat $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_{12}\cdot 2\text{HCl}\cdot 1\text{H}_2\text{O}$ auf 1 Mol. fast 1 Atom Sauerstoff verbraucht; dabei tritt Stickstoff aus. Durch Thalliumsulfat fällt schließlich aus der Reaktionslsg. ein violettschwarzes Tl-Salz, $\text{Tl}\cdot\text{C}_6\text{H}_3\text{ON}_{11}$. (Wird die alkal. Lsg. h. bereitet, so tritt noch mehr N aus, und man erhält das früher beschriebene Tl-Salz.) Mit dieser Veränderung sinkt die Zahl der durch Acetanhydrid einföhrbaren Acetylgruppen von 5 auf 2. Doch macht die Oxydation an der Luft nicht bei dem blauviolett gefärbten Stoff halt, sondern schreitet über bordeauxrote Töne zu Braungelb weiter. Wahrscheinlich tritt bei der Blauviolettfärbung die Gruppierung VI. fargebend auf, während die Vertiefung durch die anderen Guanazolringe bewirkt wird. — Dampf man die alkal. Lsg. unter Luftzutritt ein, wäscht mit HCl u. behandelt mit NH_3 , so erhält man durch NH_3 -Ag-Lsg. das rotviolette Ag-Salz $\text{Ag}_3\cdot\text{C}_4\text{H}_3\text{OH}_7\cdot\text{NH}_3$. Schneller u. besser gelangt man zu diesem Abbauprod. durch Oxydation von Pyroguanazol mit Hydroperoxyd in alkal. Lsg.; das NH_4 -Salz hat die Zus. $(\text{C}_4\text{H}_5\text{ON}_7)_3\cdot\text{NH}_3$. Da die Färbung der Alkalilsg. und des Ag-Salzes auf eine Analogie mit dem Zwischenprod. der alkal. KMnO_4 -Oxydation hinweist, formulieren Vf. die Verb. nach VII. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2731—40. 28/9. [12/8.] Berlin. Anorg.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.)

A. Lidow, *Über die Oxydation des Kaliumcyanats mittels Wasserstoffsperoxyd.* (Vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. 652; C. 1911. II. 274.) Als Ergänzung teilt Vf. mit, daß die Rk. in neutraler Lsg. wahrscheinlich nach folgender Gleichung verläuft: $2\text{KCNO} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{K}_2\text{CNO}_2 + \text{CNO} + \text{H}_2\text{O}$. Am leichtesten geht die Rk. vor sich in wss.-alkal. Lsg. oder in einer alkoh. Suspension beim Schütteln. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 44. 527—28. 16/5.) FRÖHLICH.

A. Lidow, *Über die Bildung eines oxansauren Salzes beim Erhitzen von Kaliumcyanat mit Kupferoxyd und über die Verbrennung des Kaliumcyanats in Sauerstoff.* Die Ggw. geringer Mengen von CuO und Cu beim Erhitzen des KCNO ruft eine Zers. hervor, die wohl hauptsächlich nach folgenden Gleichungen vor sich geht:



Die erste Rk. verläuft am günstigsten bei 325—375°, die zweite bei höherer Temp. Außer dem entstandenen Oxangas müssen noch höhere Oxydationsprodd. (CNO₂ und CNO₃) existieren, worauf Verss. hinweisen, in denen KCNO in einer Sauerstoffatmosphäre erhitzt wird. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 44. 529—32. 16/5.) FRÖHLICH.

J. de Kowalski und **E. Banasinski**, *Über die Absorption des Lichtes in Benzollösungen und in Lösungen einiger seiner Derivate bei niedriger Temperatur.* (Vgl. Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 33. 1; C. 1912. I. 773.) Die Absorptionsspektren von alkoholischen Benzollsgg. (0,56%) sind bisher nur bei gewöhnlicher Temp. untersucht worden. Die Vf. unternahmen daher Messungen dieser Spektren bei der Temp. der fl. Luft; als Lichtquelle diente die KONENSCHE Entladung in W. zwischen Al-Elektroden. Auf den Spektrogrammen finden sich im ganzen 15 Banden (Wellenlängen siehe Original). Sechs von diesen Banden bilden zusammen eine Hauptgruppe, die auch bei gewöhnlicher Temp. erscheint (nach HARTLEY die für das Benzol charakteristische Gruppe). Die Banden der Hauptgruppe gehorchen einer einfachen Regel: ihre Schwingungszahlen bilden eine arithmetische Progression, deren Glieder voneinander durch den konstanten Wert 91 1/mm abweichen. Die für die Schwingungszahlen der Bandenköpfe beobachteten Werte (3852, 3945, 4037, 4127, 4216, 4307) stimmen überein mit den Werten, die sich nach der Formel $1/\lambda = 3852 + 91n$ (n eine ganze Zahl) berechnen lassen. Vergleicht man die Lage der Köpfe der Hauptbanden des Spektrums des dampfförmigen Benzols (nach GREBE) mit der Lage der von den Vf. beobachteten Hauptbanden, so findet man, daß die Bandenköpfe der Lsg. bei —192° nach Rot zu um eine konstante Schwingungszahl gegenüber den Banden des Dampfspektrums verschoben sind (im Mittel 14 1/mm). Bei gewöhnlicher Temperatur sind die Banden auf den Spektrogrammen am breitesten. Mit abnehmender Temp. werden sie enger (bis —92°) u. bei weiterer Temp.-Erniedrigung (bis —192°) wieder breiter. — Die zweite Gruppe enthält zwei Banden, deren erste nur bei gewöhnlicher Temperatur auftritt (Schwingungszahl 3741 1/mm), während die zweite nur bei niedriger Temp. erscheint (Schwingungszahl 4377 1/mm). Auch hier ist die Differenz der Schwingungszahlen noch annähernd ein Multiplum von 91 ($92,2 \times 7$). Beiden Banden entsprechen Banden im Dampfspektrum. — Die sieben Banden der dritten Gruppe sind bei gewöhnlicher Temp. so schwach, daß sie leicht der Beobachtung entgehen. Bei niedriger Temp. sind sie deutlich sichtbar. Es scheint, daß sie charakteristisch für das System Benzol—Äthylalkohol sind. Lsgg. von Benzol in Pentan z. B. zeigen die Banden der dritten Gruppe nicht. — Ähnliche Spektren von mehr oder weniger regelmäßig verteilten Banden, für deren Beziehungen zueinander eindeutige Formeln

aber noch nicht aufgefunden werden konnten, liefern alkoholische Lösungen von *Toluol*, *o*-, *p*- und *m*-*Xylol*. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 34. 216—33. 15/9. [6/5.*].) BUGGE.

Walter Schrauth, Walter Schoeller und Julius Rother, *Über den Einfluß einer kernsubstituierenden Alkylgruppe auf die Mercurierbarkeit des Anilins und seiner Stickstoffsubstitutionsprodukte*. (Vgl. SCHOELLER, SCHRAUTH, GOLDACKER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1300; C. 1911. II. 20.) Es wurde festgestellt, daß der Eintritt einer Alkylgruppe in den Kern eines aromatischen Amins dessen Fähigkeit, Hg aufzunehmen, erhöht und daß die Stellung des Substituenten in bezug auf die Aminogruppe von Bedeutung ist. *o*-Toluidin liefert neben 15% des Mono- ein reines Disubstitutionsprod. *m*-Toluidin gibt bei gleichen Molekülen der reagierenden Stoffe nur ein Disubstitutionsprod., bei Erhöhung des Hg-Acetat werden 3 Wasserstoffatome des Benzolkerns durch die Hg-Acetat-Gruppe ersetzt. *p*-Toluidin reagiert in der Kälte nur mit einem Molekül Hg-Acetat. Die Einführung saurer Reste in die Aminogruppe erschwert die Aufnahme von Hg in den Benzolkern. Die 3 Acettoluide reagieren in der Kälte nicht, bei 100° werden die reinen Monosubstitutionsprodd. erhalten. Die 3 Toluidoesigsäureester geben mit gleichen Molekülen Hg-Acetat Monosubstitutionsprodd., aus denen durch Verseifung Mono-oxquecksilberessigsäureanhydride erhalten werden. Die Esterverb. lassen sich ebensoweit mercurieren wie die reinen Toluidine.

Experimenteller Teil. *o*-Toluidin gibt mit *Quecksilberacetat* in Methylalkohol nahezu reines *Diacetatquecksilber-o-toluidin*; Ausbeute 73% der Theorie; mkr. kleine, dichtverwachsene Nadelchen; schm. nach vorheriger Schwärzung bei 223° (korr. 228°); in den meisten organischen Solvenzien unl., etwas l. in h. Methylalkohol; ll. in verd. SS., wss. NH₃ und Aminbasen. Durch doppelte Umsetzung mit Halogenalkalinen werden die Halogenquecksilberderivate erhalten; durch Erwärmen des feinzerriebenen Diacetats mit überschüssiger verd. Natronlauge entsteht *Dioxyquecksilber-o-toluidin*; cm-lange, farblose Nadeln; färbt sich beim Erwärmen auf 100°, beim Stehen im Vakuum und durch Übergießen mit absol. A. unter Verlust von einem Mol. W. intensiv kanariengelb, wahrscheinlich unter B. von

$$\text{OH} \begin{array}{l} \text{Hg} \\ \text{Hg} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{NH}_2$$

; zersetzt sich unter Schwarzfärbung bei hoher Temp.

ohne zu schmelzen. Durch Acetylierung des *Diacetatquecksilber-o-toluidins* erhält man *Diacetatquecksilber-o-acettoluid*; unl. in allen organischen Solvenzien, l. in h. W., ll. in verd. SS., Ammoniak und Aminbasen; schm. unscharf gegen 235° (korr. 240°). *Dichlorquecksilber-o-acettoluid*, durch doppelte Umsetzung mit NaCl erhalten, kristallisiert wie das *Bromderivat* in mkr. Nadelchen. *Jodderivat*, zunächst weißflockiger Nd., bildet nach 10 tägigem Stehen unter KJ-Lsg. rein weiße Kristalle.

Monochlorquecksilber-o-toluidin, aus der Mutterlauge des *Diacetatquecksilber-o-toluidins* nach dem Verdünnen mit W. durch Kochsalzlösung in einer Ausbeute von 15%; oder durch Einw. von 3 Mol. *o*-Toluidin auf 1 Mol. Hg-Acetat und Umsetzung mit NaCl in quant. Ausbeute glänzende Nadeln aus absol. A. vom F. 175° (korr. 178°); durch Kochen mit Essigsäureanhydrid ohne Lösungsmittel nahezu quant. *Chlorquecksilberdiacetyl-o-toluidin*; F. 167° (korr. 170°) weiße Blättchen, ll. in absol. A.

Diacetatquecksilber-m-toluidin aus *m*-Toluidin und Quecksilberacetat in Methylalkohol; schm. bei hoher Temp. unscharf unter Zers.; l. in verd. Methyl- und Äthylalkohol, unl. in den übrigen organischen Solvenzien; l. in verd. SS., sl. in NH₃; durch Acetylierung *Diacetatquecksilber-m-acettoluid*, unl. in organischen Solvenzien, wl. in h. W., sl. in Ammoniak. *Triacetatquecksilber-m-toluidin*, analysenrein aus

m-Toluidin und überschüssigem Hg-Acetat; Ausbeute 93,5 % der Theorie; mkr. hellgelbe Nadelchen; unl. in organischen Solvenzien, l. in Ammoniak und Essigsäure; durch Behandlung mit h. Essigsäureanhydrid u. Zugabe von Ä. *Triacetatquecksilber-m-acetoluid*, weißes schweres Pulver, unl. in organischen Solvenzien, l. in NH_3 , sl. in W.

Monoacetatquecksilber-o-acetoluid, durch $\frac{3}{4}$ stündiges Kochen von o-Acetoluid mit Hg-Acetat in W. am Rückflußkühler; Ausbeute 28 % der Theorie; schm. bei 228° (korr. 233°). Nadeln aus 80 % igem A. — *Monoacetatquecksilber-m-acetoluid*, analog erhalten; Ausbeute 20 % der Theorie; schm. bei 99°; aus 30 % igem A. umkrystallisiert. Die Monoquecksilbersubstitutionsprodd. des o- u. m-Toluidins können aus der Mutterlauge des Acetats durch Kochsalz als Chloride vollkommen ausgefällt werden. $\text{Hg}-\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)\cdot\text{N}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$, aus p-Acetoluid und Hg-Acetat; schm. bei 224° (229°); Blättchen.

Monoacetatquecksilber-o-toluidoessigsäureäthylester, $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{OHg}\cdot\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$, in kugelförmig verwachsenen Nadelchen aus *Toluidoessigsäureäthylester* und Quecksilberacetat in Methylalkohol; Ausbeute 77 % der Theorie; schm. bei 122° (korr. 122,5°); l. in Methyl- und Äthylalkohol, Essigester, Chlf. u. Aceton, unl. in PAe.; l. in NH_3 und verd. SS.; umkrystallisiert aus Essigester. *Monoxyquecksilber-o-toluidoessigsäureanhydrid*, $\text{Hg}\cdot\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{O}$, durch Lösen in A., Versetzen mit 2 Mol. sehr verd. NaOH und Hinzufügen der ber. Menge H_2SO_4 als weißer flockiger Nd.; Ausbeute 93 % der Theorie; unl. in W. u. organischen Solvenzien, ll. in Alkalien. *Diacetatquecksilber-o-toluidoessigsäureäthylester* $(\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{OHg})_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COO}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$, analog der Monoacetatverb. bei Anwendung von 2 Mol. Hg-Acetat in weißen, fein verwachsenen Nadelchen; Ausbeute 83,1 % der Theorie; schm. bei 164° (korr. 167°); unl. in Essigester, wl. in A.; sl. in NH_3 ; wird durch h. Alkalilauge verseift. *Monoacetatquecksilber-m-toluidoessigsäureäthylester*, $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{OHg}\cdot\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$, aus m-Toluidoessigsäureäthylester und Hg-Acetat in Methylalkohol; schm. bei 127° (korr. 127,5°), entspricht in seinen Löslichkeitsverhältnissen dem Ortho-Derivat; umkrystallisiert aus Essigester + PAe. *Monoxyquecksilber-m-toluidoessigsäureanhydrid*,

$\text{Hg}\cdot\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{O}$, durch Verseifung des Monoacetats mit NaOH, Ausbeute 90 % der Theorie; gelbes Prod. *Triacetatquecksilber-m-toluidoessigsäureäthylester*, $(\text{CH}_3\cdot\text{COOHg})_3\cdot\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COO}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$, analog der Monoacetatverb. bei Anwendung von 3 Mol. Hg-Acetat; schm. bei 182° (korr. 185°); wl. in Methyl- und Äthylalkohol, ll. in NH_3 ; Ausbeute 20 % der Theorie. *Monoacetatquecksilber-p-toluidoessigsäureäthylester*, $\text{CH}_3\text{COOHg}\cdot\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$, Nadelchen aus p-Toluidoessigsäureäthylester und Hg-Acetat in Methylalkohol; schm. bei 139° (korr. 140°); Ausbeute 80 % der Theorie. *Monoxyquecksilber-p-toluidoessigsäureanhydrid*, durch Verseifen des Monoacetats mit NaOH als weiß amorpher Körper.

Nach den Unterss. A. F. HOLLEMANNs über die direkte Einführung von Substituenten in den Benzolkern nehmen die Vf. an, daß der Eintritt des Hg beim o-Toluidin zunächst in para-Stellung und sodann in ortho-Stellung zur Amidogruppe, bei der meta-Verb. in para- und sodann in den beiden ortho-Stellungen u. schließlich bei der para-Verb. in der ortho-Stellung zur Amidogruppe stattfindet. Diese Auffassung konnte in einigen Fällen durch Ortsbest. nach DIMROTH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 2033; C. 1902. II. 112) bestätigt werden. Bei den höchst mercurierten Toluidoessigsäureestern wird für die ortho-Stellung die 4- und 6-, bei der meta-Verb. die 2-, 4- und 6-, und bei der para-Verb. die 2-Stellung zur Amidogruppe als substituiert angenommen. Auf Grund der Resultate der Ortsbest. beim mercurierten Phenylglycinester ist wahrscheinlich, daß zuerst die ortho- und dann die para-Stellung zur Amidogruppe besetzt wird.

Die Ortsbestimmung der Hg-Gruppe ergab beim Monoacetatquecksilber-o-acettoluid die Stellung, $\text{NH}_2 : \text{CH}_3 : \text{Hg} = 1 : 2 : 4$, und beim Diacetatquecksilber-m-acettoluid die Stellung, $\text{NH}_2 : \text{CH}_3 : \text{Hg} : \text{Hg} = 1 : 3 : 4 : 6$. Im ersten Fall wurde Monojod-o-acettoluid vom F. $167,5^\circ$ (korr. $170,5^\circ$), im zweiten Fall 1-Methyl-3-acetamino-4,6-dijodbenzol vom F. 209° (korr. 214°) erhalten.

Dijod-o-acettoluid, aus dem *Diacetatquecksilber-o-toluid* durch Behandlung mit KJ-J₂-Lsg.; lange, seidenglänzende Nadeln aus A.; schm. bei $217,5^\circ$ (korr. $222,5^\circ$). Eine Ortsbest. bei den übrigen Hg-Substitutionsprodukten gelang nicht, weil das bei der Rk. gebildete Mercurijodid als Halogenüberträger wirkt und den Eintritt des Jodes in noch unbesetzte Stellen des Kerns veranlaßt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2808—18. 28/9. [10/8.*] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) FÖRSTER.

A. Krammer, *Zur Kenntnis der aromatischen Harnstoffe*. Nach einer unveröffentlichten Beobachtung von MOESSNER bildet sich beim Versetzen einer neutralen Lsg. von Amidodiphenylaminchlorhydrat mit einer wss. Lsg. von KCNO ein *Harnstoff* der Formel $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2 = \text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{ON}_3$, schwachrosa gefärbte, mkr. Krystalle (aus A.), F. 201° , praktisch unl. in W., ll. in A. und Ä., den Vf. genauer untersucht hat. Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen dieses Harnstoffes und Anilin, o-, m- und p-Toluidin, o-Nitranilin, 1,2,4-($\text{NH}_2 : \text{CH}_3 : \text{NO}_2$) und 1,4,3-Nitrotoluidin erfolgt Kondensation unter NH_3 -Abspaltung im Sinne der Gleichung:



Anilinderivat, $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{ON}_3$, rotviolette mkr. Krystalle (aus A.), F. $213,5^\circ$; fast unl. in W., ll. in A. u. Ä. — *o-Toluidinderivat*, $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{ON}_3$, rotvioletes, krystallinisches Pulver (aus A.), F. 234° ; unl. in W., l. in A. und Ä. — *m-Toluidinderivat* blauviolette mkr. Krystalle (aus A.), F. 226° . — *p-Toluidinderivat* mkr. Krystalle, heller gefärbt als das o-Derivat, F. 231° ; unl. in W., l. in A. und Ä.

Der ursprüngliche Diphenylaminharnstoff liefert kein Nitroderivat, wohl aber, beim Eintragen in gekühlte rauchende HNO_3 , das Kondensationsprod. mit Anilin; aus dem entstehenden Gemisch von Isomeren läßt sich ein *Nitroderivat* $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_4$, braunes Pulver, F. 178° , l. in A. u. Ä., isolieren, das identisch ist mit der bei der Kondensation des Diphenylaminharnstoffes mit o-Nitranilin erhältliche Verb. Beim Nitrieren des o-Toluidinderivates entsteht ein untrennbares Gemisch Isomerer, so daß Vergleiche mit den Kondensationsprodd. $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{N}_4$ aus dem Diphenylaminharnstoff u. 1,2,4-($\text{NH}_2 : \text{CH}_3 : \text{NO}_2$) u. 1,4,3-Nitrotoluidin nicht vorgenommen werden konnten; von diesen ist das erste ein rotbraunes krystallin. Pulver, F. 184° , l. in A. und Ä., das andere ein gelbbraunes krystallinisches Pulver vom F. 181° , unl. in W., ll. in A. und Ä.

Der Diphenylaminharnstoff wird bei Einw. von KNO_3 -Lsg. und HCl in p-Amidodiphenylamin, CO_2 und N zerlegt; das p-Toluidinderivat liefert dagegen eine *Nitrosoverb.* $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_4$, grünlichgelbes Pulver (aus A.), F. 190° , unl. in W., ll. in A. u. Ä., der Vf. die Formel $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{N}(\text{NO})\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ zuschreibt. Beim Bromieren des Diphenylaminharnstoffes (je 1 Mol.) erhält man eine rotviolette *Bromverb.* $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{ON}_3\text{Br}$, F. 163° . (Journ. f. prakt. Ch. II. 86. 359—66. 12/9. Wien. Techn. Hochschule. Lab. der Lehrkanzel f. chem. Technol. organ. Stoffe.) HELLE.

B. Stollé, *Über 4-Dimethylaminodiazobenzolchlorid*. Bei der Einw. von Dimethylanilin auf Azodibenzoyl, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, erhält man neben viel Dibenzhydrazid Di-(4-dimethylaminophenyl)-methan als Oxydationsprod. des Dimethylanilins. In geringerer Menge entsteht noch ein bei 199° schm. Körper, dessen Analysenzahlen auf ein *Anlagerungsprod.* *Azodibenzoyl + Dimethylanilin*, C_8H_8 .

$\text{CO}[\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2]\text{N} - \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, hinweisen. Für die angenommene Formel spricht die intensive Rotfärbung, die bei Zusatz von etwas Chlorkalklsg. zur alkoh. Lsg. des Körpers entsteht. Zwecks Darst. der gleichen Substanz durch Benzoylierung von Dimethylaminophenylhydrazin versuchte Vf. zunächst die Gewinnung des letzteren Prod. — *Dimethylaminodiazobenzolchlorid*, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_3\text{Cl}$, durch Einw. von Amylnitrit auf das salzsaure Salz des Aminodimethylanilins in A.; schwach gelbe Krystalle aus w. Ä.-A.; verpufft, im Schmelzröhrchen erhitzt, bei 130° , ohne vorher zu schmelzen; ll. in A. und W., unl. in Ä. Zers. sich beim Erhitzen der wss. Lsg. Kocht man mit verd. H_2SO_4 , so entweicht der Diazostickstoff, und man erhält Dimethylaminophenol. — Verss., Dimethylaminodiazobenzolchlorid mit SnCl_2 in salzsaurer, wss. oder alkoh. äth. Lsg. zu reduzieren, führten weitergehend nur zur B. von Aminodimethylanilin und NH_3 . Beim Eingießen des Diazoehlorids in SnCl_2 -Lsg. unter guter Kühlung erhält man die *Verb.* $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2\text{Cl}$, SnCl_2 , HCl . — Mit alkoh. Quecksilberchloridlsg. entsteht die *Verb.* $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_3\text{Cl}$, HgCl_2 ; Nadeln aus A.; F. 150° unter Zers.; ll. in h. A. und W.; wl. in k. A.; unl. in Ä.

Dimethylaminodiazobenzolsulfat, $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_3\text{S}$, analog dem Chlorid erhalten, bildet schwach grüne Krystallblättchen; F. 158° unter Zers.; ll. in A. und W.; unl. in Ä. — *Dimethylaminodiazobenzolsulfosäure*, $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_3\text{S}$, man bereitet durch Einfließenlassen der wss. Lsg. des Diazoehlorids in Na-Disulfidlauge das Na-Salz und zers. dieses (oder das K-Salz) mit der berechneten Menge HCl ; Prismen; F. 144° ; verhältnismäßig wl. in k. W. Beim Erwärmen der wss. Lsg. tritt Zers. ein unter Entw. von N u. SO_2 . Die k., wss. Lsg. gibt mit AgNO_3 ein violettrotes Ag-Salz. — Na-Salz, $\text{Na} \cdot \text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_3\text{S}$, orangegelbe Nadeln; läßt sich aus h. W. unzers. umkrystallisieren. — K- $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_3\text{S}$, Nadeln; färbt sich beim Waschen violettrot, umgetrocknet eine mehr ziegelrote Farbe anzunehmen. — $\text{Ag} \cdot \text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_3\text{S}$, Nadeln aus h. W.; verpufft bei 175° ; zers. sich bei längerem Erhitzen mit W. — Behandelt man das dimethylaminodiazobenzolsulfosaure Na in A. mit SnCl_2 in äth. HCl , so erhält man in sehr reinem Zustande die Dimethylaminophenylhydrazinsulfosäure; schwach gelbliche Blättchen aus W. durch A.; F. 189° . Beim Kochen mit W. oder HCl tritt Zers. ein unter Entw. der für ein Atom berechneten Menge N; Geruch nach SO_2 . Als Zersetzungsprod. konnte nur Aminodimethylanilin isoliert werden in Form der Benzalverb. oder der *Dibenzoylverb.*, $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2$; Prismen aus A.; F. 240° ; zll. in h. A., unl. in W. und Ä. Gibt in alkoh. Lsg. mit einem Tropfen Chlorkalklsg. Rotfärbung. — Bei der Einw. von Zinkstaub, allein wie mit Essigsäure auf das dimethylaminodiazobenzolsulfosaure Na konnte nur Aminodimethylanilin nachgewiesen werden. Führt man dagegen die Reduktion mit Na-Disulfidlauge durch und behandelt dann mit HCl , so erhält man mit Benzaldehyd Benzalazin; es hat sich also *Hydrazin* gebildet. Es ist dies wohl der erste Fall der Gewinnung von freiem Hydrazin aus einem aromatischen, durch Reduktion der Diazoverb. gewonnenen Hydrazinabkömmling. Daß Dimethylaminophenylhydrazin nicht erhalten wurde, scheint für die Richtigkeit der für das Anlagerungsprod. von Dimethylanilin an Azodibenzoyl angenommenen Konstitution zu sprechen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2680—85. 28/9. [15/8.] Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.)

JOST.

P. Karrer, *Zur Kenntnis aromatischer Arsenverbindungen. II. Über arsenhaltige Azofarbstoffe.* Durch Kondensation von *p-Nitrosophenylarsinsäure* (vgl. S. 913) in $4\%_{\text{ig}}$. Sodalslg. mit *m-Toluyldiamin* und Hydroxylaminchlorhydrat bei 0° und Zusatz von $25\%_{\text{ig}}$. Sodalslg. hat Vf. den schon früher (DRP. Nr. 205 449; C. 1909. I. 600) aus Diazobenzolarsinsäure und Toluyldiamin erhaltenen roten *Azofarbstoff* (I.) dargestellt. — Weiterhin hat Vf. gefunden, daß sich die *p-Nitrosophenylarsinsäure* sowohl mit aromatischen Aminen, als auch mit Aminoarylarbinsäuren sehr leicht kondensieren läßt, wobei je nach den Kupplungskomponenten

Azokörper, auch solche mit mehreren Arsensäureresten, entstehen. — Alle diese Azofarbstoffe sind dunkelbraune bis schwarze, amorphe Pulver, sl. in Alkalien, Alkalicarbonaten und NH_3 und wieder ausfällbar durch verd. SS.

Experimentelles. *p*-Azobenzolmonoarsinsäure, $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_3\text{As} = \text{H}_2\text{O}_2\text{As} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ (II.), B. aus *p*-Nitrosophenylarsinsäure mit Anilin in Eg. bei Siedetemp.; braunes Pulver, wl. in W. — Azobenzol-*p,p'*-diarsinsäure (Azarsinsäure), $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_2\text{As}_2 = \text{H}_2\text{O}_2\text{As} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{AsO}_3\text{H}_2$ (III.), B. ebenso mit *p*-Aminophenylarsinsäure; dunkelbraunes Pulver; ll. in Alkalien mit gelbgrüner Farbe, wl. in k. W. und verd. Mineralsäure, etwas leichter in h. W. und Eg., swl. bis unl. in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln; l. in konz. Mineralsäure mit purpurroter Farbe. — Disazobenzol-*p,p'*-diarsinsäure, $\text{H}_2\text{O}_3\text{As} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{AsO}_3\text{H}_2$ (IV.), B. ebenso mit *p*-Phenylendiamin; schwarzes Pulver mit metallischem Oberflächenglanz; l. in Alkali mit rotbrauner, in konz. SS. mit roter Farbe. — Disazobenzoltriarsinsäure, $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_9\text{N}_4\text{As}_3 = \text{H}_2\text{O}_3\text{As} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{AsO}_3\text{H}_2) \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{AsO}_3\text{H}_2$ (V.), B. ebenso mit *p*-Phenylendiamin; schwarzes Pulver mit dunkelgrünem Oberflächenschimmer; l. in Alkali mit dunkelbrauner, in konz. S. mit purpurroter Farbe. — Nach vergleichenden Unterss., die EHRlich ausführen ließ, ist V. am wenigsten, I. am stärksten toxisch. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2359—63. 28/9. [2/7.] Zürich. Univ.-Lab.) BUSCH.

Th. Zincke, *Über Arylschwefelchloride*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 769; C. 1911. I. 1284.) Als *Arylschwefelchloride* werden Verbb. von der allgemeinen Formel $\text{Ar} \cdot \text{S} \cdot \text{Cl}$ bezeichnet, worin Ar ein aromatisches Radikal vorstellt. Derartige Chloride bilden sich bei der *Einw. von Chlor auf aromatische Mercaptane (Thiophenole)*, bezw. auf deren *Disulfide*; sie entstehen auch beim *Chlorieren von Benzylarylsulfiden*; die Benzylgruppe spaltet sich dabei als Benzalchlorid ab. — Die Arylschwefelchloride können als Chloride oder als salzsaure Salze von Verbb. $\text{Ar} \cdot \text{S} \cdot \text{OH}$ angesehen werden, welche sich ihrerseits vom hypothetischen anorganischen *Hydroxyd* $\text{H} \cdot \text{S} \cdot \text{OH}$, ableiten lassen. Die Darst. eines Arylschwefelhydroxyds ist noch nicht gelungen, wohl aber die des zugehörigen Anhydrids $\text{Ar} \cdot \text{S} \cdot \text{O} \cdot \text{S} \cdot \text{Ar}$, sowie von Estern der Formel $\text{Ar} \cdot \text{S} \cdot \text{O} \cdot \text{Alkyl}$. Diese Ester sind isomer mit den Sulfoxiden. — Es liegen also jetzt organische Derivate vor von folgenden zum Teil noch unbekannt anorganischen Monoschwefelverbb.: H_2S , $\text{HS} \cdot \text{OH}$, H_2SO , $\text{HSO} \cdot \text{OH}$, H_2SO_2 , $\text{HSO}_2 \cdot \text{OH}$, $\text{HO} \cdot \text{SO} \cdot \text{OH}$, $\text{HO} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{OH}$. Es fehlen in dieser Reihe nur noch Verbb. vom Typus $\text{HO} \cdot \text{S} \cdot \text{OH}$. (LIEBIGS Ann. 391. 55—56. 30/7. [23/5.] Chem. Inst. Marburg.) BLOCH.

Th. Zincke und Fr. Farr, *Über o-Nitrophenylschwefelchlorid und Umwandlungsprodukte*. (Erste Mitteilung; vgl. auch vorst. Referat.) *o-Nitrophenylschwefelchlorid* (I.) läßt sich leicht aus dem entsprechenden Disulfid (II.) mit Chlor darstellen. Es ist beständig und nach vielen Richtungen hin reaktionsfähig. Einerseits gleicht es in seinem Verhalten den Säurechloriden, andererseits reagiert es mit Phenolen und verschiedenen aromatischen Aminen ähnlich wie ein Diazoniumchlorid; es tritt HCl aus, und der Schwefel bindet sich an Kohlenstoff. Die entstehenden Verbb. sind beständige Sulfide, welche durch HCl nicht zers. werden, während die Verbb., in welchen der Schwefel an Sauerstoff oder Stickstoff gebunden ist, bei der *Einw. von HCl* das *o-Nitrophenylschwefelchlorid* zurückbilden. Beim Behandeln mit Wasser geht *o-Nitrophenylschwefelchlorid* in ein *Oxyd* $(\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{S})_2\text{O}$ (IV.) über; wahrscheinlich entsteht zunächst das *Hydroxyd* $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{S} \cdot \text{OH}$ (III.), welches dann mit einem zweiten Mol. Chlorid unter B. des Oxydes (IV.) in Rk. tritt. Der Vorgang ist umkehrbar. Alkali löst das Oxyd mit blauer Farbe; die entstehende Verb. — wahrscheinlich ein Alkalisalz des Hydroxyds III. — ist aber in wss. Lsg.

sehr unbeständig. Die Zers. des Hydroxyds verläuft unter gleichzeitiger B. von Disulfid (II.) u. Disulfoxyd, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO} \cdot \text{SO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ (V.). Auch bei der Einw. von Alkali auf das Nitrophenylschwefelchlorid (I.) bildet sich unter vorübergehender Blaufärbung ein Gemisch von Disulfid II. und Disulfoxyd V., wobei als erstes Prod. wahrscheinlich wieder das Hydroxyd III. anzunehmen ist. Bei Überschuß von Alkali geht die Rk. weiter; nebeneinander entstehen Disulfid (II.) und *o*-Nitrophenylsulfinsäure, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2\text{H}$ (VI.). Wahrscheinlich erfolgt eine hydrolytische Spaltung des Disulfoxyds, bei welcher neben der Sulfinsäure das Hydroxyd III. sich bildet; dieses setzt sich dann in Disulfid II. und Disulfoxyd V. um, und letzteres reagiert von neuem mit Alkali.

Bei Einw. von Methyl- und Äthylalkohol auf das Chlorid I. in der Kälte entsteht ein Gemisch von Disulfid II. und Disulfoxyd V.; als Zwischenprod. wird das Hydroxyd III. anzunehmen sein. Läßt man aber die Einw. in der Hitze vor sich gehen, so bildet sich aus dem Hydroxyd III. neben dem Disulfid die Sulfinsäure VI. Wird das Chlorid I. mit verdünntem Methylalkohol gekocht, so entsteht neben Disulfid II. und Sulfinsäure VI. und vielleicht auch etwas Disulfoxyd V. u. Nitrobenzolsulfosäure in leidlicher Ausbeute *o*-Aminobenzolsulfosäure, $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2\text{NS}$. Die Deutung dieser Rk. wird durch die Gleichung wiedergegeben:

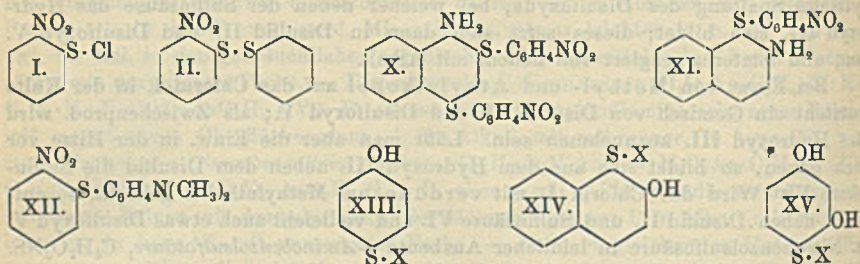


Das Disulfoxyd V. entsteht auch an Stelle des anscheinend unbeständigen Sulfons $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ bei der Einw. des Chlorids auf das Silbersalz der Sulfinsäure VI. — Das Disulfoxyd V. kann — als Sulfoxyd — durch HBr über ein Perbromid in das Sulfid II. übergeführt, das Perbromid durch W. wieder in Disulfoxyd V. zurückverwandelt werden. Mit Hilfe der Alkylate lassen sich die *Alkyl- und Arylester des o-Nitrophenylschwefelhydroxyds*, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{S} \cdot \text{OR}$ (VII.) darstellen. Im Gegensatz zu den ihnen isomeren Sulfoxyden werden sie durch Alkali zers. u. lassen sich durch konz. HCl wieder in Chlorid überführen. Der Methylester wird von H_2O_2 unerwarteterweise zur Sulfinsäure VI. oxydiert.

Gegenüber Ammoniak, Methyl- u. Dimethylamin verhält sich das Chlorid I. wie ein Säurechlorid; es entstehen *Verbb.* $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{S} \cdot \text{NR}_1\text{R}_2$ (VIII.); das Amin u. Methylamin spalten leicht NH_3 , bezw. Methylamin ab und gehen in die dem Oxyd entsprechenden *Verbindungen* $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{S} \cdot \text{NR} \cdot \text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ (IX.) über. Die Aminverbindung VIII. reagiert mit Aldehyden und Ketonen wie ein primäres Amin, nicht wie ein Säureamid; konz. HCl spaltet die Aminverbindung unter Rückbildung des Chlorids (I.), verd. HCl führt B. des Imins (VIII.) herbei. Eine Diazoverb. ließ sich nicht darstellen. Von den aromatischen Aminen verhalten sich Anilin und Toluidin gegen das Chlorid I. genau wie Methylamin; α - und β -Naphthylamin reagieren dagegen, je nach den Bedingungen, verschieden. In äth. Lsgg. entstehen die dem Anilid VIII. entsprechenden *Verbb.*, während, wenn die Einw. in Eg. stattfindet, das Chlorid sich wie ein Diazoniumchlorid verhält, u. beim α -Naphthylamin zwei Reste $\text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ in den Kern eintreten, beim β -Naphthylamin einer; es entstehen die *Verbb.* X. u. XI. In beiden *Verbb.* läßt sich die vorhandene Aminogruppe acetylieren und diazotieren; bei der β -*Verb.* gelingt auch die Einführung einer weiteren Gruppe $\cdot \text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$. Mit tertiären aromatischen Aminen reagiert das organische Schwefelchlorid unter B. von gemischten Sulfiden (XII.).

Auch bei der Rk. mit Phenolen wird HCl abgespalten, es entstehen *Oxysulfide* (XIII., XIV. und XV.). Diese Oxysulfide zeigen ausgesprochenen Phenolcharakter, sie geben Alkalisalze, Acetylverbb. u. kuppeln zum Teil mit Diazoniumsalzen. Mit Ketonen reagiert *o*-Nitrophenylschwefelchlorid, wobei z. B. mit Aceton *Verb.* $\text{CH}_3\text{COCH}_3 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ (XVI.) gebildet wird; mit SnCl_2 läßt sich diese *Verb.*

reduzieren, wahrscheinlich unter Ringschließung und B. einer viergliedrigen Seitenkette. — Mit Cyankalium kann das Schwefelchlorid in das schon bekannte *o*-Nitrophenylrhodanid, $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SCN}$, übergeführt werden; gelbe Nadeln, F. 130°; sublimiert unzers. bei vorsichtigem Erhitzen. — Von Salpetersäure (D. 1,4) wird das Chlorid leicht oxydiert, es entstehen *o*-Nitrobenzolsulfochlorid und die — so leicht rein zu erhaltende — *o*-Nitrobenzolsulfosäure; harte, gelbliche Krystallmasse mit $2\text{H}_2\text{O}$; F. 83°; sl. in W. und HCl.



Experimenteller Teil. Vgl. auch den theoretischen Teil. — *o,o'*-Dinitrodiphenyldisulfid (II.); Darst. mit Na_2S_2 in 94%ig. A.; F. 198—199°; geht beim Chlorieren in Eg. in *o*-Nitrobenzolsulfochlorid über; geht, in 5—6 Tln. CCl_4 verteilt, beim Einleiten von Cl über in *o*-Nitrophenylschwefelchlorid, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{NClS}$ (I.); goldgelbe Nadeln (aus Bzn.); F. 75°; verpufft heftig, wenn höher erhitzt; ll. in Bzl., Eg. und Chlf., l. in Ä. — *o*-Nitrophenylschwefelbromid, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{NBrS} = \text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SBr}$; aus *o,o'*-Dinitrodiphenyldisulfid, in CCl_4 verteilt, mit Br; goldglänzende Nadeln (aus h. Bzn.); F. 85°. — *o,o'*-Dinitrophenylschwefeloxyd, $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_6\text{N}_2\text{S}_2$ (IV.); harte, aus zusammen gewachsenen gelben Tafeln bestehende Krystalle (aus Bzl.); färben sich bei 92—93° schwarz, schm. zusammen und verpuffen darauf unter Feuererscheinung; im Schmelzröhrchen tritt keine Verpuffung, sondern erst über 180° deutliches Schmelzen ein; l. in Eg., Chlf. und Aceton, wl. in Ä. und A.; die Schwärzung tritt auch beim Kochen mit Toluol oder $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ ein; wird von PCl_5 oder HCl wieder in das Chlorid übergeführt; wird von Alkali und NH_3 mit tief blauer Farbe gelöst; die Lsg. gibt mit Bleiacetat blaue, rasch farblos werdende Flocken eines Bleisalzes. — Ester des *o*-Nitrophenylschwefelhydroxyds (VII.); Methylester, $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2\text{NS}$; glänzende, citronengelbe Tafeln oder breite Nadeln (aus Hexan oder Methylalkohol); F. 54°; ll. in Bzl., A. und Chlf., l. in Bzn.; wird leicht verseift zu Disulfid und Disulfoxyd. — Äthylester, $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_2\text{NS}$; glänzende, breite, gelbe Nadeln (aus verd. A.); F. 26°; ll. in Bzl., Chlf. und Eg. — Phenylester, $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_2\text{NS}$; glänzende, citronengelbe Tafeln oder derbe Nadeln (aus Hexan oder A.); F. 72°; ll. in Bzl. oder Chlf., wl. in Bzn.; zers. sich an der Luft, wird fl. und riecht nach Phenol. — *o,o'*-Dinitrophenyldisulfoxyd, $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_6\text{N}_2\text{S}_2$ (V.); Darst. aus dem Chlorid mit $\frac{2}{1}$ -n. NaOH oder mit K- oder Na-Acetat oder mit dem Ag-Salz der Sulfinsäure in Ä.; glänzende Blättchen (aus A.); F. 142—143°; ll. in Bzl., Eg. und Chlf., wl. in Bzn.; wird durch HJ zum Disulfid reduziert. — *o*-Nitrophenylsulfinsäure, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4\text{NS}$ (VI.); Darst. aus dem Chlorid I. mit $\frac{2}{1}$ -n. NaOH; entsteht auch aus *o*-Nitrobenzolsulfochlorid und Natriumsulfid; Nadeln; F. 124°; ll. in A. und Eg.; zll. in W. — Methylester, $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_4\text{NS}$; Blättchen oder Spieße (aus Methylalkohol); F. 106°; ll. in Eg. und Bzl.

o-Nitrophenylschwefelamin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$ (vgl. VIII.); aus dem Chlorid I. in Ä. oder Chlf. mit NH_3 Gas; gelbe Nadeln (aus Bzl.-Bzn.); schm. bei 124—125° unter Rotfärbung, wird dann braunschwarz und zers. sich bei 170° unter Gasentw.; sl. in Chlf., l. in Ä. und A. — Acetylverb., $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_2\text{SNH}_2$; citronengelbe Krystalle

(aus Bzl.-Bzn.); färbt sich bei 173—175° schwarz, schm. bei 179°; ll. in Eg., l. in A. — *Benzal-o-nitrophenylschwefelamin*, $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{S}\cdot\text{N}:\text{CHC}_6\text{H}_5$; goldgelbe, glänzende Nadeln; F. 159°; ll. in Bzl. und Eg., l. in A. — *Aceton-o-nitrophenylschwefelamin*, $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SN}:\text{C}(\text{CH}_3)_2$; aus dem Amin mit Aceton bei 100°; ll. gelbe Nadelchen (aus Methylalkohol); F. 86°. — *o,o'-Dinitrophenylschwefelimin*, $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_3\text{S}_2$ (vgl. IX.); aus o-Nitrophenylschwefelamin beim Kochen mit verd. Eg. oder aus o-Nitrophenylschwefelchlorid mit wss. NH_3 ; citronengelbes, unl. Krystallpulver oder feine Nadelchen (aus Eg.); F. 217° unter Rotfärbung und Gasentw.; rasch erhitzt, verpufft es unter Feuererscheinung. — *o-Nitrophenylschwefelmethylamin*, $\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$ (vgl. VIII.); entsteht aus dem Chlorid I. in Ä. mit 30%ig. Methylaminlg.; gelbe, glänzende Nadelchen (aus Methylalkohol); F. 36°; ll. in Ä., Bzl. und Chlf.; geht beim Kochen mit verd. SS. über in *o,o'-Dinitrophenylschwefelmethylamin*, $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_3\text{S}_2$ (vgl. IX.); entsteht auch aus dem Chlorid I. und der berechneten Menge Methylaminlg.; gelbe Kryställchen (aus h. Eg.); F. 204—205° unter Rotfärbung und Gasentw.; wl. in Bzl. und Ä., fast unl. in A. — *o-Nitrophenylschwefeldimethylamin*, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$ (vgl. VIII.); goldgelbe, glänzende Blätter oder Nadeln (aus Methylalkohol); F. 63°; ll. in Bzl., Eg. und Chlf.

o-Nitrophenylschwefelanilid, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$ (vgl. VIII.); glänzende, ziegelrote, zu Krusten vereinigte Krystalle (aus Bzn.); F. 94°; ll. in A., Ä. und Bzl.; l. in konz. H_2SO_4 mit tiefgrüner Farbe; färbt sich mit HNO_3 grün, dann blau, dann rot. — *o-Nitrophenylschwefel-p-toluidid*, $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$ (vgl. VIII.); goldgelbe Nadeln oder Blättchen (aus Eg. oder Bzn.); F. 133°; ll. in Bzl. u. Chlf. — *o-Nitrophenylschwefel-naphthalidid*, $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$ (vgl. VIII.); aus 1 Tl. o-Nitrophenylschwefelchlorid in Chlf. und 1,3 Tln. α -Naphthylamin; ziegelrote Nadeln (aus Chlf. + Bzn.); F. 129°; ll. in A. und Eg. — *o-Nitrophenylschwefel- β -naphthalidid*; aus 1 Mol. Chlorid I in Ä. mit 2 Mol. β -Naphthylamin; ziegelrote Krystalle (aus Eg.); F. 188°; wl. in A., ll. in Bzl.; ist wie die α -Verb. gegen konz. HCl beständig; wird aber beim Kochen mit Eg. und konz. HCl in das Chlorid I umgewandelt. — *2,4-Di-o-nitrophenyl- α -aminonaphthylsulfid*, $\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}_3\text{S}_2$ (X.); braunrotes, kristallinisches Pulver (aus Eg. oder Bzl.); F. 194°; wl. in A. u. Ä.; bildet mit HCl ein gelbes, leicht zersetzliches Salz. — Acetylverb. $\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{N}_3\text{S}_2$; hellgelbe Kryställchen (aus Eg.), F. 214 bis 215°; wl. in Chlf. u. Bzl. — *α -o-Nitrophenyl- β -aminonaphthylsulfid*, $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$ (XI.); aus dem Chlorid I in Eg. und β -Naphthylamin; entsteht auch aus der isomeren Aminoschwefelverb. und dem Chlorid I in Eg.; rotbraune, derbe Krystalle (aus Eg.); F. 183—184°; wl. in A. u. Ä., l. in Bzl. u. Chlf. — HCl-Salz; gelblich-weiße Nadelchen; verliert an der Luft HCl. — Acetylverb.; hellgelbe Nadelchen (aus Bzn.); F. 183—184°; ll. in Eg., wl. in A. — *o-Nitrophenylschwefelverb. des Nitrophenyl- β -aminonaphthylsulfids*, $\text{C}_{23}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}_3\text{S}_2 = \text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{S}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_6\text{NH}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)$; aus 2 Mol. o-Nitrophenyl- β -aminonaphthylsulfid und 1 Mol. o-Nitrophenylschwefelchlorid beim Kochen mit Benzol; gelbes, kristallinisches Pulver (aus Bzl.-Bzn.); F. 186—187°; ll. in Eg., Chlf., wl. in Ä.; wird in Eg. durch konz. HCl in o-Nitrophenyl- β -aminonaphthylsulfid u. das Chlorid I gespalten. — *o-Nitrophenyl-p-dimethylaminophenylsulfid*, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$ (XII.); aus dem Chlorid I in Ä. und 1,5 Tln. Dimethylanilin; dunkelrote Nadeln (aus Eg.); F. 187—188°; wl. in A. u. Ä. — HCl-Salz; kanariengelbe Nadeln; werden durch A., W. und beim Erhitzen zers.

o,p'-Nitrooxydiphenylsulfid, $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_3\text{NS}$ (XIII.); aus o-Nitrophenylschwefelchlorid in Ä. u. Phenol; hellgelbe Krystalle (aus Eg.); F. 130—131° unter Rotfärbung; zll. in Bzl. u. Chlf.; wl. in A., Ä. u. Bzn.; ll. in verd. Alkali mit dunkelroter Farbe. — K-Salz; metallisch glänzende, rotbraune Nadelchen; wird durch W. zers. — Acetylverb., $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{NS}$; gelbe, derbe Nadeln (aus Bzl.-Bzn.); F. 81—82°; ll. in Chlf. — *o-Nitrophenyl- α -naphtholsulfid*, $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{NS}$ (vgl. XIII.); aus o-Nitrophenylschwefelchlorid in Ä. und α -Naphthol; ziegelrote Krystalle (aus Eg.); F. 186°; zll. in Bzl.,

A. u. Ä., wl. in Bzn.; l. in verd. Alkali mit dunkelroter Farbe. — K-Salz; metallisch glänzende, rotbraune Blättchen; wird durch W. zers. — Acetylverb., $C_{18}H_{18}O_4NS$; glänzende, gelbe Nadeln (aus Bzl.-Bzn.); F. 125—126°; zll. in Eg. — *o*-Nitrophenyl- β -naphtholsulfid (vgl. XIII.); gelbe Nadeln (aus Eg.); F. 179—180°; wl. in A. und Ä., ll. in h. Bzl.; die Lsg. in verd. Alkali kuppelt im Gegensatz zur α -Verb. nicht mit Diazosalzen. — K-Salz; metallisch glänzende, rotbraune Blättchen. — Acetylverb.; citronengelbe Nadeln (aus Bzl.-Bzn.); F. 101°; ll. in h. Eg. — *o,o'*-*p'*-Nitrodioxydiphenylsulfid, $C_{18}H_{10}O_4NS$ (XV.); aus *o*-Nitrophenylschwefelchlorid in Ä. und Resorcin; gelbe Krystalle (aus A.); F. 150—151°; zll. in Eg., wl. in Bzl., ll. in verd. Alkali mit rotbrauner Farbe. — Acetylverb., $C_{16}H_{12}O_6NS$; hellgelbe, rhombische Tafelchen (aus verd. Eg.); F. 102—103°, ll. in A. — *o*-Nitrophenylacetonysulfid, $C_9H_8O_3NS$ (XVI.); hellgelbe Nadeln oder Blättchen (aus A.); F. 81°; ll. in Aceton, Eg., Bzl.; l. in konz. H_2SO_4 mit orangeroter Farbe. (LIEBIGS Ann. 391. 57—88. 31/7. [23/5.] Chem. Inst. Marburg.)

BLOCH.

Robert Medinger, *Salze der Aminophenole mit zweibasischen Säuren*. Von den drei Aminophenolen zeigt *o*-Aminophenol in Übereinstimmung mit den von SUIDA bei Monocarbon- u. Sulfonsäuren erhaltenen Resultaten (Journ. f. prakt. Ch. II. 84. 233; C. 1911. I. 1203) die größte Neigung, mit zweibasischen Säuren Salze zu bilden, und zwar vornehmlich neutrale; nur bei Äpfel- u. Bernsteinsäure gelang es nicht, in wss. Lsg. Salze dieses Aminophenols darzustellen. *m*- u. *p*-Aminophenol liefern am leichtesten saure Salze; in den wenigen Fällen, wo das neutrale Salz entstand (*m*- sowie *p*-Aminophenol und Oxalsäure, *p*-Aminophenol und Weinsäure), ließ sich nachweisen, daß sich dieses erst durch Einw. eines zweiten Moleküls Aminophenol auf das saure Salz gebildet hatte. Bei der Darst. der Salze wurde so verfahren, daß molekulare Mengen der Komponenten gemischt, mit h. W. übergossen und durch kurzes Aufkochen gelöst wurden; beim Erkalten der filtrierten Lsg. schieden sich die Salze — mit Ausnahme derjenigen des *m*-Aminophenols, die in W. ll. sind und daher erst aus stark eingeengten Lsgg. unter Einschluß von Mutterlauge auskrystallisieren — in Krystallen ab. Falls sich die Salze in wss. Lsg. nicht bildeten, benutzte Vf. als Lösungsmittel Aceton. Eine Veränderung beim späteren Lösen in W. ließ sich nur bei Salzen der Phthalsäure, die beim Kochen das Anilid, bzw. Anil lieferten, beobachten.

Weinsäure. *Neutrales o*-Aminophenoltartrat, $C_{16}H_{20}O_8N_2$. Kleine, weiße Nadeln (aus A.), Zersetzungspkt. 211°; gibt bei 6stünd. Erhitzen auf 180° im CO_2 -Strome 4 Mol. W. ab unter B. wahrscheinlich eines Oxazols. Wird *o*-Aminophenol mit Weinsäure im Verhältnis 1:1 Mol. in W. gel., so krystallisiert neutrales Tartrat, während freie S. in der Mutterlauge bleibt. *Saures m*-Aminophenoltartrat, $C_{16}H_{18}O_8N_2$. Starke Nadeln, Zersetzungspkt. 175°; schlecht krystallisierend. *Neutrales p*-Aminophenoltartrat, $C_{16}H_{20}O_8N_2$. Aus *p*-Aminophenol und Weinsäure im Verhältnis 2:1 Mol. in Acetonlsg.; Zersetzungspkt. 220°. Wurde nur einmal erhalten, sonst bildeten sich stets Gemische von saurem und neutralem Salz; bei längerem Erhitzen auf 180—200° im langsamen CO_2 -Strome entsteht aus diesen unter teilweiser Verkohlung *Oxytartranil*, $C_{10}H_8O_5N$, weiße, asbestähnliche Nüdelchen (aus A.), F. über 250°, welches durch Kochen mit W. wieder in das Salz zurückverwandelt wird. — Mit Äpfelsäure bildet *o*-Aminophenol in wss., methyl- oder äthylalkoholischer, Aceton- oder Essigätherlsg. weder ein saures, noch neutrales Salz. *Saures m*-Aminophenolmalat, $C_{10}H_{12}O_6N_2$. Krystallisiert schlecht; Zersetzungspkt. 111°. *Saures p*-Aminophenolmalat, $C_{10}H_{12}O_6N_2$. Körnige Krystalle, Zersetzungspkt. 115°. — Mit Bernsteinsäure liefert *o*-Aminophenol in wss. Lsg. kein Salz, wohl aber in Acetonlsg. das *neutrale o*-Aminophenolsuccinat, $C_{10}H_{20}O_6N_2$, Zersetzungspkt. 144°, das beim Umkrystallisieren aus W. oder A. zerlegt wird. *Saures m*-Aminophenol-

succinat, $C_{10}H_{15}O_5N$. Zersetzungspkt. 155° . Saures *p*-Aminophenolsuccinat. Braune Blättchen, Zersetzungspunkt 151° . — Oxalsäure. Neutrales *o*-Aminophenoloxalat, $C_{14}H_{16}O_6N_2$. Nadelförmige Blättchen (aus W.), Zersetzungspkt. $167,5^\circ$; auch in Acetonlsg. erhältlich. Saures *m*-Aminophenoloxalat, $C_8H_9O_5N$. Zersetzungspkt. 176° ; neutrales *m*-Aminophenoloxalat, $C_{14}H_{16}O_6N_2$, Zersetzungspkt. 180° . Saures *p*-Aminophenoloxalat. Weiße (violettstichige) körnige Krystalle (aus W.), Zersetzungspkt. 220° ; neutrales *p*-Aminophenoloxalat, feine seidglänzende Nadeln (aus W.), Zersetzungspkt. 290° . Beide Salze, und zwar zuerst das saure, dann bei längerem Kochen das neutrale, sind auch in Acetonlsg. darstellbar. — Phthalsäure. *o*-Aminophenol und Phthalsäure, 2:1 Mol. in W. heiß gelöst, liefern neben unverändert gebliebenem *o*-Aminophenol das neutrale *o*-Aminophenolphthalat, $C_{20}H_{20}O_6N_2$, liechte Drusen, F. $147,5^\circ$, und Dioxyphtalanilid, $C_{20}H_{16}O_4N_2$, F. $227,5^\circ$. *m*-Aminophenol und ebenso *p*-Aminophenol geben bei ganz kurzem Erhitzen mit Phthalsäure saures *m*-, bzw. *p*-Aminophenolphthalat, $C_{14}H_{13}O_5N$, das sich bei längerem Kochen der wss. Lsg. in das entsprechende, in h. W. nur wenig lösl. Oxyphthalanil, $C_{11}H_9O_3N$, F. 220° bzw. 250° umwandelt.

o-Aminophenol liefert, entgegen der von SUIDA geäußerten Vermutung, auch mit Bernsteinsäureester u. Dibenzyltartrat (mit diesem Ester auch *m*- u. *p*-Aminophenol) keine Additionsverb. (Journ. f. prakt. Ch. II. 86. 345—59. 12/9. Wien. Techn. Hochschule. Lab. der Lehrkanzel für chem. Technol. organ. Stoffe.) HELLE.

Gustav Heller, Umlagerung von Pyrogalloltriacetat. Zur Ergänzung der früheren (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 418; C. 1912. I. 1310) Verss. über die Umlagerung von Phloroglucintriacetat in Triacetotriketohexamethylen wurden (mit Georg Kretzschmar) die Bedingungen festgestellt, unter welchen aus dem Triacetotriketohexamethylen auch die letzte Acetylgruppe abgelöst wird, in dem Bestreben, das primär entstehende Triketohexamethylen zu fassen. Derselbe wird auch durch stärkere Lauge eliminiert, doch geht dabei das primäre Verseifungsprod. Triketohexamethylen in Phloroglucin über. — Aus vorliegender Arbeit ergibt sich, daß auch beim Pyrogalloltriacetat die Umlagerung durchführbar ist, und zwar wird eine Acetylgruppe eliminiert, während die beiden anderen in den Kern substituierend eintreten unter B. von Gallodiacetophenon. Was den Mechanismus der Umlagerung betrifft, so treten die Acetylgruppen bei der Wanderung wahrscheinlich in die *p*-Stellung ein, ferner ergab sich, daß die Wanderung der Acylreste nicht gleichzeitig und glatt erfolgt.

Experimenteller Teil. (Gemeinsam mit Otto Fritsch.) Gallodiacetophenon, B. aus Pyrogalloltriacetat mit geschmolzenem Chlorzink bei 145 — 147° ; schwach gelbe Nadeln, aus W., F. 190 — 191° ; scheidet sich aus Bzl. in mehreren Formen aus, die aber alle denselben F. besitzen. Spaltet beim Erhitzen mit 66% ig. H_2SO_4 kein Acetyl ab. — Tribenzoylgallodiacetophenon, $C_{31}H_{22}O_8$, B. mit Benzoylchlorid in Pyridin; farblose, verwachsene Stäbchen oder Spieße, aus h. A., F. 189° . — Bei einer Wiederholung des Vers. zur Darst. des Gallodiacetophenons unter anscheinend gleichen Bedingungen wurde ein Prod. vom F. 173 — 174° erhalten. — Gallacetophenondiacetat, $C_{10}H_{10}O_5$, B. beim Erhitzen der Schmelze auf nur 130 — 135° ; F. 217 bis 219° ; sl. in Chlf., Aceton, mäßig ll. in h. Toluol, swl. in Ä., Lg. Die alkoh. Lsg. gibt mit $FeCl_3$ dunkelrote Färbung, Soda löst gelb, $NaOH$ gibt beim Erhitzen eine über Gelb und Grünlichblau nach Dunkelbraun hingehende Färbung und Abscheidung. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2389—92. 28/9. [25/7.] Leipzig. Lab. angew. Chemie der Univ.) BUSCH.

W. Dieckmann, Über die Alkylierung des Benzoylacetons und die Desmotropie des Methyl- und Äthylbenzoylacetons. Bei der Alkylierung des Benzoylacetons läßt

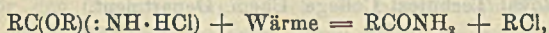
sich das Eintreten einer Spaltung verhüten, wenn jeder Überschuß an Na-Alkoholat ausgeschlossen wird. Die auf diesem Wege erhaltenen Alkylderivate sind Keto-Enolgemische mit vorwiegendem Ketoform. Quantitativ konnte der Gehalt an Enol festgestellt werden durch Titration mit Brom in stark gekühlter, verd.-alkoh. Lsg. (K. H. MEYER). Es ergab sich, daß Methylbenzoylacetone in freier Form nur etwa 6% Enol, Äthylbenzoylacetone nur etwa 2–3% Enol enthält, und daß sich der Enolgehalt auch in verd. Lsgg. nur wenig erhöht. Gegenüber dem Benzoylacetone selbst, dessen Enolgehalt in verd.-alkoh. Lsg. etwa 95% beträgt, erweist sich das Gleichgewicht durch Einführung der Alkylgruppe demnach sehr zugunsten der Ketoform verschoben. Die Enolformen lassen sich isolieren, verflüssigen sich jedoch beim Aufbewahren unter Ketisierung. In reinen Lösungsmitteln sehr klein, wird die Umlagerungsgeschwindigkeit durch alkalische Agenzien außerordentlich erhöht.

Methylbenzoylacetone, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CH_3)CO \cdot CH_3$, man löst Benzoylacetone mit 1 Mol. Natriummethylat (oder etwas weniger) in Methylalkohol und kocht mit überschüssigem Jodmethyl bis zum Verschwinden der alkal. Rk.; fast farblose Fl., die auch im Kältegemisch nicht erstarrt (enthält ca. 6% Enol); $FeCl_3$ erzeugt in der alkoh. Lsg. eine blaue Färbung, die sich beim Stehen vertieft. Eine alkoh. Lsg. scheidet auf Zusatz von überschüssiger, wss. Cu-Acetatlg. erst allmählich das Cu-Salz ab. $Cu(C_{11}H_{11}O_2)_2$; graugrünes, mikrokristallinisches Pulver aus Bzl.; F. 230°; swl. in A. und Ä., etwas leichter in Bzl., ll. in Chlf. — *Enolform des Methylbenzoylacetons*, *3-Benzoylbuten-(2)-ol-(2)* oder *2-Methyl-1-phenyl-1-oxobuten-(2)-ol-(3)*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(CH_3) : C(OH)CH_3$; man gießt die Lsg. von Methylbenzoylacetone in etwas mehr als 1 Mol. methylalkoh. Na-Methylat langsam in stark gekühlte, verd. H_2SO_4 ; wird auch erhalten bei Zerlegung des Cu-Salzes durch Schütteln mit HCl und Lg.; Öl, das zu farblosen Krystallen vom F. 45–50° erstarrt. Zeigt momentan intensiv blaue $FeCl_3$ -Rk.; bildet mit Cu-Acetat sofort Cu-Salz; ll. in allen organischen Mitteln, wl. in W.; hinterbleibt beim Verdunsten der Lsg. in Ä. oder Hexan in eisblumenartigen Krystallen; enthält ca. 97% Enol. Die Krystalle zerfließen allmählich im Verlauf einiger Stdn. oder Tage unter Übergang in den Keto-Enolgleichgewichtszustand, wobei die Geschwindigkeit von katalytischen Einflüssen abhängig ist. Gering ist sie bei Ausschluß aller alkal. Agenzien; Spuren derselben, z. B. Piperidin, wirken außerordentlich erhöhend. — *Äthylbenzoylacetone*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(C_2H_5)CO \cdot CH_3$, analog der Methylverb. gewonnen, die Umsetzung erfordert jedoch mehr Zeit; farbloses Öl vom Kp.₂₀ 155–157°; Analogon der Methylverb.; enthält 3% Enol, die 1% ig. Hexanlg. ca. 9%. — $Cu(C_{12}H_{12}O_2)_2$, graugrünes, mikrokristallinisches Pulver aus Bzl.; F. 220°. — *Enolform*, *3-Benzoylpenten-(2)-ol-(2)*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(C_2H_5) : C(OH)CH_3$, farblose Krystalle; F. 32°; gleicht der Enolform des Methylbenzoylacetons. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2685–89. 28/9. [14/8.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.) JOST.

John W. Nowell, *Die Einwirkung von Wärme auf p-Sulfamino-o-toluylsäure*. p-Sulfaminobenzoesäure gibt beim Erhitzen auf 220° neben anderen Prodd. p-Sulfobenzamidin $HO_2SC_6H_4C(NH)NH_2$ oder dessen inneres Salz. Entsprechende Verb. entstehen aus m-Sulfaminobenzoesäure und aus p-Sulfamino-m-toluylsäure (vgl. NAKASEKO, S. 255, ROUILLER, S. 1442 und frühere Unters. über diesen Gegenstand). Da nach der PINNERSchen Methode o-substituierte Amidine nicht erhalten werden können und auch ROUILLER mittels der von ihm aufgefundenen Methode aus o-Nitrobenzoesäure, im Gegensatz zur m- und p-Säure, kein Amidin darstellen vermochte, ergab sich die Frage, ob bei der p-Sulfaminobenzoesäure Substituenten in o-Stellung zur Carboxylgruppe die B. eines Amidins beim Erhitzen zu verhindern vermögen. Es zeigte sich, daß bei der p-Sulfamino-o-toluylsäure

dies tatsächlich der Fall ist. Die einzigen Prodd., die beim Erhitzen auf 220° erhalten wurden, sind saures *p-sulfo-o-toluylsaures Ammonium* u. *Carbamino-o-toluol-p-sulfosäure*.

p-Sulfamino-o-toluylsäure wurde in der folgenden Weise dargestellt: *p-Sulfo-o-toluidin* (NEVILLE, WINTHER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 13. 1940) wurde durch die SANDMEYERSche Rk. in *p-Sulfo-o-tolunitril* übergeführt, das als K-Salz erhalten wurde. Aus diesem und der gleichen Gewichtsmenge PCl_5 wurde das *Sulfochlorid* (rautenförmige Krystalle, aus Lg., F. 52—52,5°, Ausbeute ca. 50%) dargestellt, das mit konz. NH_3 *p-Sulfamino-o-tolunitril* (lange Krystalle, F. 159—160°, Ausbeute ca. 75%) gab. Das Nitril wurde durch 6-stdg. Digerieren mit überschüssiger NaOH zur *p-Sulfamino-o-toluylsäure*, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3(\text{SO}_2\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$, verseift. Seidenglänzende Nadeln (aus W.), F. 211°, 500 g *o-Toluidin* gaben 150° krystallisierte S. K-Salz, $\text{K}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4\text{NS}\cdot\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, farblose, glasartige Krystalle. NH_4 -Salz, $\text{NH}_4\cdot\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_4\text{NS}\cdot\text{H}_2\text{O}$, rhombische Krystalle, F. 169—172°. — Verss., freies Sulfotolunitril aus dem K-Salz durch Ansäuern der wss. Lsg. mit HCl zu erhalten, verliefen negativ. Vf. versuchte deshalb das K-Salz durch Einleiten von trockenem HCl in die absol. alkoh. Lsg. des Salzes zu zerlegen. Beim Eindampfen der alkoh. Lsg. hinterblieb als stark saurer Rückstand *1-Carbamido-2-toluol-4-sulfosäure*. Durch Neutralisation dieses Rückstandes mit NH_3 wurde das NH_4 -Salz, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3(\text{CONH}_2)\text{SO}_3\text{NH}_4$ (lange prismatische Krystalle, F. 276—278°), durch Neutralisation mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ das Ba-Salz, $\text{Ba}\cdot[\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_4\text{NS}]_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, erhalten. Wahrscheinlich wird aus dem Nitril zunächst ein Iminoäther gebildet, der bei der Reaktionstemp. entsprechend der Gleichung:

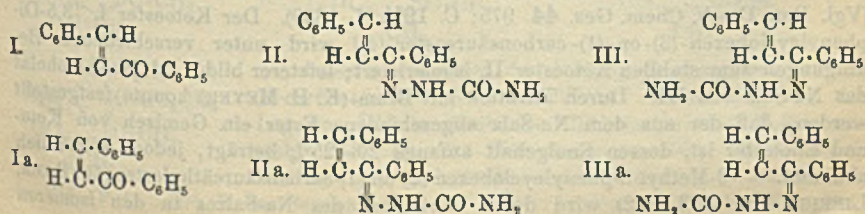


zerfällt (vgl. PINNER „Imidoäther“ S. 5). — Das bei 2-stdg. Erhitzen von *p-Sulfamino-o-toluylsäure* auf 220° neben *Carbaminotoluolsulfosäure* entstehende saure *p-sulfotoluylsaure Ammonium*, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3(\text{CO}_2\text{H})\text{SO}_2\text{ONH}_4$, bildet farblose, gedrungene Prismen, F. 284—284,5°.

o-Nitro-p-sulfaminobenzoesäure versuchte Vf. aus *p-Sulfamino-o-nitrobenzoesäure* darzustellen. Das saure K-Salz wurde in das Dichlorid und dieses durch NH_3 in *1-Carbamino-2-nitro-4-sulfaminobenzol*, $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CONH}_2)\text{SO}_2\text{NH}_2$, übergeführt. Dieses Diamid (feine, seidenglänzende Nadeln, F. 226°) konnte durch die üblichen Methoden nicht verseift werden. (Amer. Chem. Journ. 48. 223—43. Sept. JOHNS HOPKINS Univ.)

ALEXANDER.

Isidor Morris Heilbron und Forsyth James Wilson, *Beiträge zur Kenntnis der Semicarbazone*. Teil I. *Semicarbazone des Phenylstyrylketons*. Das Semicarbazon des Phenylstyrylketons scheint in vier Formen zu existieren, von denen drei isoliert werden konnten; es handelt sich hierbei wahrscheinlich um Stereoisomerie, da Dimorphie und Polymorphie experimentell ausgeschlossen werden konnten. Die Möglichkeit von vier verschiedenen Semicarbazonen ergibt sich daraus, daß von jeder der beiden möglichen Formen des Phenylstyrylketons (I., Ia.) je zwei Semicarbazone (II., IIa.; III., IIIa.) abgeleitet werden können.



Experimentelles. α -Phenylstyrylketonsemicarbazon, $C_{16}H_{16}ON_3$, aus 1 Mol. Phenylstyrylketon und 2,5 Mol. Semicarbazidacetat in wss. A. bei 48-stdg. Stehen, weiße Nadeln aus A., F. 168° (Zers.), ll. in Chlf., h. A., CS_2 , wl. in Bzl., unl. in W., Ä., PAe.; gegen Sonnenlicht beständig; die farblose alkoh. Lsg. wird durch Natriumäthylat gelb, durch Ansäuern wieder entfärbt; die in der gelben Lsg. wahrscheinlich enthaltene δ -Form kann nicht isoliert werden. Aus der Mutterlauge der α -Form scheidet sich nach dem Verdünnen mit W. die β -Form in gelben, stark doppelbrechenden pleochroitischen rhombischen (A. HUTCHINSON) Prismen ab, die bei 170° oder beim Umkrystallisieren in die γ -Form übergehen, farblose, rhombische Nadeln aus A., F. 179–180° (Zers.); letztere wird im Licht wieder in die β -Form zurückverwandelt, was auch bei Einw. von Natriumäthylat auf die alkoh. Lsg. geschieht, doch kann die β -Form hieraus nicht isoliert werden. Eine teilweise gegenseitige Umwandlung der α - und γ -Form ineinander erfolgt unter dem Einfluß der ultravioletten Strahlen einer Quarzquecksilberlampe, wobei gleichzeitig erhebliche Verharzung eintritt.

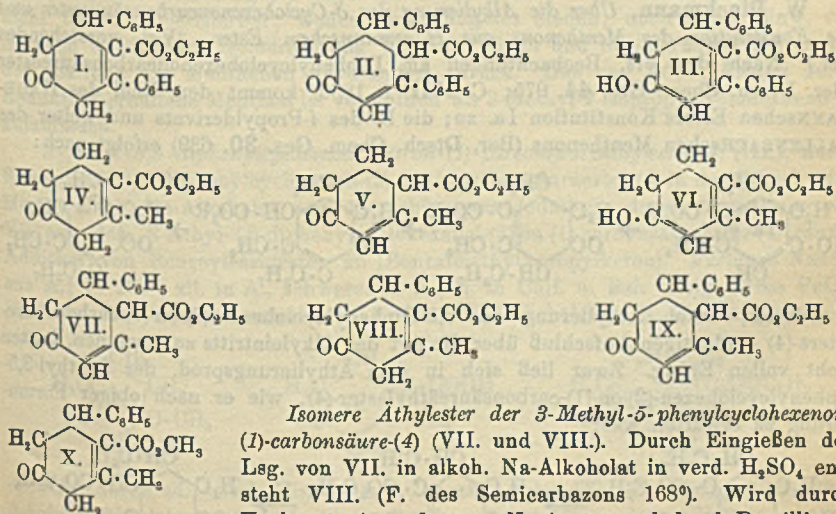
Nimmt man mit FORSTER u. ZIMMERLI (Journ. Chem. Soc. London 97. 2156; C. 1911. I. 145) an, daß in der gefärbten Form die ungesättigten Gruppen möglichst dicht beieinander liegen, dann kann man der β -Form die Formel IIa. geben; IIIa. käme dann der aus der β -Form leicht entstehenden γ -Form zu; III. kann die farblose α -Form und II. die entsprechende δ -Form sein. Im Original findet man die Absorptionsspektren der alkoh. Lsgg. der α - und γ -Form und deren Änderung durch Natriumäthylat. (Journ. Chem. Soc. London 101. 1482–90. Juli. Glasgow. The Royal Technical College. Chem. Department.) FRANZ.

R. J. Anderson, Über die organische Phosphorsäureverbindung der Weizenkleie. (Zugleich III. Mitteilung über Phytin; vgl. S. 504 u. 825.) Durch Digerieren von Weizenkleie mit 0,2%ig. HCl und Ausfällen des sauren Extraktes mit A. erhält man ein weißes, amorphes (von PATTEN und HART, Amer. Chem. Journ. 31. 566; C. 1904. II. 46, irrtümlich als Phytin angesprochenes) Pulver, welches ca. 21% C, 3,5% H, 14% P und wechselnde Mengen N, Ca, Mg, K, Na und Fe enthält, u. welches, in wss. Lsg. mit Ba(OH)₂ gekocht, ein l. u. ein unl. Ba-Salz liefert. Die Unters. des l. Ba-Salzes steht noch aus. Das unl. Ba-Salz war ein weißes, amorphes Pulver von der Zus. Ba₂C₂₅H₅₅O₅₄P₉; die Isolierung der entsprechenden Säure C₂₅H₅₅O₅₄P₉ ist nicht gelungen. Wurde das Ba-Salz mittels H₂SO₄ zers., das resultierende Prod. mit Cu-Acetat gefällt u. die Cu-Verb. mit H₂S zers., so resultierte — offenbar unter Abspaltung einer Pentose, C₅H₁₀O₅ — eine Säure von der Zus. C₂₀H₅₅O₄₉P₉; weißer, aus alkoh. Lsg. durch Ä. fällbarer Nd., ll. in W. und A. — Ba-Salz, Ba₆C₉₀H₂₄₅O₁₉P₉, weißes Pulver. — Brucinsalz, (C₃₃H₇₀O₄N₂)₁₀C₉₀H₅₅O₄₉P₉ + 30H₂O, weiße Nadeln, F. 196–198°, ll. in W., A., unl. in Ä. — Durch Erhitzen des Ba-Salzes mit $\frac{5}{1}$ -n. H₂SO₄ im Rohr auf 160° wurde Inosit erhalten. (Journ. of Biol. Chem. 12. 447–64. Sept. Geneva, New York. Agricultural Experiment Station.) HENLE.

W. Dieckmann, Zur Kenntnis des Hagemannschen Esters und seiner Analogen. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 975; C. 1911. I. 1830.) Der Ketoester I. [3,5-Diphenylcyclohexen-(3)-on-(1)-carbonsäureester-(4)] wird unter verschiedenen Bedingungen zum stabilen Ketoester II. isomerisiert; letzterer bildet mit Na-Alkoholat das Na-Salz von III. Durch Titration mit Brom (K. H. MEYER) konnte festgestellt werden, daß der aus dem Na-Salz abgeschiedene Ester ein Gemisch von Keto- und Enolester ist, dessen Enolgehalt anfangs 20–25% beträgt, jedoch allmählich abnimmt. — 3-Methyl-5-phenylcyclohexen-(2)-on-(1)-carbonsäureäthylester-(4) (RABE, LIEBIGS Ann. 342. 352) wird durch Zerlegung des Na-Salzes in den isomeren

3-Methyl-5-phenylcyclohexen-(3)-on-(1)-carbonsäureester-(4) übergeführt, der sich in den stabilen Ester zurückverwandeln läßt. — Klarer noch tritt die Analogie mit dem Diphenylcyclohexenoncarbonsäureester hervor bei dem Methyl ester der 3-Methyl-5-phenylcyclohexen-(2)-on-(1)-carbonsäure-(4), da hier die isomeren Ketoformen beide in kristallisierter Form erhalten werden konnten. — Beim HAGEMANNschen Ester, dem 3-Methylcyclohexenon-(1)-carbonsäureester-(4), zeigt sich die erwartete Analogie nicht so deutlich. Der nach HAGEMANN-CALLENBACH oder RABE und RAHM gewonnene Ester gibt nur ganz schwache FeCl_3 -Rk. u. nimmt nur Spuren Br auf, enthält also höchstens Spuren Enolester. Das Alkalisalz liefert einen enolhaltigen Ester, dessen Enolgehalt allmählich abnimmt und bei der Dest. auf Spuren zurückgeht. Der so resultierende Ester (CALLENBACHS acider Ester) ist, wie der ursprüngliche Ester, als Ketoester mit höchstens ganz geringem Enolgehalt aufzufassen. Beide Ester geben das gleiche Semicarbazon und bei der Oxydation mit KMnO_4 ein Prod., aus dem durch Ketonspaltung γ -Acetobuttersäure erhalten werden konnte.

Ein Unterschied zwischen beiden Estern zeigt sich nur darin, daß der acide Ester in Alkali etwas leichter l. ist als der ursprüngliche. Demnach scheint durch Ketisierung des aus dem Na-Salz in Freiheit gesetzten Enolesters primär der Ketoester IV. zu entstehen, der zu Ketoester V. isomerisiert wird. Der durch Dest. erhaltene acide Ester CALLENBACHS dürfte nicht reiner Ester IV., sondern ein Gemisch von IV. und V. sein, während das Estergemisch und ebenso der neutrale Ester CALLENBACHS vermutlich als Ketoester V. oder als ein im Gleichgewicht befindliches Gemisch von V. u. IV. aufzufassen ist, in welchem V. weitaus überwiegt. Für den Enolester ergibt sich die Konstitution VI. — Der Lsg. in Ä.-PAe. wird der HAGEMANNsche Ester durch Alkali bei sonst gleichbleibenden Mengen und Konzentrationsverhältnissen um so vollständiger entzogen, je größer die angewandte Menge Ä.-PAe. ist. Das Verteilungsverhältnis zwischen Alkali und PAe. wird nur graduell verändert, wenn der Ester zunächst in Alkali gelöst und dann ausgeschüttelt wird anstatt umgekehrt. Das Verhalten des Esters gegen Alkali ist wesentlich bedingt durch die hydrolytische Spaltung seiner Alkalisalze in W., die um so weiter geht, je mehr der Ester dem Gleichgewicht durch in-differente Lösungsmittel entzogen wird.

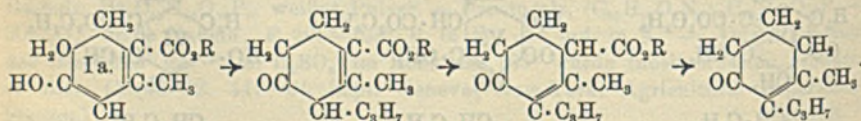


Isomere Äthylester der 3-Methyl-5-phenylcyclohexenon-(1)-carbonsäure-(4) (VII. und VIII.). Durch Eingießen der Lsg. von VII. in alkoh. Na-Alkoholat in verd. H_2SO_4 entsteht VIII. (F. des Semicarbazons 168°). Wird durch Kochen in A. und etwas Na-Acetat und durch Destillieren in VII. (F. 50—55°; F. des Semicarbazons 158—160°) zurückverwandelt. Kupplung

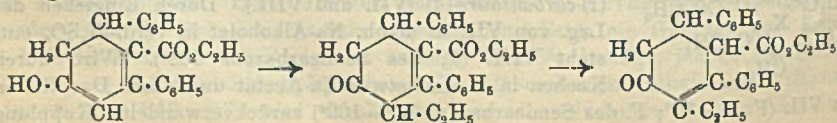
mit Diazobenzol führt zum *2-Phenylhydrazon des 3-Methyl-5-phenylcyclohexen-(3)-dion-(1,2)-carbonsäureäthylesters (4)*, $C_{21}H_{22}O_3N_2$; gelbe Krystalle aus A., F. 98—99°. — *3-Methyl-5-phenylcyclohexen-(2)-on-(1)-carbonsäuremethylester-(4)* (IX.), durch Kochen von Benzal-bis-acetessigsäuremethyl- oder Äthylester mit 1 Mol. Na-Methylat in Methylalkohol oder aus dem Äthylester durch Kochen mit Na-Methylat; prismatische Nadeln aus Methylalkohol; F. 89—90°; Kp.₃₀ 220—225°; kaum l. in W., wl. in Lg., sonst meist ll. Enthält in alkoh. Lsg. kein Enol. — *Semicarbazon*, $C_{16}H_{19}O_3N_3$, glänzende Blättchen aus 50%_{ig}. A.; F. 183°. — Der Ester löst sich in methylalkoholischem Na-Methylat als Na-Salz mit intensiv gelber Farbe; beim Eingießen dieser Lsg. in verd. H_2SO_4 erhält man den isomeren Ketoester, den *3-Methyl-5-phenylcyclohexen-(3)-on-(1)-carbonsäuremethylester-(4)* (X.); Krystalle aus 60%_{ig}. Methylalkohol; F. 60°; beträchtlich leichter l. als das Isomere, in Alkali etwas reichlicher l. — *Semicarbazon*, undeutliche Krystalle aus 50%_{ig}. A.; F. 210°. Der Ester hat den gleichen Kp. wie der vorige (Kp.₂₀ 220—225°); er ist der labilere; bei der Dest. liefert er einen Ester, der beim Umkrystallisieren aus Methylalkohol vorwiegend IX. darstellt; F. 89°. Die gleiche Isomerisierung ist nachweisbar nach längerem Kochen in A.; beschleunigt wird sie durch alkal. Agenzien. Piperidin oder Na-Alkoholat bewirken in A. Umsatz innerhalb einiger Stunden; auch K-Acetat ist wirksam. — Beim Eingießen der alkoh. Lsg. des Na-Salzes in essigsäure Diazobenzollsg. erhält man das *2-Phenylhydrazon des 3-Methyl-5-phenylcyclohexen-(3)-dion-(1,2)-carbonsäureäthylesters-(4)*, $C_{21}H_{22}O_3N_2$; gelbe Krystalle aus A.; F. 102°. — Schließlich bringt Vf. experimentelle Angaben über den HAGEMANNschen Ester. Isomere Semicarbazone waren nicht zu gewinnen; stets ergab sich das Semicarbazon vom F. 169°. — Die Kupplung des HAGEMANNschen Esters mit Diazobenzol vollzieht sich glatt beim Eingießen einer alkal. Lsg. des Esters in eine mit überschüssiger Essigsäure versetzte Lsg. von Diazobenzolacetat u. führt zum *2-Phenylhydrazon des 3-Methylcyclohexen-(3)-dion-(1,2)-carbonsäureäthylesters-(4)*, $C_{16}H_{19}O_3N_2$; gelbe bis rotgelbe Tafeln aus A.; F. 83—84°; kaum l. in W.; zl. in A.; ll. in Ä., Bzl., Chlf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2689—97. 28/9. [14/8.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.)

JOST.

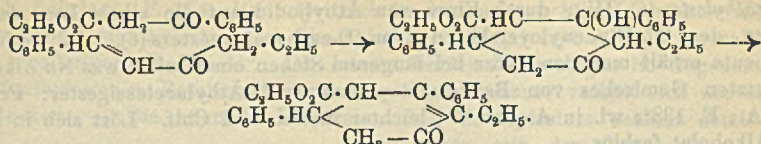
W. Dieckmann, *Über die Alkylierung der δ -Cyclohexenoncarbonsäureester und die Konstitution des Menthenons aus Hagemannischem Ester*. (Vgl. vorstehendes Ref.) Nach des Vfs. Beobachtungen am Diphenylcyclohexenoncarbonsäureester (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 975; C. 1911. I. 1830) kommt dem Enol des HAGEMANNschen Esters Konstitution Ia. zu; die B. des *i*-Propylderivats und weiter des CALLENBACHschen Menthenons (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 639) erfolgt nach:



Verss., durch Äthylierung des 3,5-Diphenylcyclohexen-(2)-on-(1)-carbonsäureesters-(4) eindeutigen Aufschluß über die Art des Alkyleintritts zu gewinnen, hatten nicht vollen Erfolg. Zwar ließ sich in dem Äthylierungsprod. der 2-Äthyl-3,5-diphenylcyclohexen-(2)-on-(1)-carbonsäureäthylester-(4), wie er nach obiger Formulierung zu erwarten war:

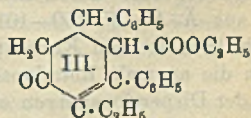
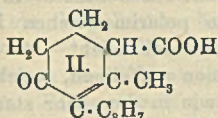
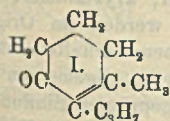


leicht nachweisen durch Identifizierung mit der Substanz gleicher Konstitution, wie sie durch Kondensation von Benzoylessigester mit [Benzalmethyl]-propylketon und nachfolgende Abspaltung von W. entsteht:



Ein sicherer Rückschluß auf den Reaktionsverlauf bei der *i*-Propylierung des HAGEMANNschen Esters u. auf die Konstitution des CALLENBACHschen Menthenons ist jedoch nicht möglich, da die Äthylierung nicht einheitlich verläuft und das Rk.-Prod. nur in einer Ausbeute von etwa 40% liefert. Man mußte deshalb auf die *i*-Propylierung des HAGEMANNschen Esters selbst zurückgreifen. Durch KMnO_4 liefert das nach CALLENBACH gewonnene Menthenon *p*-Acetobuttersäure und *i*-Buttersäure und erweist sich dadurch als 3-Methyl-2-isopropylcyclohexen-(2)-on-(1) (I); die entsprechende Carbonsäure ist nach II. konstituiert. Die Annahme von MERLING u. WELDE (LIEBIGS Ann. 366. 149; C. 1909. II. 607), daß die *i*-Propylgruppe in der S. an O gebunden sei, erwies sich als unhaltbar durch den Nachweis, daß das gleiche Menthenon aus der Carbonsäure auch beim Kochen mit verd. Essigsäure entsteht, also unter Bedingungen, unter denen eine Wanderung der *i*-Propylgruppe ausgeschlossen ist. — Bezüglich der Derivate des 3-Methyl-2-isopropylcyclohexen-(2)-ons-(1) ergaben sich gegenüber den Literaturangaben einige Differenzen. CALLENBACH beschreibt ein Oxim vom F. 104°, das seiner alkal. Lsg. durch Ä. nicht entzogen wird. KÖTZ, ANGER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 466; C. 1911. I. 882) geben den F. zu 90–91° an u. beschreiben ein Chlorhydrat vom F. 135°, das aus W. umkrystallisiert werden kann. Demgegenüber fand Vf. daß das Oxim (F. 104°) seiner alkal. Lsg. durch Ä. entzogen wird; das Chlorhydrat vom F. 135° wird durch W. hydrolytisch gespalten. Während KÖTZ, Anger ein Semicarbazon (F. 152°) beschreiben, das sich in ein Isomeres vom F. 138° umlagert, erhielt Vf. ein beständiges Semicarbazon vom F. 167–168°. Das Menthenon ist nicht leicht isomerisierbar; weder durch längeres Sieden, noch durch Einw. von Alkalien u. SS. wird Isomerisierung bewirkt. Oxim und Semicarbazon liefern bei der Spaltung das Menthenon unverändert zurück. Das von KÖTZ, ANGER durch Reduktion erhaltene Menthenon ist vermutlich als 3-Methyl-2-isopropylcyclohexanon-(1) aufzufassen.

2-Äthyl-3,5-diphenylcyclohexen-(2)-on-(1)-carbonsäureäthylester-(4) (III), durch Kochen von 3,5-Diphenylcyclohexen-(2)-on-(1)-carbonsäureester-(4) in der berechneten Menge alkoh. Na-Alkoholat mit überschüssigem Jodäthyl; durch Abspaltung von W. aus dem 2-Äthyl-3,5-diphenylcyclohexanol-(3)-on-(1)-carbonsäureester-(4) (durch Addition von Benzoylessigester an [Benzalmethyl]-propylketon). Farblose Nadeln aus A.; F. 102°; zll. in A., schwerer in Ä.; ll. in Chlf. u. Bzl. Zeigt keine FeCl_3 -Rk.; löst sich nur spurenweise in NaOH. Na-Alkoholat in A. löst intensiv gelb.



— Wird durch sd., verd. Mineralsäure langsam unter CO_2 -Abspaltung in 2-Äthyl-3,5-diphenylcyclohexen-(2)-on(1), $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}$, übergeführt; feine, lange Nadeln, aus Ä.; F. 102–103°; sll. in Bzl. und Chlf. Bildet ein Semicarbazon vom F. 205°. —

2-Äthyl-3,5-diphenylcyclohexanol-(3)-on-(1)-carbonsäureäthylester-(4), $C_{23}H_{26}O_4$; Nadeln aus A.; F. 150—160°; zwl. in A.; ll. in Bzl. und Chlf. Gibt bei 12-stdg. Stehen in konz. H_2SO_4 den Ester III. — 6-Äthyl-3,5-diphenylcyclohexen-(2)-on-(1)-carbonsäureäthylester-(6) (IV.); durch Einw. von Äthyljodid auf die alkoh. Lsg. des Na-Salzes des 3,5-Diphenylcyclohexen-(2)-on-(1)-carbonsäureesters-(6). In geringerer Ausbeute erhält man den Ester bei längerem Stehen eines mit etwas Na-Alkoholat versetzten Gemisches von Benzalacetophenon und Äthylacetessigester; Prismen aus A.; F. 138°; wl. in A. und Ä., leichter in Bzl. und Chlf. Löst sich in alkoh. Na-Alkoholat farblos.

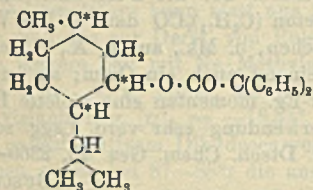
Durch Kochen mit verd. H_2SO_4 in Eg.-Lsg. wird der Ester kaum angegriffen. Dagegen erhält man durch Kochen mit konz. HCl oder besser HBr in Eg.-Lsg. unter CO_2 -Abspaltung das 6-Äthyl-3,5-diphenylcyclohexen-(2)-on-(1); feine Nadeln aus A.; F. 83°. Bildet ein Semicarbazon vom F. 208—209°. — Bei der Propylierung liefert der HAGEMANNSche Ester ein farbloses Öl vom Kp_{12} 152—155°, das von 50%ig. KOH unter B. eines gelben K-Salzes gelöst wird. Die Verseifung durch sd. methylalkoh. KOH oder besser durch mehrtägiges Stehen, mit Alkali in konz., wss.-alkoh. Lsg. führt in einer Ausbeute von nur ca. 50% der Theorie zur Methyl-*i*-propylcyclohexenoncarbonsäure; große, farblose, glänzende Prismen aus Bzl.; F. 119—120° unter CO_2 -Abspaltung; wl. in W. (ca. 1:500 bei 20°). Ag-Salz, $Ag \cdot C_{11}H_{15}O_3$. — Semicarbazon, F. 160—163° unter CO_2 -Abspaltung. — Bei der trocknen Dest. spaltet die Carbonsäure CO_2 ab u. liefert in quantitativer Ausbeute 3-Methyl-2-isopropylcyclohexen-(2)-on-(1), $C_{10}H_{16}O$; Kp_{710} 211—212° (Kp_{760} 217—219°). Addiert in Eg. HBr; liefert mit Br ein Bromid. Verbindet sich mit Na-Disulfit nur langsam zu einer zll. Verb., aus der das Keton durch sd. Sodalsg. wieder abgeschieden wird. — Die Oxydation mit $KMnO_4$ führt zu *i*-Buttersäure und *p*-Acetobuttersäure. Das lufttrockene Semicarbazon der letzteren $C_7H_{13}O_3N_3$ (lange Nadeln, F. 170°) enthält 1 Mol. H_2O , das schon im Vakuum über H_2SO_4 abgegeben wird. — Oxim des 3-Methyl-2-isopropylcyclohexen-(2)-ons-(1), $C_{10}H_{17}ON$; Krystalle (gemessen von STEINMETZ) aus Lg. oder PAe.; F. 104°; ll. in allen organischen Mitteln, etwas schwerer in Lg., wl. in W.; ziemlich flüchtig mit Wasserdämpfen. Bildet beim Kochen mit verd. H_2SO_4 langsam das Keton zurück. — Semicarbazon, $C_{11}H_{19}ON_3$, Nadeln oder Blättchen aus A.; F. 167—168° (s. o.); zl. in Ä.; wird durch sd., verd. H_2SO_4 leicht gespalten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2697—2707. 28/9. [14/8.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.)

JOST.

L. Tschugajew und G. Glinin, Über das optische Drehungsvermögen einiger aktiver Triphenylessigester. Sämtliche von inaktiven, farblosen SS. sich ableitenden Mentholester zeigen starke Linksdrehung und n. Rotationsdispersion. Auffallend verhält sich dagegen der Triphenylessigsäurementhylester, $(C_6H_5)_3C \cdot COOC_{10}H_{16}$. Als Ausgangsmaterial für die Darst. diente Triphenylessigsäure (über das NH_4 -Salz gereinigt), die mittels PCl_5 in das Säurechlorid übergeführt wurde (große Krystalle). Aus diesem gewinnt man den Triphenylessigsäurementhylester durch Erhitzen mit der theoretischen Menge Menthol auf 125—130° bis zum Aufhören der HCl-Entw., oder durch Erhitzen mit Na-Mentholat in Toluol; krystallisiert sehr gut aus Ä.-A.; F. 100—101°. Die polarimetrischen Daten werden im Original durch Tabellen und Kurventafel veranschaulicht. Im optischen Verhalten ist vor allem die anomale Rotationsdispersion auffallend, welche sich im allgemeinen Verlauf der Dispersionskurven ebenso wie in dem sehr stark ausgeprägten Einfluß der Natur des Lösungsmittels auf die Drehungswerte kundgibt. Es liegt die Vermutung nahe, daß die Ursache dieser Anomalie das Vorhandensein einer selektiven Absorption im ultravioletten Spektralgebiete ist (COTTONsches Phänomen).

Mit anderen optisch-aktiven Alkoholen, l-Borneol, Fenchylalkohol und sek.

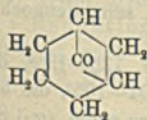
Butylalkohol, wurden analoge Verss. angestellt. Die betreffenden Triphenylester erhält man durch Einw. von Triphenylacetylchlorid auf die Alkoholate der betreffenden Alkohole. *l-Bornylester*, $(C_6H_5)_3C \cdot COOC_{10}H_{17}$, farblose, schön krystallisierende Substanz; F. 104—105°; löst sich in den meisten Mitteln leichter als der entsprechende Menthylester. — *Fenchylester*, $(C_6H_5)_3C \cdot COOC_{10}H_{17}$; krystallisiert etwas schwieriger; F. 80—81°. Die letzten beiden Ester zeigen im Gegensatz zu dem Menthylester n. Rotationsdispersion, und ganz ebenso verhält sich der aktive Amylester. — Die anomale Dispersion des Menthylesters scheint somit nur sekundär mit der Ggw. eines ultra-



violetten Absorptionsbandes in Zusammenhang zu stehen. Es ist denkbar, daß hierdurch die den 3 as. C-Atomen (Formel nebenstehend) entsprechenden Partialdrehungen, ebenso wie die Dispersionskoeffizienten in ungleicher Weise beeinflußt werden. Wenn sich die 3 Partialdrehungen für jeden Lichtstrahl sum-

mieren, so kann eventuell eine sekundäre Unregelmäßigkeit in der typischen COTTONSchen Dispersionskurve zutage treten, eine Möglichkeit, die bei Verbb. mit nur einem as. C-Atom natürlich ausgeschlossen ist. Aber auch bei Verbb. mit mehreren as. C-Atomen tritt eine derartige Anomalie nur ganz ausnahmsweise auf. — Das Auftreten der anomalen Rotationsdispersion ist beim Menthyltriphenylacetat mit einem starken Rückgang der Drehungswerte, bezw. sogar mit einem Wechsel der Rotationsrichtung (in CS_2) verbunden. Nach RUPE bewirkt eine Häufung von stark negativen Resten im Mol. einen Rückgang der Drehung. Vielleicht sind die Beobachtungen von RUPE auf ähnliche Ursachen zurückzuführen, wie sie für Menthyltriphenylacetat angenommen wurden. Ist dies der Fall, so würde hierbei nicht die negative, sondern die ungesättigte, bezw. aromatische Natur der Radikale in erster Linie maßgebend sein. Andererseits kann man keinen regelmäßigen Rückgang des Drehungsvermögens durch die Häufung von Phenylresten etc. und überhaupt keine einfachen Verhältnisse erwarten; falls man durch optische Superposition mehrerer Partialdrehungen entstehende Rotationen für einen einzigen Lichtstrahl untereinander vergleicht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2759 bis 2764. 28/9. [9/8.] St. Petersburg. Chem. Lab. d. Univ.) JOST.

O. Stark, Zur Synthese metabicyclischer Systeme. Synthese eines entmethylierten Pinons. Vorliegende Arbeit ging von dem Gedanken aus, daß die Dest. der Ca-Salze zweibasischer SS. die Synthese von Ringketonen mit selbst hoher Spannung im Ring ermöglicht und so event. auch die Angliederung eines Ringes an den Benzolring in m- oder p-Stellung. — Da Verss. mit den terephthal- u. isophthalsäuren Ca-Salzen wenig aussichtsreich erschienen, solche mit partiell hydrierten aber eventuelle Komplikationen nicht ausschlossen, ging Vf. in vorliegender Arbeit von dem Ca-Salz der cis-Hexahydroisophthalsäure aus und erhielt dabei einen Körper, den er als ein bicyclisches Keton nebenstehender Formel anspricht. — Die Hauptschwierigkeit der Ausführung lag in



der Beschaffung größerer Mengen Hexahydroisophthalsäure.

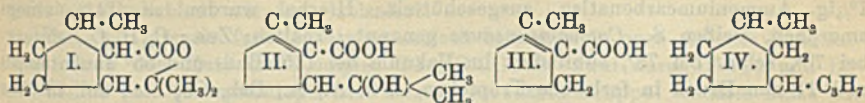
Hexahydroisophthalsäure. B. aus α -Isophthalsäure durch Reduktion nach V. BAEYER und VILLIGER (LIEBIGS Ann. 276. 257; C. 93. II. 682) mit Natriumamalgam bis zur Tetrahydrosäure und Weiterreduktion der in W. verhältnismäßig ll. Tetrahydrosäure nach SKITA mit elementarem H bei Ggw. von Pt unter Druck. Zur Verarbeitung auf die *cis-Säure* wurde die S. nach V. BAEYER mit Acetylchlorid

anhydriert u. das cis-Anhydrid über die S. in das Ca-Salz verwandelt. — Bei der Dest. dieses Ca-Salzes im Verbrennungsrohr unter gleichzeitigem Überleiten von CO_2 resultierte die Verbindung $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}$ (Formel s. o.); Kp_{18} 60—70°; Kp_{75} 157 bis 158° unter nur geringer Zers.; ist frisch destilliert, fast farblos, färbt sich an der Luft und am Licht rasch gelb; riecht sehr stark, etwas campherartig, auch noch bei 0°; wl. oder unl. in W., flüchtig mit Wasserdampf, mischbar mit Ä., A., Eg., Chlf.; D_{20}^{20} 0,9322; n_D^{20} 1,4731; die Molekularrefraktion (gef. 33,11, ber. 30,20) zeigt eine starke Exaltation, die wohl auf das Vorhandensein eines bicyclischen Systems zurückzuführen sein dürfte. Ein außerdem bei der Dest. entstehender Körper (Kp_{18} 160—170°) stellt vielleicht ein Keton $(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{CO}$ dar. — Die Verb. $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}$ gibt ein Semicarbazon, $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{ON}_3$, Blättchen, u. Mk., aus h. A., F. scharf 179—180°, und ein Nitrophenylhydrazon, anscheinend auch ein Oxim; sie ist unbeständig gegen alkal. Permanganat, gibt mit Br-Eg. momentan eine violette Lsg.; in Chlf. oder CCl_4 -Lsg. wirkt Br auch bei Verwendung sehr verd. Lsgg. sofort substitutiv unter heftiger HBr-Entw. ein. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2369—74. 28/9. Kiel. Chem. Inst. d. Univ.) BUSCH.

O. Wallach, *Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle*. 111. Abhandlung. I. Über Carvenolid und Pulegenolid. Die Beziehungen zwischen Dihydrocarvenolid und Dihydropulegenolid (LIEBIGS Ann. 381. 69; C. 1911. II. 1796) haben sich inzwischen aufklären lassen, und zwar durch Unters. auch der optisch-aktiven Modifikation des Carvenolids. Das aus d-Carvon gewonnene linksdrehende, also D,l-Carvenolid, F. 42°, wird in methylalkoh. Lsg. nach dem PAALSchen Verf. sehr schnell zum D,l-Dihydrocarvenolid, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$, reduziert, das, mit Wasserdampf übergetrieben u. aus Methylalkohol umkrystallisiert, F. 50—51° u. $[\alpha]_D = -57,57^\circ$ (in Methylalkohol; $p = 21,80\%$, $t = 18^\circ$) hat. Diese Verb. ist nun mit dem bereits beschriebenen Dihydropulegenolid, für das $[\alpha]_D = -56,85^\circ$ (in Methylalkohol; $p = 22,366\%$, $t = 19^\circ$) gefunden wurde, vollständig identisch; auch die aus beiden Lactonen darstellbaren Oxy Säuren $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3$ haben sich als identisch erwiesen. Für Dihydrocarvenolid, bezw. Dihydropulegenolid, die entgegen einer früher gemachten Annahme bei der Reduktion der ungesättigten Verbb. ausschließlich entstehen, ist also Formel I. anzunehmen, die nicht hydrierten Verbb. unterscheiden sich demnach nur durch die Lage der Äthylenbindung im Molekül; Carvenolid ist analog dem Pulegenolid eine pentacyclische Verb., beim Übergang von Carvontribromid in Carvenolid tritt also tatsächlich Ringverschiebung ein. Bemerkenswert ist, daß das bisher als inaktiv angesehene Pulegenolid tatsächlich sehr schwach optisch aktiv ist u. bei der Hydrierung ein erhebliches Ansteigen der optischen Aktivität zeigt, während bei der Umwandlung des Carvenolids in eine gesättigte Verb. das Drehungsvermögen beträchtlich abnimmt. Unaufgeklärt bleiben noch die Beziehungen, die zwischen Dihydropulegenolid, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$, u. dem bei der Hydratation der Pulegensäure entstehenden Lacton, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3$, F. etwa 30°, bestehen; letzteres, das optisch inaktiv ist, sollte mit i-Dihydrocarvenolid identisch sein, dennoch verhalten sich beide Verbb. beim Erhitzen mit KOH verschieden.

Beim Überführen des i-Carvenolids in i-Carvenolsäure, F. 135—136°, durch Kochen mit Alkali entsteht eine isomere Säure $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3$, F. 104—105°, die bisher nicht beobachtet worden ist und zum Unterschied von der höher schm. (α -) Säure β -i-Carvenolsäure genannt werden soll; sie ist löslicher und aus den Mutterlaugen der α -Säure zu erhalten. Die bei vorsichtigem Schmelzen der Carvenolsäure mit KOH entstehende, mit Wasserdampf flüchtige Säure $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_3$, Krystalle (aus verd. Methylalkohol), F. 130°, ist wahrscheinlich eine Methylpentencarbonsäure (III.), die sich aus Carvenolsäure (II.) leicht durch Abspaltung von Aceton bilden kann, wobei dahingestellt bleibt, ob sich die Äthylenbindung in der Carvenolsäure bereits

in 1,2-Stellung befindet, oder ob sie erst bei der Kalischmelze in die dem Carboxyl benachbarte Stellung verschoben wird. Bei langsamer trockner Dest. der Carvenolsäure entsteht unter Abspaltung von 1 Mol. H_2O eine ungesättigte Säure $C_{10}H_{16}O_2$, F. 89°, u. daneben unter gleichzeitiger CO_2 -Abspaltung ein KW-stoff, Kp. 142—147°.



Pulegenolsäure kann statt aus fertigem Pulegenolid bequemer erhalten werden, wenn man das zur Darst. von Pulegenolid dienende gebromte Lacton der Pulegensäure längere Zeit mit Na-Methylat kocht u. dann unter guter Kühlung ansäuert; die S. schm. etwas höher, als früher angegeben, bei 99—100° und hat in 21% ig. methylalkoh. Lsg. $[\alpha]_D = -18,44^\circ$. *Dihydrocarvenolsäure*, $C_{10}H_{16}O_2$, aus inaktivem oder optisch aktivem Dihydrocarvenolid durch mehrtägiges Verseifen mit KOH gewonnen, schm. bei 87—88°; die aus D,l-Dihydrocarvenolid gewonnene S. ist ebenso wie diejenige aus reduziertem Pulegenolid schwach rechtsdrehend, $[\alpha]_D = +9,43^\circ$ (in Ä.; $p = 12,298\%$, $t = 17^\circ$). Wird Dihydrocarvenolsäure langsam trocken dest., so erhält man eine wohl in Beziehung zur Pulegensäure stehende (oder damit identische?) flüssige S. $C_{10}H_{16}O_2$ und einen KW-stoff C_9H_{16} ; dieser, aus inaktiver S. gewonnen, hat Kp. 135°. Nitroschlorid, Nadeln (aus Lg.), F. 104—105°; Nitropiperidid, F. 110—111°.

Eine S. von gleicher Zus. wie die Pulegensäure, die aber mit dieser nicht identisch zu sein scheint, entsteht auch beim Verschmelzen von d-Dihydrocarvenolsäure mit 3 Tln. KOH bei etwa 130°; ihr Amid, F. 115°, ist linksdrehend, während Pulegensäureamid rechtsdrehend ist, $[\alpha]_D = +29,05^\circ$ (in Methylalkohol; $p = 21,26\%$). Auch liefert die S. nicht das aus der Pulegensäure bei der Oxydation mit $KMnO_4$ leicht entstehende Oxy lacton $C_{10}H_{16}O_3$, F. 129—130°, das linksdrehend ist, $[\alpha]_D = -10,27^\circ$ (in Methylalkohol; $p = 17,45\%$, $t = 20^\circ$). *Pulegensäureamid*, $[\alpha]_D = +29,05^\circ$, läßt sich, wie schon angegeben (LIEBIGS Ann. 381. 74; C. 1911. II. 1797), in methylalkoh. Lsg. in Ggw. von kolloidalem Palladium zu dem nur noch schwach rechtsdrehenden *Dihydropulegensäureamid*, F. 150°, $[\alpha]_D = +4,847^\circ$ (in Methylalkohol; $p = 16,78\%$, $t = 20^\circ$) reduzieren, das beim Erwärmen mit konz. HCl auf 145—150° im geschlossenen Rohr flüssige *Dihydropulegensäure* liefert.

Pulegen läßt sich, wie unter Mitarbeit von Erwin Meyer festgestellt wurde, nach dem PAALSchen Verf. nicht ausreichend reduzieren, wohl aber nach dem Verf. von SKITA unter Verwendung von Palladiumchlorür bei Ggw. von Gummi arabicum. Das durch Schütteln mit $KMnO_4$ -Lsg. gereinigte *Dihydropulegen* (IV.) (*Methyl-1-isopropyl-3-cyclopentan*) hatte Kp. 142—144°, D.²² 0,7730, $n_D^{23} = 1,4236$.

II. Über Askaridol. Vgl. das Referat nach Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen, S. 921.

III. Über die Konstitution des sogen. Isocamphers $C_{10}H_{16}O$ und seines Reduktionsprod. $C_{10}H_{18}O$, mitbearbeitet von Hans Schlubach. Vgl. das Referat nach Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen, S. 923. (LIEBIGS Ann. 392. 49—75. 21/9. [1/7.] Göttingen. Chem. Inst. d. Univ.) HELLE.

A. Wichmann, *Über den Harzbalsam von Pinus cambodgiana*. Der aus Französisch-Hinterindien stammende Harzbalsam war eine gelblichgrauweiße, undurchsichtige M. von der Konsistenz eines dickflüssigen Honigs, von angenehmem aromatischem, terpeninartigem Geruch und etwas bitterem Geschmack, l. in A., Ä., Aceton, CS_2 , Chlf., Bzl., trübe l. in Holzgeist, PAe. und Bzn., unl. in W., SZ. direkt 145,315, indirekt 148,12, VZ. 0. Das in einer Ausbeute von ca. 20% vor-

handene, mit Wasserdämpfen flüchtige, äth. Öl war eine hellgelbe Fl. von angenehm aromatischem, terpenartigem Geruch und etwas brennendem Geschmack, l. in Ä., A., PAe. etc., D. 0,892, $n_D^{21} = 1,48455$, nimmt an der Luft saure Rk. an und verharzt dabei. Das vom äth. Öl befreite Harz wurde in Ä. gel. und die Lsg. mit 1%ig. Ammoniumcarbonatlsg. ausgeschüttelt. Hierbei wurden ca. 14% einer amorphen, weißen S., *Cambopinensäure* genannt, erhalten; Zus.: $C_{11}H_{18}O_2$, sintert bei 70°, schm. bei 78°, sublimiert im Vakuum bei 135° Bad- und 55° Innentemp. und 11 mm Druck in farblosen Tröpfchen, l. in A., Ä., Bzl., CS_2 , etc., unl. in W. und PAe., bildet ein in A. l. Bleisalz. Die von der *Cambopinensäure* befreite äth. Harzlg. gab an 1%ig. Sodalslg. ca. 58% einer gleichfalls amorphen, weißen S., der *Cambopinonsäure*, $C_{16}H_{24}O_2$, ab, die bei 65° sinterte, bei 71° schmolz, auch in PAe. l. war und erst mit konz., alkoh. Bleiacetatlsg. eine geringe Fällung gab. Nach Entfernung dieser beiden Harzsäuren blieben 4% *Camboresen*, eine hellgelbe, zähflüssige M., zurück. (Arch. der Pharm. 250. 472—77. 7/9. Zürich. Pharm. Abt. d. Techn. Hochschule.)

DÜSTERBEHN.

A. Hantzsch, *Über die Keto-Enol-Isomerie der Indandion- und Oxindonderivate.*

Die an sich farblosen oder gelblichen Diketone vom Typus des *Indandions* (I.) und die verwandten Polyketone, namentlich *Bisindandion* (II.) bilden intensiv farbige Salze, und dies Auftreten von Körperfarben ist das sichtbare Zeichen tief eingreifender optischer und chemischer Veränderungen. Letztere sind strukturell natürlich als Enolisierungen, d. h. z. B. als Umwandlungen von Indandionen in Oxindonsalze, aufzufassen, doch sind die einfachen Enolformeln (z. B. III. für I.) mit Hilfe von Nebenvalenzen noch in „konjugierte“ Enolformeln (IV.) zu verwandeln, welche ausdrücken sollen, daß sich das noch vorhandene Carbonylsauerstoffatom an der Salzbildung beteiligt und mit dem Metall, bezw. dem Enolwasserstoff durch Nebenvalenz in Verbindung tritt. Die Enolisierung der Diketone bei der B. farbiger Salze wird bewiesen durch die bisweilen nachgewiesene Existenz dunkel-farbiger freier Enole neben den stabilen farblosen oder gelblichen Ketonen und durch die bisweilen nachgewiesene Existenz farbiger Sauerstoffester neben den farblosen ketoiden Alkylindandionen. Hierzu kommen folgende optische Beweise. Die genannten freien Enole, Enolsalze u. Enoläther absorbieren sehr stark selektiv u. sind einander optisch äußerst ähnlich oder sogar optisch identisch. Die strukturell unveränderlichen disubstituierten Indandione mit der Gruppe $CO-CR_1R_2-CO$ sind farblos, zeigen allgemeine oder kontinuierliche Absorption, die durch die Art der Lösungsmittel oder der Substituenten nur wenig, bezw. nur graduell verändert wird. Dagegen absorbieren die in den Salzen fixierten intensiv farbigen Derivate der monosubstituierten Indandione $CO-CHR-CO$ nicht nur sehr viel stärker, sondern auch unabhängig von der Natur des Lösungsmittels stets ausgesprochen selektiv. Die enolisierbaren Indandione sind ähnlich dem Acetessigester optisch außerordentlich variabel, je nach der Natur der Lösungsmittel u. der Substituenten. Ihre farblosen Lösungen absorbieren allgemein, d. h. als Ketone, während die farbigen Lsgg. mehr oder weniger selektiv, d. h. enol- oder salzähnlich absorbieren. Hier liegen also Lösungsgleichgewichte von Indandionen und Oxindonen vor, die sich mit der Natur der Medien verschieben.

Daß die intensiv farbigen, stark selektiv absorbierenden Salze nicht einfache Enolsalze (III.), sondern, wie die Salze aus Acetessigestern, „konjugierte“ Enolsalze (IV.) sind, wird aus denselben Gründen wahrscheinlich wie bei den Nitrosalzen (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 85; C. 1912. I. 562). Einfache Enolsalze aus Monoketonen sind äußerst unbeständig. Wenn daher die Diketone beständige Enolsalze liefern und bisweilen sogar Ketoenole in freiem Zustande existieren, so wird diese Stabilität durch das mit der einfachen Enolgruppe verbundene Carbonyl hervor-

gerufen. Man muß also annehmen, daß das Carbonyl sich an der Enolisierung chemisch beteiligt. Dasselbe ergibt der optische Vergleich der Oxindonsalze mit den Acyloxindonen und den nicht hydroxylierten einfachen Indonen. Für die farbigen, freien Enole und Enoläther folgt die „konjugierte“ Struktur aus ihrer optischen Ähnlichkeit mit den Enolsalzen.

Von den intensiv farbigen Oxindonsalzen existieren je nach Art des Substituenten R in dem Keto-Enol-Komplex $\text{CO} \cdot \text{CR} = \text{COMe}$ zwei durch Farbe und Beschaffenheit der Absorptionsspektren scharf gesonderte Gruppe: 1. Rote Salze mit sehr ausgesprochener Selektivabsorption (Derivate von Oxindonen, bezw. Indandionen ohne carbonylhaltige Seitenkette, also z. B. Alkyl- und Arylderivate). Die Konstitution dieser Salze entspricht der Formel IV. 2. Gelbe Salze mit ähnlicher, aber schwächerer Selektivabsorption (Derivate mit carbonylhaltigen Seitenketten, also z. B. Acetyлиндandion und Oxindoncarbonsäureester). Für die letzteren nimmt Vf. an, daß sich in ihnen das Carbonylsauerstoffatom der Seitenkette an der „Konjugation“ beteiligt (V.).

Von den nur in einer Form bekannten tautomeren (enolisierbaren) Indandionen sind die Ketoformen in der Reihe der Alkyl-, Aryl- und Halogenindandione, sowie des Bindons (Anhydrobisindandions) in freiem Zustande ausschließlich stabil. Die aus den Enolsalzen nur ausnahmsweise isolierbaren roten, freien Enole ketisieren sich sehr rasch und spontan. Auch in indifferenten Medien sind sie ausschließlich und in Alkoholen noch überwiegend als Ketone gelöst. Die Enolformen treten in den Vordergrund beim Carbonsäureester, der immer fast vollständig enolisiert ist. Auch das Oxytrisindandion ist in der roten Alkohollsg. praktisch total enolisiert u. das tiefbraune, sogenannte Bisindandion (II.) ist tatsächlich unter allen Bedingungen stets Bisoxindon (VI.). Der Typus des echten farblosen Bisindandions kann nur in Form der Dialkylderivate, der Monosubstitutionsprodd. und der Mercuriderivate fixiert werden. Überhaupt sind die Mercurisalze aller Indandione farblose, ketoide Kohlenstoffsalze.

Aus der vorliegenden Arbeit ergibt sich, daß die von E. BRAUN (Ber. Dsch. Chem. Ges. 28. 1390) aus Arylindandionen mit Benzoylchlorid erhaltenen orange-farbenen sog. *Benzoylindandione* (VII.) in Wirklichkeit *Benzoyloxindone* (VIII.) sind. Danach verhalten sich die Alkyl- und Arylindandione gegen Benzoylchlorid verschieden. Erstere liefern sogar als Oxindonsalze Acyлиндandione, letztere sogar als freie Indandione Acyloxindone. Umgekehrt sind die von FREUND u. FLEISCHER (LIEBIGS Ann. 373. 295; C. 1910. II. 314) durch Alkylierung von Tolyлиндandion erhaltenen sog. *Tolyloxindonäther* sicher *Alkyltolylindandione*. Die für diese Verbb. angegebene Gelbfärbung dürfte nur von Verunreinigungen herrühren.

I. Über einfache Indandion- und Oxindonderivate. (Herrbeitet von Fritz Gajewski.) *Methylchlorindandion*, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_2\text{Cl}$. Aus der Lsg. von Methyloxindonnatrium durch Einleiten von Chlor. Farblose Blättchen, F. 79°. — *Methyljodindandion*. Analog mit Jodjodkaliumlsg. Hellgelbe Nadeln, F. 125°. Wird durch Licht langsam zers. — *Methylbenzoylindandion*, $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_3$ (analog VII.) Aus Methyloxindonnatrium mit Benzoylchlorid in Chlf. Farblose Krystalle aus verd. A., F. 127–128°, ll. in den meisten Lösungsmitteln außer W. und Lg. Absorptionsspektrum: kontinuierlich. — *Phenylindandion*. Farblose Krystalle aus Bzl., F. 147–148°. — *Konjugiertes Phenylloxindon* (IV. R = C_6H_5). Rote Fällung aus der gut gekühlten roten Alkalilsg. beim Ansäuern. Geht beim Trocknen in Phenylindandion über. — *Methyloxindon* (IV. R = CH_3). Na-Verb. $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_2\text{Na}$. Krystallisiert aus W. dunkelrot mit $6\text{H}_2\text{O}$. Verliert im Exsiccator das W. und wird dabei heller. — *Oxindoncarbonsäureester* (sog. *Diketohydrindencarbonsäureester*) (IX. oder X.). Intensiv gelb. In W. mit grügelber Farbe u. saurer Rk. wl. — Na-Salz. Gelbe Nadeln. Li-Salz. Heller als die übrigen Alkalisalze. — Ba-Salze. Gelbes Pulver. — Sr-

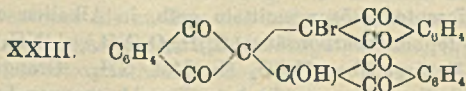
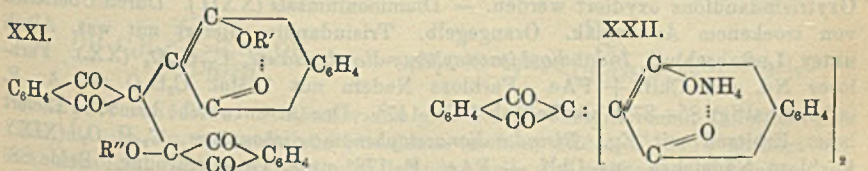
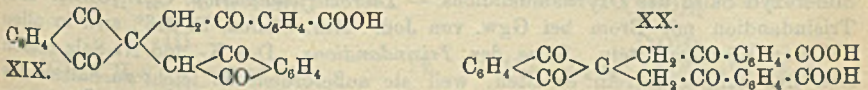
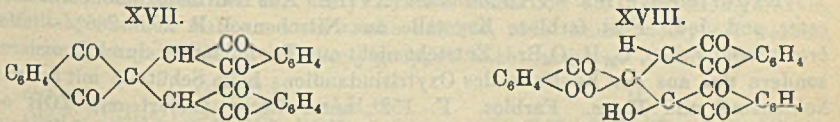
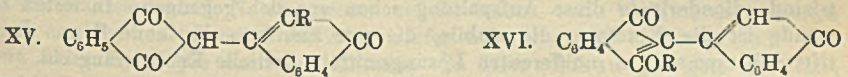
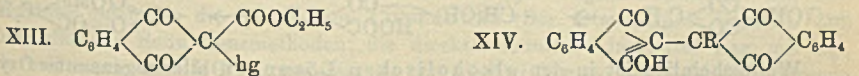
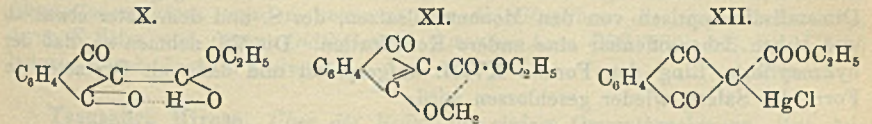
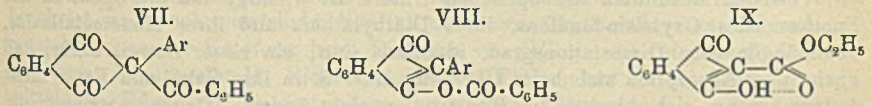
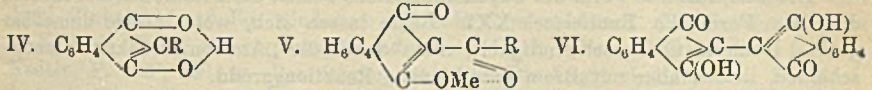
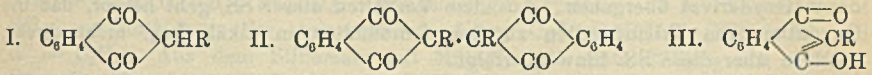
Salz. Krystalle mit $2\frac{1}{2}$ Mol. H_2O . — Ca-Salz. Krystalle mit $4H_2O$. — Ag-Salz. Gelbe Krystalle aus W., zll. in W. — *Methoxyindoncarbonsäureester*, $C_{13}H_{13}O_3$ (XI.) Entsteht in geringer Menge aus dem Ag-Salz des Oxindoncarbonsäureesters mit CH_3J . Gelbe Fällung aus Bzl. + PAe. Wurde nicht ganz rein erhalten. F. ca. 38—41°. Wird bei 100° langsam wohl durch Spuren von W. in Indandion übergeführt. Mit SS. entsteht Bindon. — *Benzoyloxindoncarbonsäureester*, $C_{19}H_{14}O_3$ (analog VIII., Ar = $COOC_2H_5$). Aus dem Ag-Salz des Oxindoncarbonsäureesters mit Benzoylchlorid in Bzl. Orangefarbige, würfelförmliche Krystalle aus Bzl., F. 146 bis 148°. — *Indandioncarbonsäureester*. Mercurichloridverb. $C_{12}H_9O_4HgCl$ (XII.). Farblose, würfelförmliche Prismen. F. 240—245°, swl. in den meisten Lösungsmitteln, zll. in Pyridin mit gelber Farbe. — Mercuriverb. $C_{24}H_{18}O_5Hg$ (XIII.). Aus vorstehendem Salz mit Pyridin und W. oder aus dem Na-Salz mit Mercuriacetat. Farblose Fällung. — *Acetylundandion*. Aus Phthalsäureester und Aceton mit Natriumdraht. Gelbliche Krystalle, F. 110°. Die farblose Form konnte nicht erhalten werden. Ist in allen Lsgg. etwas enolisiert. Absorptionsspektrum: fast kontinuierlich. — *Acetyloxindonsalze* (V., R = CH_3). Na-, Rb- und Ca-Salze. Gelbe Nadelchen. K-Salz. Dunkelgelbe, krümelige M. Li-Salz. Schwach gelbe Tafeln aus A. — Ca-Salz. Krystalle mit $3H_2O$. — Sr-Salz. Krystalle mit $3\frac{1}{2}H_2O$. — Ba-Salz. Wasserfrei. Tl-Salz. Große Nadeln.

Die Absorptionsspektren folgender Verbb. sind im Original durch Kurven wiedergegeben: *Methylchlor-, -brom-, -jod-, Phenylchlor-, -brom-, Dimethyl-, Dichlor-, Dibrom-, Methylbenzoyl- und Methylindandion; Chlor- und Bromindandioncarbonsäureester; Methyloxindon u. Oxindoncarbonsäureester* als Na-Verb.; *Acetylundandion, Benzoylmethylindandion* und die Na-Verb. des *Acetyloxindons*. Schließlich werden einige Mol-Extinktionen und Mol-Refraktionen von Phenylindandionderivaten mitgeteilt.

II. *Über Bis-Indandion- und Bis-Oxindonderivate*. (Mitbearbeitet von Joseph Lister.) Die von GABRIEL und LEUPOLD (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 1159) beschriebenen *Dialkyl- und Dihalogenderivate* des *Bis-Indandions* (II.) sowie die Mercuriverb. haben in der Tat die von diesen Autoren angenommene ketoide Struktur. Dagegen sind außer den Salzen auch die sogenannten freien *braunen Bis-Indandione* Enolformen, d. h. *Bis-Oxindone* (VI.). Die *monosubstituierten Bis-Indandione* entsprechen der angegebenen Ketoformel u. werden erst durch Alkali enolisiert. Ihre farbigen Salze leiten sich also vom *Indandionoxindon* (XIV.) ab und sind „konjugiert“. Die Absorptionsspektren wurden bestimmt für *Dimethylbisindandion* (II., R = CH_3), das besser aus dem Thalliumsalz als aus dem Kaliumsalz mit CH_3J gewonnen wird, u. für *Bis-Oxindon* (VI.), die bisher als *Bis-Indandions* (II., R = H) bezeichnete Verb. und dessen Na-Salz. Die meisten Salze dieser Verb. sind braun, das Tl-Salz rotbraun, Ba- und Ca-Salze tiefrot, Pb-Salz blau. Dagegen ist das aus den Alkalisalzlsgg. durch Mercurisalze erhaltene Mercurisalz $C_{19}H_9O_4Hg$ farblos und ist daher ein Salz des echten *Bis-Indandions*.

III. *Über Bindon- und aci-Bindonderivate*. (Mitbearbeitet von J. Zortman.) Das *Bindon* (*Anhydrobisindandion*) von HOYER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 3271) hat wahrscheinlich nicht die von diesem Autor angenommene, sondern die Struktur XV. Es enolisiert sich unter ähnlichen Bedingungen wie das Phenylindandion zu dem labilen *aci-Bindon* (XVI.). Dasselbe wird beim Ansäuern der violetten Salzlsgg. unter Kühlung gefällt. Tiefviolette, voluminöse M. Geht beim Trocknen rasch in das gewöhnliche ketoide Bindon über. Andererseits löst sich letzteres in absol. u. verd. A. violettrot, wird also ziemlich weitgehend enolisiert. — *Methyläther* des *aci-Bindons* (XVI., R = CH_3). Rotviolette Krystalle aus Bzl. oder Aceton, F. 213°. — *Äthyläther* (XVI., R = C_2H_5), F. 164—165°. — *Benzoylverb.*, (XVI., R = $CO \cdot C_6H_5$). Dunkelrote Krystalle, F. 211—214°. Wird durch alkoh. KOH schon in der

Kälte verseift. — *C-Methylbindon*, $C_{19}H_{13}O_3$ (XV., $R = CH_3$). Aus Bindon mit Natriummethylat und Methyljodid. Grünlichgelbe Krystalle aus A., F. 174°. Löst sich in Alkali mit rein roter Farbe. — *Monobrombindon*, F. 204—205°. Löst sich in Alkali violettstichig dunkelrot. Absorptionsspektren werden für das *Bindon*, das Na-Salz des *aci-Bindons* u. den *Methyläther des aci-Bindons*, Molekularextinktionen für dieselben Verbb., sowie für das *C-Methylbindon* und den *Äthyläther* und die *Benzoylverb.* des *aci-Bindons* bestimmt.

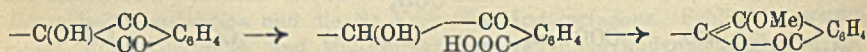


IV. Über *Tris-* und *Oxytrisindandion*. (Mitarbeitet von Waldemar Fischer.)
Das *Trisindandion* (XVII.) und das aus ihm durch Oxydation entstehende *Oxytris-*

indandion (XVIII.) bieten die Möglichkeit, die ketoiden Formen, die freien, roten, „konjugierten“ Enole und die noch unbekanntenen roten Enolester optisch zu untersuchen. Auffallend ist, daß das Trisindandion überaus leicht in ein Monoxy-, aber überhaupt nicht in ein Dioxyderivat übergeführt werden kann, sowie, daß sich das Trisindandion durch Alkalien leicht in zwei farblose Carbonsäuren, *Bisindandionacetophenoncarbonsäure* (XIX.) und *Indandionbisacetophenoncarbonsäure* (XX.), aufspaltet, die ebenso leicht wieder in die ursprüngliche Substanz oder deren Oxyderivat übergehen. Aus dem Verhalten dieser SS. geht hervor, daß die Oxydation von Trisindandion zu Oxytrisindandion in alkal. Lsg. nicht direkt, sondern über diese SS. hinweg erfolgt.

Die (fast) farblose Form des Oxytrisindandions besitzt die ketoide Formel XVIII., die rote Form die Enolformel XXI. Beide lassen sich, wohl infolge unmeßbar großer Isomerisationsgeschwindigkeit, nicht durch die „Ammoniakreaktion“ unterscheiden, liefern aber mit Brom verschiedene Reaktionsprodd.

Von den Resultaten der optischen Unters. ist wichtig, daß die Spektren der Enolform des Oxytrisindandions, ihres Diäthyläthers und ihrer Monometallsalze, unabhängig vom Dissoziationsgrad, identisch sind; ein neuer Beweis dafür, daß Farbe und Absorption sich beim Übergang einer S. in ihre Salze und Ester nicht ändern, wenn sich hierbei die Konstitution nicht ändert. Dagegen weichen die Dimetallsalze optisch von den Monometallsalzen, der S. und dem Ester etwas ab und haben daher offenbar eine andere Konstitution. Die Vf. nehmen an, daß der hydroxylierte Ring der Formel XVIII. aufgespalten und dann als Oxy lacton (in Form des Salzes) wieder geschlossen wird:

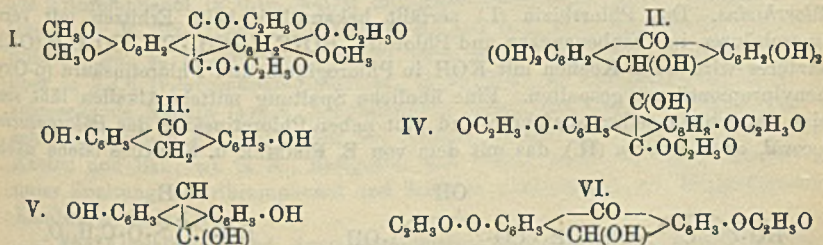


Wahrscheinlich ist in den alkoholischen Lösungen aller sogenannten Oxytrisindandionderivate diese Aufspaltung schon vor sich gegangen. In festem Zustande ist die Ketoform die stabile, die rote Enolform die labile Form. In A. tritt vollkommene, in indifferenten Lösungsmitteln partielle Enolisierung ein.

Experimentelles. *Trisindandion* (XVII.). Aus Natriumoxindoncarbonsäure-ester und Jod. Fast farblose Krystalle aus Nitrobenzol, F. 265–266°. — *Mono-bromtrisindandion*, $\text{C}_{27}\text{H}_{13}\text{O}_8\text{Br}$. Entsteht nicht aus Trisindandion durch Bromierung, sondern nur aus der Enolform des Oxytrisindandions beim Schütteln mit Schwefelkohlenstoff und Brom. Farblos. F. 152° unter Zers. Liefert mit KOH oder Silberoxyd Salze des Oxytrisindandions. — *Dibromtrisindandion*, $\text{C}_{27}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{Br}_2$. Aus Trisindandion mit Brom bei Ggw. von Jod. Mkr. Säulen, F. 216°, swl. in allen üblichen Lösungsmitteln. Salze des *Trisindandions*. Das K- und Na-Salz lassen sich nur schwierig rein erhalten, weil sie außerordentlich leicht zu Salzen des Oxytrisindandions oxydiert werden. — Diammoniumsalz (XXII.). Durch Überleiten von trockenem Ammoniak. Orangegelb. Trisindandion liefert mit wss. Alkali unter Luftabschluß *Indandionbisacetophenondicarbonsäure*, $\text{C}_{27}\text{H}_{15}\text{O}_8$ (XX.). Farbloser Nd. aus Chlf. + PAe. Farblose Nadeln mit 1 Mol. $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ aus A. F. (alkoholhaltig) 85–87°, (alkoholfrei) 145–147°. Der A. entweicht bei 80°. Liefert beim Erhitzen mit Eg. *Bisindandionacetophenon-o-carbonsäure*, $\text{C}_{27}\text{H}_{16}\text{O}_7$ (XIX.). Farblose Nadelchen aus Chlf. + PAe., F. 178° unter Orangefärbung. Beide SS. lösen sich in indifferenten Lösungsmitteln gelb, in Alkalien orange. — NH_4 -Salz der Bisindandionacetophenoncarbonsäure, $\text{C}_{27}\text{H}_{14}\text{O}_7(\text{NH}_4)_2(+\text{NH}_3)$. Aus der trockenen S. mit NH_3 -Gas. Verliert über H_2SO_4 ein Mol. NH_3 . Orangefarbig. — *Oxytrisindandion*. Das Dikaliumsalz entsteht beim Durchleiten von Luft durch die alkal. Lsg. von Trisindandion. Ketoform (XVIII.). Gelbliche Fällung aus der Lsg. des K-Salzes mit sehr konz. Salzsäure. F. 225–228°, swl. in allen Lösungsmitteln.

In indifferenten Lösungsmitteln farblos l. Enolisiert sich unter Rotfärbung allmählich, bei Zusatz von A. sofort. Enol- oder Aciform (XXI; R' u. R'' = H). Aus dem Diammoniumsalz mit Salzsäure oder aus der Ketoform durch Erwärmen mit A. + Aceton. Rotes Pulver, F. ca. 190° unter Zers. (nicht 218—219°) bei schnellem Erhitzen, ll. in A. und w. W. — $C_{27}H_{18}O_7K(+2C_2H_5O)$. Orangefarbige Krystalle mit 2 Mol. C_2H_5O aus A. Verliert bei 100° den A. unter Tiefrotfärbung. — $C_{27}H_{12}O_7(NH_4)_2(+NH_3)$. Mit trockenem NH_3 -Gas. Rotes Pulver. Verliert leicht NH_3 . — $C_{27}H_{12}O_7(NH_4)_2, 2C_2H_5O$. Orangefarbige Krystalle aus A. Verliert leicht NH_3 . — *Diäthylester des Acioxytrisindandions*, $C_{27}H_{12}O_7(C_2H_5)_2$ (XXI? R' und R'' = C_2H_5). Aus dem Silbersalz mit Methyljodid. Rote Fällung aus Chlf. + PAe., F. 193—195°. Wird schon durch W. leicht verseift. Oxytrisindandion wird durch Zinkstaub und Eg. wieder zu Trisindandion reduziert. Die Ketoform liefert in Eg. mit Brom *Monobromoxytrisindandion*, $C_{27}H_{10}O_7Br$ (XXIII.). Fast farblose Nadeln, F. 182°, swl. in allen Lösungsmitteln. Die Lsgg. sind farblos. Die Enolform des Oxytrisindandions liefert mit Schwefelkohlenstoff und Brom das vorher beschriebene Monobromtrisindandion. Ein *isomeres Oxytrisindandion* (Lactonform?) entsteht neben der Ketoform beim Einleiten von HCl in die rote, alkoh. Lsg. der Enolform. Bronze gelbe M. Nichtkrystallinische Fällung aus verschiedenen Lösungsmitteln + PAe. Sll. in fast allen organischen Lösungsmitteln. F. 142°. Die Absorptionsspektren wurden bestimmt für die *Enolform des Oxytrisindandions*, deren K-Salze und deren *Diäthylester*. (LIEBIGS Ann. 392. 286—347. 3/10. [1/8.] Leipzig. Chem. Inst. d. Univ.)
 POSNER.

Yasusabro Hirosé, Über die Reduktion einiger Oxyanthrachinone. Zur Anwendung gelangten die beiden, von LIEBERMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 21. 436) beschriebenen Reduktionsmethoden, die direkte Reduktion in saurer Lsg. mit Eg., Sn und rauchender HCl u. andererseits die die OH-Gruppe sogleich acetylierende mit Essigsäureanhydrid, Natriumacetat und Zn-Staub. — Im Verlaufe der Arbeiten zeigte es sich, daß bisweilen die Acetylgruppen nur schwer zu erkennen sind. Die Best. freier Hydroxyle nach der Methode von ZEREWITINOW gab gute Resultate, zeigte aber, daß auch bei der acetylierenden Reduktion die Anthranolhydroxyle, namentlich, wenn es sich um zwei solche handelt, nicht immer acetyliert werden, oder beim Umkrystallisieren die Acetylgruppen leicht verlieren.



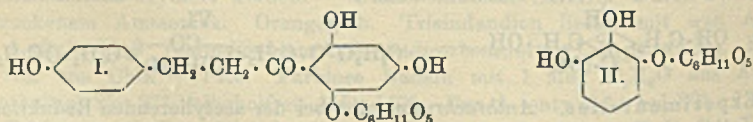
Experimentelles. *Anthrachryson* gibt bei der acetylierenden Reduktion eine Verb., die aus Eg. weißgelbliche Nadelchen (u. Mk.) bildet, F. 245°, anfangs unl. in k. Alkali, allmählich stärker u. vollständig beim Erhitzen unter Oxydation und Vertiefung des Farbtones bis zu dem des nicht reduzierten Ausgangsfarbstoffes; die Zus. entspricht am besten einem *Pentaacetoxyanthracen*, $C_{14}H_5(OC_2H_5O)_5$, liegt aber auch einem *Tetraacetoxyanthranol* oder -antron nicht fern. — *Anthrachryson* gibt in alk. Lösung mit Methylsulfat als Hauptprodukt *Trimethylanthrachryson*, $C_{14}H_5O_2(\text{OH})(\text{OCH}_3)_3$; gelbe Nadelchen, aus Eg., F. 225°; *Acetylverb.* $C_{15}H_{16}O_7 = C_{14}H_5O_2(\text{OC}_2\text{H}_5\text{O})(\text{OCH}_3)_3$, gelbliche Nadeln, F. 220°; ll. in Eg.; durch konz. H_2SO_4

in der Kälte wird die Acetylgruppe ohne Verlust der Methylgruppen wieder abgespalten. — *Triacetyltrimethylidihydroanthrachryson*, $C_{35}H_{23}O_9$ (I.), B. bei acetylierender Reduktion; hellgelbe Nadelchen, aus Eg., F. 241°.

Bei der Reduktion von *Chinalizarin* mit Sn, Eg. und HCl wurde die *Oxanthranolstufe* erhalten: $C_{14}H_5O(OH)_6$ (II.), orangegelbe Nadeln, F. 245°. — *Tetraacetylverb.* $C_{14}H_5O(OH)(OC_2H_5O)_4$, B. anscheinend bei der acetylierenden Reduktion des Chinalizarins; blaßgelbe Nadeln, F. 215°, deren Lsgg. bläulich fluorescieren. — Unter scheinbar gleichen Bedingungen entstand ein anderes Mal eine Verb. von abweichender Zus., welche das Tetra- oder Pentaacetylprodukt nicht des Oxanthranols, sondern des um ein O-Atom ärmeren Anthranols des Chinalizarins gewesen sein dürfte. — Bei der Reduktion von *Anthrarufin* mit Sn, Eg. und HCl wurde die *Hydranthronstufe*, $C_{14}H_{10}O_3$ (III.) des Farbstoffs erhalten. Bei der acetylierenden Reduktion entstand das *triacetylierte Anthranol des Anthrarufins*, $C_{14}H_7(OC_2H_5O)_3$, weiße Nadelchen, F. 248—255°. — Als zum Ausgangspunkt der acetylierenden Reduktion statt des Anthrarufins seine Diacetylverb. gewählt wurde, blieb unter sonst gleichen Bedingungen die Reduktion bei der *Dianthranolstufe*, $C_{14}H_6(OH)(OC_2H_5O)_3$ (IV.), stehen; fast weiße Blättchen, F. 265—270°, deren Lsg. stark fluorescierte. — *Chryszin* gibt mit Sn, HCl und Eg. die *Anthranolstufe*, $C_{14}H_7(OH)_3$ (V.), gelbe Blättchen, F. 180°. — Bei der acetylierenden Reduktion sowohl des Chryszins als des Diacetylchryszins wurde stets das *Diacetyloxanthranol des Chryszins*, $C_{18}H_{14}O_6$ (VI.) erhalten; F. 188—190°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2474—80. 28/9. [1/8.] Berlin. Organ. Lab. d. Techn. Hochschule.) BUSCH.

W. A. Jacobs, *Über die Darstellung von Glucosiden*. Man sättigt eine Lsg. oder Suspension von 1 Tl. des pulverisierten Zuckers in 10 Tln. des trocknen Alkohols unter Kühlung mit HCl, konz. im Vakuum bei 20°, gießt das Reaktionsgemisch in A., der einige cem Essigsäure enthält, entfernt die überschüssige HCl durch Zusatz einer Suspension von $PbCO_3$ in etwas W., filtriert, entbleit mit H_2S , konz. im Vakuum und isoliert das Glucosid alsdann in der gebräuchlichen Weise. (Journ. of Biol. Chem. 12. 427—28. Sept. New York. ROCKEFELLER Institute.) HENLE.

M. Cremer und R. W. Seuffert, *Über Phlorin, ein Spaltungsprodukt des Phlorrhizins*. Das Phlorrhizin (I.) zerfällt bekanntlich beim Erhitzen mit verd. Mineralsäuren in Traubenzucker und Phloretin, $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4(OH)_2$. Letzteres wird beim Kochen mit KOH in Phloroglucin und Phloretinsäure (p-Oxyphenylpropionsäure) gespalten. Eine ähnliche Spaltung mittels Alkalien läßt sich beim Phlorrhizin selbst ausführen und gibt neben Phloretinsäure das *Phloroglucinglucosid*, oder *Phlorin* (II.), das mit dem von E. FISCHER u. STRAUSS (siehe nach-



stehendes Referat) synthetisch dargestellten Phloroglucinglucosid identisch ist. — *Phlorin* (II.). Beim Erwärmen von Phlorrhizin mit Barytwasser im Wasserbade neben Phloretinsäure. Bezüglich des Isolierungsverf. muß auf das Original verwiesen werden. Tetragonalhemimorphe Krystalle aus Methylalkohol, F. 231—233°; ll. in W., A. und Methylalkohol, weniger l. in Aceton, ziemlich unl. in Ä., Essigester und Amylalkohol. $[\alpha]_D^{20} = -76,21^\circ$ (0,6708 g in 25 cem W.). Eine von STRAUSS mit dem Präparat der Vf. ausgeführte Polarisation ergab $[\alpha]_D^{20} = -74,06^\circ$

(Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2565—71. 28/9. [13/8.] Berlin. Physiol. Inst. der Tier-
ärztl. Hochschule.) SCHMIDT.

Emil Fischer und Hermann Strauß, *Synthese einiger Phenolglucoside*. Durch die Auffindung des Phloroglucinglucosids Phlorin (vgl. CREMER, SEUFFERT, vorsteh. Referat) angeregt, wurden die Verss. zur Synthese der wahren *Glucoside* von mehrwertigen Phenolen wieder aufgenommen (vgl. E. FISCHER, JENNINGS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 1355; C. 94. II. 34), und es konnte, ausgehend von Phloroglucin und Acetobromglucose, ein Prod. gewonnen werden, welches nach der Entfernung der Acetylgruppen *Phloroglucin-d-glucosid* liefert. Dieses hat sich identisch erwiesen mit dem *Phlorin*. Nach demselben Verf. wurde auch *Resorcin-d-glucosid* erhalten. Beide Glucoside werden von Emulsin gespalten, gehören also zur β -Reihe. Weiter wurde das *Glucosid des 2,4,6-Tribromphenols* dargestellt, wobei die Abspaltung der vier Acetylgruppen in befriedigender Weise durch Anwendung von fl. NH_3 bei gewöhnlicher Temp. gelang. Das Tribromphenolglucosid unterscheidet sich von den gewöhnlichen Glucosiden durch die Unbeständigkeit gegen Alkalien; es wird dadurch schon in mäßiger Wärme unter B. von Tribromphenol rasch zerstört. Die Behandlung der *Glucoside mit Alkalien oder alkal. Erden* muß also um so vorsichtiger sein, je mehr der mit dem Zucker verbundene Rest acylartigen Charakter annimmt.

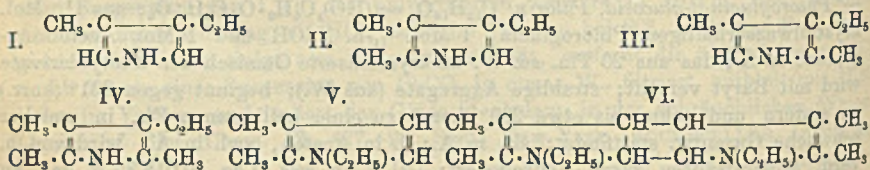
Resorcin-d-glucosid, $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_7 = \text{HOC}_6\text{H}_4\cdot\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_5$; aus Resorcin in NaOH u. Acetobromglucose in Ä.; das aus W. kristallisierte Gemisch der Acetylderivate wird mit Baryt in einer Porzellanflasche zers.; bitter schmeckende Nadeln (aus W.); F. 190° (korr.); sll. in A., sonst wl. oder unl.; wird durch verd. SS. bei 100° ziemlich rasch hydrolysiert: $[\alpha]_{\text{D}}^{25}$ in wss. Lsg. (0,2126 g gel. zu 2,6728 g) = $-70,41^\circ$. — *Phloroglucin-d-glucosid*, *Phlorin*, $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_8 = (\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_5$; aus $1\frac{1}{4}$ Mol. kristallwasserhaltigem Phloroglucin, 1 Mol. $\frac{1}{2}$ -n. NaOH und 1 Mol. Acetobromglucose in Ä.; das aus 20 Tln. sd. W. umkristallisierte Gemisch der Acetylderivate wird mit Baryt verseift; strahlige Aggregate (aus W.); beginnt gegen 231° (korr.) zu sintern und schm. bis etwa 239° (korr.) zu einer hellbraunen Fl., in welcher schwache Gasentw. stattfindet; sll. in A.; l. in Aceton, swl. in Ä.; wird von h. verd. Mineralsäuren rasch hydrolysiert; $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ in wss. Lsg. (0,01835 g gel. zu 0,26185 g) = $-74,79^\circ$. — *2,4,6-Tribromphenoltetraacetyl-d-glucosid*, $\text{C}_{30}\text{H}_{21}\text{O}_{10}\text{Br}_3$; aus Tribromphenol in $\frac{1}{2}$ -n. NaOH mit Acetobromglucose in Ä.; biegsame Nadeln (aus h. A.); F. 195—196° (korr.); ll. in h. Ä.; swl. in h. W.; $[\alpha]_{\text{D}}^{25}$ in Pyridin (0,3534 g Substanz gel. zu 3,7126 g) = $-8,89^\circ$; geht mit fl. NH_3 bei gewöhnlicher Temp. über in *2,4,6-Tribromphenol-d-glucosid*, $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_6\text{Br}_3 = \text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3\cdot\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_5$; bitter schmeckende Nadeln (aus h. Amylalkohol); schm. bei 207—208° (korr.) zu einer schwach braunen Fl., zers. sich bei höherer Temp. unter Gasentw.; ll. in h. A., Aceton und Bzl., wl. in Ä., Essigester und PAe.; wird von verd. Alkalien gelöst unter Spaltung in Tribromphenol und Zucker; wird ebenso von Mineralsäuren und Emulsin hydrolysiert.

Aus Allylalkohol und Acetobromglucose wird über die Tetraacetylverb. das *Allyl-d-glucosid* und aus diesem ein *Monobromallyl-d-glucosid* erhalten, worüber später berichtet wird. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2467—74. 28/9. [2/8.] Chem. Inst. Univ. Berlin.) BLOCH.

J. Brandl und G. Schärtel, *Untersuchung über das Fagopyrumrutin*. Nach den Unterss. der Vff. enthalten die frischen Buchweizenblätter 1,78%, die frischen Blüten 0,71%, die frischen Stengel 0,09%, das getrocknete Kraut 1,02% Rutin. Man extrahiert frisches, blühendes Buchweizenkraut mehrere Tage lang mit der genügenden Menge 98%ig. A. bei Zimmertemp., destilliert die Hauptmenge des A.

ab und entzieht dem Rückstand das Chlorophyll nach WILLSTÄTTER (LIEBIGS Ann. 350. 51; C. 1907. I. 273), worauf sich das Rutin in gelben Flocken abscheidet. Helligelbe, mkr. Nadeln aus 40–50%ig. A., F. 188°, wird durch sd. 40–50%ig. H₂SO₄ glatt in *Quercetin*, gelbe, mkr. Nadeln aus verd. A., F. 303,5°, und Zucker (Glucose + Rhamnose) gespalten. Acetylquercetin, C₁₅H₅O₇(C₂H₃O)₅, weißglänzende Nadeln aus Bzl. + A., F. 193,5°. (Arch. der Pharm. 250. 414–17. 7/9. München. Pharmakol. Inst. d. Tierärztl. Hochschule.) DÜSTERBEHN.

O. Piloty und Josef Stock, *Zur Konstitution des Blutfarbstoffes*. (Vierte Mitteilung: Über das Hämopyrrol.) (Forts. von S. 716.) Wie WILLSTÄTTER und ASAHINA (LIEBIGS Ann. 385. 199; C. 1912. I. 347) gefunden haben, ist das bis dahin als „reines Hämopyrrol“ angesehene Prod. ein Gemisch von drei Komponenten, nämlich von Hämopyrrol, C₈H₁₃N, Isohämopyrrol, C₈H₁₃N, u. Phyllopyrrol, C₉H₁₅N. Für letztere Verb. ist die Konstitution (IV.) bestimmt festgestellt. Die Vff. haben jetzt bei erneuter Prüfung im Hämopyrrol außer den genannten Bestandteilen noch drei weitere Komponenten, nämlich ein drittes Isomeres, C₈H₁₃N, ein Pyrrol, C₇H₁₁N, und ein bis-Pyrrol, C₁₆H₂₆N₂, aufgefunden. Da möglicherweise noch weitere Bestandteile aufgefunden werden, schlagen die Vff. vor, für das ganze Gemisch den Namen *Hämopyrrol* beizubehalten u. jede einzelne Komponente durch diesen Namen in Verbindung mit einem Kennbuchstaben zu bezeichnen: Sie nennen daher, unter Auslassung des Hämopyrrols von WILLSTÄTTER und ASAHINA, das Homologe C₇H₁₁N, = Hämopyrrol a (I.), das Isohämopyrrol = Hämopyrrol b (II.), das sogenannte dritte Isomere, C₈H₁₃N = Hämopyrrol c (III.), das Phyllopyrrol = Hämopyrrol d (IV.) und das dem Bis-Pyrrol C₁₆H₂₆N₂ zugrunde liegende Pyrrol C₈H₁₃N = Hämopyrrol e (V.?). Das von den Vff. neu aufgefundenene Hämopyrrol c



konnte mit dem synthetischen Prod. III. von KNORR u. HESS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2758; C. 1911. II. 1536) identifiziert werden. Es schien danach erst drei isomere Hämopyrrole zu existieren, welche alle drei die β -Stellung durch CH₃, die β -Stellung durch C₂H₅ und eine α -Stellung durch CH₃ besetzt haben. Dieser Widerspruch ließ sich dadurch lösen, daß die Vff. nachweisen konnten, daß das von WILLSTÄTTER u. ASAHINA als Hämopyrrol bezeichnete Prod. nicht als solches existiert, sondern ein Gemisch von Hämopyrrol b und Hämopyrrol c ist. Die noch nicht sicher aufgeklärte Konstitution des Hämopyrrols e wäre wichtig für die Beurteilung der Konstitution des Blutfarbstoffes.

Da auch das Hämopyrrol a, welches nur in β -Stellung substituiert ist, eine Isonitrosoverb. liefert, so fällt die bisherige Ansicht, daß die Isonitrosogruppen immer an die Stellen des α -ständigen Substituenten tritt. Die Einw. der salpetrigen S. ist vielmehr wahrscheinlich so zu denken, daß die Isonitrosogruppe in die freie Stellung der tautomer formulierten Verb. eintritt, und daß dann der Substituent aboxydiert wird. Die Hämopyrrolfrage ist in bezug auf die Hämopyrrole a, b u. c noch insofern mit einer Unklarheit behaftet, als diese drei Pyrrole drei verschiedene Oxime liefern, obwohl man hätte erwarten können, daß zwei davon identisch seien, da alle diese drei Hämopyrrole bei der Oxydation Methyläthylmaleinimid liefern. Die Vff. erklären dies vorläufig als syn- und anti-Isomerie der Isonitrosogruppe.

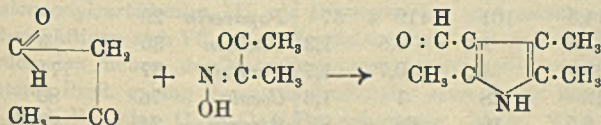
Experimenteller Teil. Das Hämopyrrol wurde aus Hämin mit Eg-Jod-

wasserstoff und Jodphosphonium dargestellt und nacheinander durch fraktionierte Destillation, fraktionierte Fällung mit Pikrinsäure und fraktionierte Krystallisation zerlegt. Die Einzelheiten dieser Trennung lassen sich im Ref. nicht kurz wiedergeben.

Hämopyrrol a (β -Methyl- β' -äthylpyrrol), $C_7H_{11}N$ (I.). Öl. Kp_{18} 81°, Kp_{11} 74 bis 75°. Ziemlich luftbeständig. Farblos l. in verd. H_2SO_4 . Liefert kein krystallinisches Pikrat. Liefert mit salpetriger S. ein Oxim, $C_7H_{10}O_2N_2$. Nahezu farblose Blättchen aus W. F. 197—198°, ll. in A., zll. in Ä., zwl. in W. Bei der Oxydation mit Chromsäure liefert das Hämopyrrol a Methyläthylmaleinimid. — *Bis-Hämopyrrol e* (*Bis- α , β -Dimethyl-N-äthylpyrrol?*), $C_{16}H_{28}N_2$ (VI.?). Fast farbloser Sirup. Ließ sich nicht krystallinisch erhalten. Pikrat, $C_{22}H_{26}O_7N_5$. Zinnoberrote Nadelchen oder Stäbchen aus Chlf. + Ä. F. 148°, wl. in Ä., sl. in A. u. Essigester. — *Hämopyrrol b* (α , β -Dimethyl- β' -äthylpyrrol) (II.). (Ist die von WILLSTÄTTER und ASAHINA als *Isöhämopyrrol* bezeichnete Verb.) $Kp_{12,5}$ 87—88,5°, F. ca. 16°. — Pikrat, $C_{14}H_{18}O_7N_4$. Krystalle aus Essigester. F. 122,5°. Das Hämopyrrol b liefert mit salpetriger S. ein Oxim $C_7H_{10}O_2N_2$. Rhombische Tafeln oder Blätter aus W. F. 221,5°. Daneben entsteht eine in W. unl. Verb. *unbekannter Zus.* Hochrote Würfel und Oktaeder aus A. Sintert gegen 220°. Verpufft bei 221°. Das Oxim liefert bei der Verseifung Methyläthylmaleinimid. — *Hämopyrrol c* (α , β' -Dimethyl- β -äthylpyrrol), $C_8H_{13}N$ (III.). Kp_{13} 84—85°. Ist identisch mit dem synthetisch dargestellten Prod. von KNORR und HESS (l. c.). — Pikrat, $C_{14}H_{18}O_7N_4$. F. 137,5°. Das Hämopyrrol c liefert mit salpetriger S. ein Oxim, $C_7H_{10}O_2N_2$. Prismatische Nadeln aus W. F. 215°. Liefert bei der Verseifung Methyläthylmaleinimid. — *Hämopyrrol d* (α , α' , β -Trimethyl- β' -äthylpyrrol) (IV.). (Ist die von WILLSTÄTTER und ASAHINA als *Phyllopyrrol* bezeichnete Verb.) Das von denselben Autoren als „Hämopyrrol“ bezeichnete Prod. vom Kp_{12} 86—87° (F. des Pikrats 103°) erwies sich als ein Gemisch von Hämopyrrol b und c. Ebenso ist das Oxim $C_7H_{10}O_2N_2$ aus demselben Prod. (F. 205°) ein Gemisch der betreffenden Oxime. (LUEBIGS Ann. 392. 215—44. 3/10. [2/8.] München. Chem. Lab. d. Kgl. Akad. d. Wissensch.)

POSNER.

Ludwig Knorr und Kurt Heß, *Über einen Versuch zur Synthese des 2,3-Dimethyl-4-äthylpyrrols (Hämopyrrols)*. Vff. haben in vorliegender Arbeit versucht, das 2,3-Dimethyl-4-äthylpyrrol, das Hämopyrrol nach FISCHER u. BARTHOLOMÄUS (vgl. S. 719), durch Verwendung der KNORRSchen Pyrrolsynthese aus Formylaceton und Isonitrosoäthylmethylketon und Weiterbehandeln des erwarteten 2,3-Dimethyl-4-acetylpyrrols darzustellen. Da jedoch das Formylaceton durch SS. sehr leicht zum Triacetylbenzol kondensiert wird, erwies es sich als unmöglich, mit Hilfe von Eg. u. Zn-Staub nach der ursprünglichen KNORRSchen Synthese zu arbeiten. Wie Vff. aber fanden, läßt sich die Pyrrolsynthese auch bei der Reduktion mit Natriumamalgam in alkoh. Lsg. herbeiführen, meist sogar besser als mit Eg. und Zn. — Das aus oben erwähnten Komponenten erhaltene Prod. erwies sich aber nicht als das gesuchte Dimethylacetylpyrrol, sondern als der nach dem Schema:



gebildete Aldehyd. — In einer Anmerkung korrigieren Vff. einige Angaben in ihrer früheren (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2758; C. 1911. II. 1536) Arbeit. Statt 2,5-Dimethyl-3-äthylpyrrol u. 2,5-Dimethyl-3-propylpyrrol muß es heißen: 3,5-Dimethyl-

2-äthylpyrrol und 3,5-Dimethyl-2-propylpyrrol; die gleiche Korrektur gilt auch für die zu diesen Pyrrolen gehörigen Carbonsäuren und deren Ester.

Experimentelles. 2,4-Dimethylpyrrol-3,5-dicarbonsäureester, B. aus Acetessigester und Isonitrosoacetessigester in A. mit $2\frac{1}{2}\%$ ig. Natriumamalgam unter Einleiten von CO_2 bei 60° . — 3,5-Dimethylpyrrol-2,4-dicarbonsäureesteranilid, B. in analoger Weise aus Acetessigsäureanilid und Isonitrosoacetessigester. — 2,3,5-Tri-methyl-4-formylpyrrol, $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{ON}$, B. aus Isonitrosoäthylmethylketon u. Formylacetonatrium in A. mit $2\frac{1}{2}\%$ ig. Natriumamalgam unter Einleiten eines indifferenten Gasstromes (N oder H) bei ca. 65° ; Kp.₇₆₂ $186,5^\circ$; erstarrt krystallinisch, F. 80° ; gibt keine deutliche Fichtenspank. u. reduziert ammoniakal. Ag-Lsg. in der Kälte sehr kräftig. Ist gegen Luftsauerstoff sehr empfindlich. Gibt mit 25% ig. wss. NH_3 unter heftiger Rk. ein in Nadelchen krystallisierendes Prod. — Phenylhydrazon, $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{N}_3$, gelbliche Nadelchen aus h. W. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2626—31. 28/9. [15/8.] Jena. I. Chem. Inst. d. Univ.) BUSCH.

Ludwig Knorr und Kurt Heß, *Beitrag zur Kenntnis der Acetylpyrrole*. Infolge eines Mißverständnisses früherer Angaben der Vff. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2758; C. 1911. II. 1536) haben FISCHER u. BARTHOLOMÄUS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3313; C. 1912. I. 251) bei der Wiederholung der Darst. des 2,4-Dimethyl-3-äthylpyrrols nicht das Hydrazon, sondern das Ketazin des 2,4-Dimethyl-3-acetylpyrrols mit Natriumäthylat erhitzt und so bei $200\text{--}220^\circ$ ein Pyrrolderivat erhalten, das sich von dem 2,4-Dimethyl-3-äthylpyrrol von KNORR u. HESZ (l. c.) unterschied. — Um diese Verschiedenheit im Verhalten des Ketazins gegenüber dem Hydrazon aufzuklären, haben Vff. die Ketazinspaltung zunächst an dem Ketazin des 2-Acetylpyrrols studiert.

2-Acetylpyrrolketazin, $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_4$, B. aus 1 Mol. Hydrazinhydrat und 2 Mol. Acetylpyrrol bei Siedetemp.; prismatische Säulen, aus A., F. 213° (korr.); l. in Essigsäure oder verd. H_2SO_4 mit gelber Farbe; wl. in Ä., Bzl., k. A., leichter in h. A. und in Aceton. — Beim Erhitzen des Ketazins mit Natriummethylat im Rohr auf $200\text{--}210^\circ$ entsteht α -Methylpyrrol, $\text{C}_5\text{H}_7\text{N}$, Kp.₇₅₂ 147° , indem Methyl an die Stelle von Acetyl tritt. — Beim Erhitzen des Ketazins des 2,4-Dimethyl-3-acetylpyrrols mit Natriumäthylat auf ca. 210° entsteht nicht das 2,4-Dimethyl-3-äthylpyrrol, das aus dem Hydrazon entsteht, sondern ein Pyrrol, das Vff. für das 3,5-Dimethyl-2-äthylpyrrol, $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}$, halten; Kp.₂₀ $93\text{--}95^\circ$; stimmt in seinen Eigenschaften mit dem synthetischen Prod. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2763; C. 1911. II. 1536) überein. Hier ist also offenbar der β -Acetylrest eliminiert worden, und dann das Äthyl in α -Stellung sekundär eingetreten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2631—35. 28/9. [15/8.] Jena. I. Chem. Inst. der Univ.) BUSCH.

M. Scholtz, *Die Löslichkeit der Alkaloide in basischen Lösungsmitteln*. Als Lösungsmittel dienen Anilin (I.), Pyridin (II.), Piperidin (III.) und Diäthylamin (IV.). 100 Gewichtsteile dieser Fll. lösen bei 20° :

	I.	II.	III.	IV.	I.	II.	III.	IV.	
Chinin	14,5	101	119	57	Papaverin	29	8	1	0,4
Cinchonin	1,6	1,4	3,5	1,3	Thebain	30	9	2	0,7
Strychnin	20	1,5	0,7	1,7	Veratrin	37	175	83	271
Brucin	12	28	1	1,6	Cocain	76	80	56	36
Morphin	6,5	19	66	8	Atropin	34	73	114	67
Narkotin	25	2,3	1,7	0,4					

Bei höherer Temp. löst das Anilin sämtliche Alkaloide bei weitem am reichlichsten; so löst sd. Anilin gegen 100% Strychnin, ca. 300% Chinin und ca. 50%

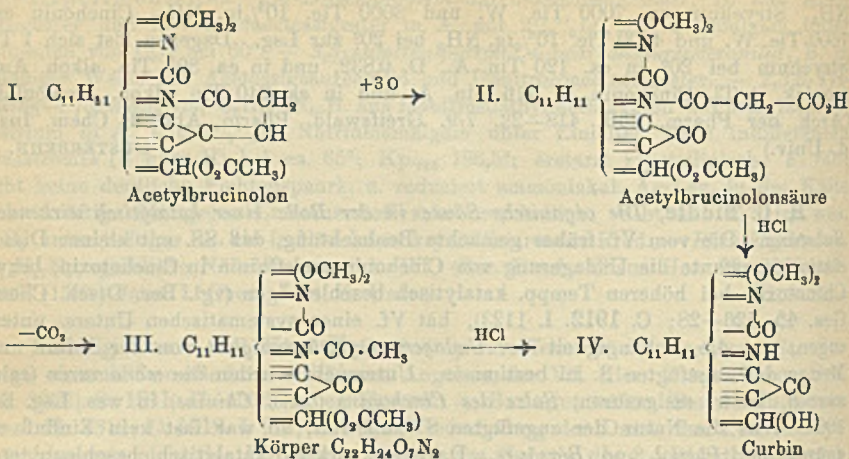
Cinchonin. — NH_3 erhöht die Löslichkeit der Alkaloide in W. und erniedrigt dieselbe in A. So braucht wasserfreies Chinin 1900 Tle. W. und 1060 Tle. 10% ig. NH_3 , Strychnin ca. 7000 Tle. W. und 3000 Tle. 10% ig. NH_3 , Cinchonin ca. 7600 Tle. W. und 4000 Tle. 10% ig. NH_3 bei 20° zur Lsg. Dagegen löst sich 1 Tl. Strychnin bei 20° in ca. 120 Tln. A., D. 0,832, und in ca. 390 Tln. alkoh. Ammoniak, 1 Tl. Cinchonin in 116 Tln. A. und in ca. 240 Tln. alkoh. Ammoniak. (Arch. der Pharm. 250. 418—23. 7/9. Greifswald. Pharm. Abt. d. Chem. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

H. C. Biddle, *Die organische Säure in der Rolle einer katalytisch wirkenden Substanz*. Die vom Vf. früher gemachte Beobachtung, daß SS. mit kleiner Dissoziationskonstante die Umlagerung von Cinchonin und Chinin in Cinchotoxin, bzw. Chinotoxin bei höheren Tempp. katalytisch beschleunigen (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 526—28; C. 1912. I. 1123), hat Vf. einer systematischen Unters. unterzogen, um die Abhängigkeit der *Umlagerungsgeschwindigkeit* von der Natur und Menge der zugefügten S. zu bestimmen. Untersucht wurden die *monosauren* (salzsauren, bzw. essigsäuren) *Salze des Cinchonins* (bzw. *Chinins*) in wss. Lsg. bei 100° . Was die Natur der zugefügten S. anbetrifft, so war fast kein Einfluß zu spüren bei *Phenol* und *Borsäure*. Dagegen wirkten katalytisch beschleunigend *Ameisensäure*, *Essigsäure*, *Weinsäure*, *Äpfelsäure*, *Milchsäure*, *Citronensäure* u. dgl., sowie in geringerem Maße auch *Phosphorsäure*, u. zwar steigt die Geschwindigkeit der Katalyse im allgemeinen mit der Abnahme der Dissoziationskonstanten der angewandten SS. Die Geschwindigkeit der Katalyse ist eine Funktion der Molekularkonzentration der angewandten S., und zwar steht sie, wie es scheint, in direktem Verhältnis zur Molekularkonzentration dieser S. (speziell beobachtet an Essigsäure) Den Vorwurf von RABE (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 1447; C. 1912. I. 2030), seine in der Science 32. 486 veröffentlichte Mitteilung vertrete eine andere Auffassung als die oben angegebene, weist Vf. zurück und erwähnt, daß er auch die Arbeiten PASTEURS an geeigneter Stelle berücksichtigt habe. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2832—37. 28/9. [6/6.] Californien. Organ.-chem. Lab. der Univ.) CZENSNY.

Hermann Leuchs und George Peirce, *Abbau des Brucins zu einer Curbin genannten Base*. (XV. Mitteilung über Strychnosalkaloide.) (XIV. vgl. LEUCHS, BREWSTER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 205; C. 1912. I. 1025.) Vff. haben aus der in der vorhergehenden Mitteilung beschriebenen, durch Oxydation von Acetylbrucinolon erhaltenen *Acetylbrucinolonsäure*, $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{O}_6\text{N}_2$, durch Spaltung mit konz. HCl (D. 1,19) bei Wasserbadtemp. Malonsäure, Essigsäure u. das Hydrochlorid einer sekundären Base $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_6\text{N}_2$, die sie als Curbin bezeichnen, erhalten. Dieselbe Base erhielten sie ebenso aus dem durch CO_2 -Abspaltung aus Acetylbrucinolonsäure entstandenen neutralen Körper $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{O}_7\text{N}_2$ unter Abspaltung von 2 Mol. Essigsäure. Die unten folgenden Formeln bilden den zutreffenden Ausdruck dieser ganzen Rkk. Hiernach ist II. als *Malonacetylcurbidsäure*, III. als *Diacetylcurbin* zu bezeichnen.

Sodann beschäftigen sich Vff. in vorliegender Arbeit mit den bei der Oxydation von Acetylbrucinolon neben der Malonacetylcurbidsäure auftretenden Prodd. (vgl. l. c.); als weiteres Prod. gelang ihnen die Isolierung einer S. als Ba-Salz, dem die Formel $\text{C}_{33}\text{H}_{22}\text{O}_{10}\text{N}_2\text{Ba}$ oder $\text{C}_{33}\text{H}_{24}\text{O}_{10}\text{N}_2\text{Ba}$ zukommen dürfte. Das bei der HCl -Spaltung von II. beobachtete Auftreten geringer Mengen von Oxalsäure und eines salzsauren Salzes, das anscheinend ein noch niedrigeres Mol.-Gew. als das Curbin-salz besitzt, führen sie auf den Zerfall einer noch unbekanntem krystallisierten Verunreinigung von II. zurück. — Zum Schluß teilen Vff. Verss. mit über die Einw.

von NaOH auf das bei der Darst. von Brucinolon entstehende Nebenprod. $C_{21}H_{24}O_6N_2$ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3707; C. 1909. II. 1877).



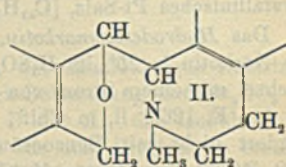
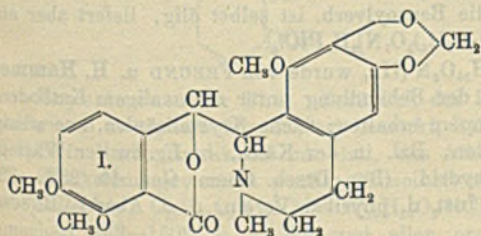
Curbin (IV.), grauweiße M., aus dem salzsauren Salz in W. mit $\frac{1}{1}$ -n. Lauge, F. 322°; fast unl. in h. W., Ä., Chlf., Aceton, PAe., Essigester, swl. in A.; wl. in h. Eg., krystallisiert daraus in Nadeln, aber jedenfalls als Salz, da Zugabe von W. sofort Lsg. bewirkte. Gibt mit verd. HNO_3 die rote Brucinrk. erst beim Erwärmen; ist ohne jeden Geschmack. — Hydrochlorid, $C_{12}H_{22}O_6N_2, \text{HCl}$: gallertige Nadeln, aus h. W.; zwl. in h. W., noch schwerer in absol. A.; ll. in konz. HCl, zll. in Eg., färbt sich mit verd. HNO_3 rotbraun, dann schnell gelb; verliert bei 76° im Vakuum über P_2O_5 W.; bräunt sich gegen 265° und schm. bei 270°. — Das oben erwähnte, aus Acetylbrucinolonsäure entstandene zweite Hydrochlorid bildet aus ca. 100 Tln. salzsaurem, h. W. gelbliche, sehr spitze, vierseitige Blättchen, F. 238—240° unter Zers.; verliert, an der Luft getrocknet, im Vakuum über H_2SO_4 W.

Bei der Oxydation größerer Mengen von Acetylbrucinolon erhielten Vf. neben der Acetylbrucinolonsäure zunächst die schon früher (l. c.) beschriebene neutrale Verb., der früher die Formel $C_{23}H_{22}O_6N_2$ beigelegt wurde; das aus A., dann aus wenig h. Eg. umkrystallisierte Prod. würde nach der Analyse einem Prod. von der Zus. des Acetylbrucinolons $C_{23}H_{24}O_6N_2$ entsprechen; es enthält noch zwei Methoxygruppen. — Als letzte Abscheidung wurde nach Isolierung der Malonacetylcurbidsäure noch eine saure Verb. erhalten; dieselbe war l. in Kaliumbicarbonat, sintert von 200° an, F. 230—235° unter Gasentw.; bildet aus A. gelbliche Prismen. — Das dritte, oben erwähnte Prod., das Salz $C_{23}H_{22}O_{10}N_2, \text{Ba}$ bildet weiße Nadeln, aus h. W.; verliert lufttrocken bei 100° im Vakuum über P_2O_5 wechselnde Mengen W. (12—15%); swl. in h. W. u. h. A.; die aus dem Salz isolierte S. konnte bisher nicht krystallisiert erhalten werden und bildet einen gelblichen Sirup, der sich an der Luft, besonders in der Wärme, schneller rötlich färbte.

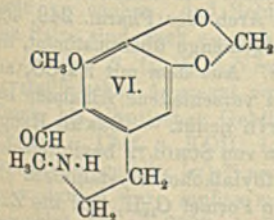
Beim Erwärmen der Verbindung $C_{21}H_{24}O_6N_2$ (s. o.) mit $\frac{1}{2}$ Mol. $\frac{1}{1}$ -n. NaOH entstanden außer 50% Brucinolon ein mit diesem isomerer Körper $C_{21}H_{22}O_6N_2$, den Vf. Kryptobrucinolon nennen, und als drittes Prod. eine dem Ausgangsmaterial isomere Verb. $C_{21}H_{24}O_6N_2$. — *Kryptobrucinolon*, $C_{21}H_{22}O_6N_2$, gelbliche, breite Prismen, aus sd. W., F. 188—190°; verliert im Vakuum über H_2SO_4 Krystallwasser; sl. in Chlf., Aceton, Eg., zll. in A., W. in der Hitze, swl. in Ä. Gibt die rote Brucinrk., reagiert neutral, ist unl. in verd. Laugen u. SS.; verwandelt sich beim Erwärmen mit 10 Tln. konz. HCl im Wasserbad in ein salzsaures Salz, das in W.

und verd. HCl sl. ist und aus A. Nadeln vom F. gegen 240° bildet. — *Verbindung* $C_{21}H_{24}O_6N_2$ (Nebenprod. II.), farblose, längliche Blättchen, aus w. Aceton, breite Nadeln oder Blättchen, aus h. W., sintert bei 220° , F. 227—228°; wl. in Bzl.; enthält 6 Mol. Krystallwasser, die es im Vakuum über H_2SO_4 verliert; unl. in Soda, ll. in verd. Lauge; unl. in verd. HCl, gibt die Brucinrk. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2653—62. 28/9. [12/8] Berlin. Chem. Inst. der Univ.) BUSCH.

Cesare Finzi und Martin Freund, *Über die elektrolytische Reduktion des Narkotins*. Während nach Unterss. von FREUND und HAMMEL (vgl. HAROLD HAMMEL, Diss. Erlangen 1910) bei der elektrolytischen Reduktion von Narkotin (I.) ein Gemisch von Verb. entsteht, aus dem sie eine der Zus. $C_{22}H_{27}O_8N$ isolieren konnten, und die sie als ein Hydrodesoxynarkotin der Formel II. ansprechen, haben Vf. vorliegender Arbeit bei der Wiederaufnahme dieser Unterss. wesentlich andere Resultate erhalten, indem ihnen die Herst. der Verb. II. nicht gelang. Auch die von FREUND u. HAMMEL bei einigen Reduktionen erhaltenen Fraktionen mit 68% C, was auf eine Elimination der beiden O-Atome der Lactongruppe (vgl. Formel I.) hindeutet, konnten nicht wieder erhalten werden. Vf. erhielten bei ihren Verss. stets eine andere Verb., der sie die Formel $C_{22}H_{27}O_7N$ eines Tetrahydronarkotins (III.) beilegen. Den Beweis für diese Formel erbringen sie durch den Abbau der Base nach der HOFMANNschen Methode der erschöpfenden Methylierung und durch ihre oxydative Spaltung. In ersterem Falle wurde eine Ammoniumbase erhalten, die sich durch Alkali in eine Base $C_{13}H_{19}O_8N$ (IV.) u. Pseudomekoninsäure (V.) spalten ließ, deren B. jedenfalls über einige Zwischenprodd. hinweg erfolgt. — Auch das Verhalten bei der Oxydation mit Kaliumbichromat und H_2SO_4 sprach für die Formel III.; es trat dabei Zerfall in *Kotarnin* (VI.) und ψ -Mekoninsäure (V.) ein. — Verss., die Verb. III. durch Abspaltung von W. in II. überzuführen, waren erfolglos.



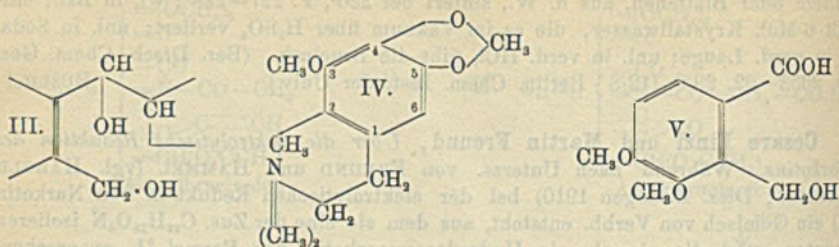
Experimenteller Teil. *Tetrahydronarkotin*, $C_{22}H_{27}O_7N$ (III.), B. aus Narkotin in 30%ig. H_2SO_4 bei elektrolytischer Reduktion, wobei ein Becher aus reinem Pb



als Kathode diente; der Boden desselben war mit einer Glasplatte bedeckt; auf dieser stand eine mit 25%ig. H_2SO_4 gefüllte Tonzelle, in der sich ein als Anode dienendes Bleirohr befand; es wurde 10 Stdn. ein Strom von 8—10 Ampère durchgeleitet, wobei die Temp. 35° nicht überstieg, und während der Reduktion mehrere Male die Kathode gewechselt; prismatische Säulen, aus sd. A., F. 128° ; unl. in W., ll. in Chlf., Aceton, Bzl., h. Lg.; wird durch sd., konz. Alkali nicht

angegriffen. Chlorhydrat, $C_{22}H_{27}O_7N \cdot HCl$, zers. sich bei 160 — 165° ; ll. in W. und A.; besitzt nach HEINZ geringe Reizwirkung, deutliche lokal anästhesierende Wrkg.; ist wenig giftig und erzeugt ausgesprochene Blutdrucksenkung infolge Gefäß-

erweiterung. — Aus den bei der Best. des Verbrauchs von H (nach TAFEL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 2216; C. 1900. II. 411) bei der Reduktion des Narkotins



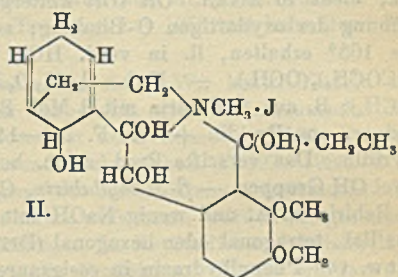
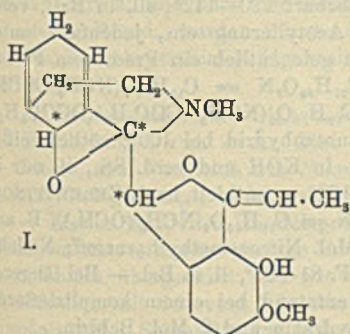
erhaltenen Werten ergibt sich, daß die bei der Reduktion auftretenden sirupösen Nebenprodd. weniger als 4 Atome H zu ihrer B. erfordern. — *Tetrahydronarkotin-jodmethylat*, $C_{22}H_{27}O_3N$, CH_3J , weiße Nadeln, aus sd. A., F. 224° (Zers.); l. in W. und Chlf., unl. in Ä. und Lg.

Beim Überführen des Jodmethylats in w. A. mit Silberoxyd in die Ammoniumbase und Verkochen der Lsg. von dieser mit starkem Alkali tritt Spaltung ein in der in der Einleitung erwähnten Weise. — Die *Pseudomekoninsäure*, $C_{10}H_{12}O_5$ (V.), erwies sich als identisch mit der von PERKIN (Journ. Chem. Soc. London 57. 1073) beschriebenen und zeigte den F. 131,5°, beim Trocknen geht sie in *ψ-Mekonin*, $C_{10}H_{10}O$, über. — Die Spaltbase, das [2-Methyl-3-methoxy-4,5-methylenedioxyphenyl-6-äthyl]-dimethylamin (IV.) bildet ein Jodhydrat, $C_{13}H_{19}O_3N$, HJ; weiße, prismatische Nadeln, aus sd. W., enthält 1 Mol. W., das bei 110° entweicht; F. 194°. — *Jodmethylat*, $C_{13}H_{19}O_3N \cdot CH_3J$; aus sd. A., F. 192—193°; l. in sd. W., unl. in Chlf., Lg.; es spaltet beim Erwärmen mit Natriumalkoholatlsg. Trimethylamin ab. — Bei der Einw. von Benzoesäureanhydrid auf das Tetrahydronarkotin bei 105° treten zwei Benzoylgruppen ein; die Benzoylverb. ist selbst ölig, liefert aber ein kristallinisches Pt-Salz, $[C_{22}H_{25}(CO \cdot C_6H_5)_2O_3N]_2PtCl_6$.

Das *Hydrodesoxynarkotin*, $C_{22}H_{25}O_3N$ (II.), wurde von FREUND u. H. HAMMEL aus Narkotin in 25%ig. H_2SO_4 bei der Behandlung unter zehnmalem Kathodenwechsel mit einem Strom von 8 Ampère erhalten; flache Krystalsäulen, aus wenig sd. A., F. 126°; ll. in Chlf., Aceton, Bzl. in der Kälte, in Lg. in der Wärme; reagiert nicht mit Benzoesäureanhydrid. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2322—33. 28/9. [10/7.] Frankfurt a. M. Chem. Inst. d. physikal. Vereins u. d. Akad.) BUSCH.

Franz Faltis, *Alkaloide der Pareirawurzel*. Die Unters. der Basen der Pareirawurzel (*Chondodendron tomentosum*) wurde von dem Vf. an dem käuflichen *Bebirinum sulfuricum* von MERCK, das durch Extraktion der Pareirawurzel mit verd. H_2SO_4 gewonnen wird, und, wie SCHOLTZ (vgl. Arch. der Pharm. 249. 403; C. 1911. II. 1242 und früher) angibt, mit dem Alkaloidgemenge übereinstimmt, das dieser aus der Wurzel gewonnen hatte, vorgenommen. Aus dem mit Na_2CO_3 aus der Sulfatlsg. gewonnenen Basengemenge hat Vf. drei verschiedene Alkaloide isoliert, die er *β*-Bebirin, Alkaloid B und *Iso*bebirin nennt. — Das als Hauptalkaloid isolierte *β*-Bebirin unterscheidet sich von dem von SCHOLTZ beschriebenen *Bebirin* dadurch, daß es sich nicht wie dieses aus Methylalkohol krystallinisch abscheidet, daß es anstatt der von SCHOLTZ angegebenen Formel $C_{13}H_{21}O_3N$ die Zus. $C_{21}H_{33}O_4N$ und schließlich auch ein anderes Drehungsvermögen zeigte. — Die Unters. eines alten Originalpräparates *Bebirin* von SCHOLTZ ergab, daß das aus Methylalkohol krystallisierte Prod. die früher von SCHOLTZ angegebenen Eigenschaften zeigte, aber auch die Zus. $C_{21}H_{33}O_4N$ hatte. Ein kleiner Teil des Präparates

hatte sich umgewandelt, krystallisierte nicht mehr aus Methylalkohol und zeigte, aus Bzl. + PAe., einen F. von 160°. Ein zweites Präparat von SCHOLTZ, das sein amorphes, durch Methylalkohol in das krystallisierte umwandelbare Bebirin enthalten hatte, hatte sich vollständig verändert: der größte Teil war in Bzl. und in Chlf. unl. und schm. bei 285°, dürfte also eine ähnliche Umwandlung, wie das β -Bebirin (s. u.) beim Liegen, erfahren haben. Die Folgerung von SCHOLTZ (Arch. der Pharm. 236. 540; C. 98. II. 983), daß das *Buxin*, das Alkaloid von *Buxus sempervirens* L., von Bebirin verschieden sein müsse, da es aus Methylalkohol nicht krystallisiert, ist also noch nicht als bewiesen zu erachten. — Das in zwei Formen, amorph u. krystallisiert, auftretende, von SCHOLTZ beschriebene Alkaloid nennt Vf. α -Bebirin. — Die Unters., die über die Konstitution des Hauptalkaloids, des β -Bebirins angestellt wurden, klärten die Funktion der 4 O-Atome des Mol. auf und sind im experimentellen Teil genauer beschrieben. Auf Grund dieser Verss. kommt Vf., unter allem Vorbehalt, zu der Formel I. für das β -Bebirin; Formel II. dürfte dem bei der Methylierung von β -Bebirin nach PSCHORR entstehenden Prod. zukommen. Die drei in Formel I. bezeichneten as. C-Atome erklären das Auftreten mehrerer Stereoisomerer des Bebirins.



Experimenteller Teil. Bezüglich der Darst. der Alkaloide aus Bebirinum sulfuricum amorphum (MERCK) sei bemerkt, daß nach Behandlung mit Na_2CO_3 das β -Bebirin durch Extraktion mit Bzl., das Alkaloid B mit A., das Isobebirin aus dem Rückstand gewonnen wurde; Einzelheiten sind aus dem Original zu ersehen. — β -Bebirin, $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{N}$ (I.?) = $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{O}_2(\text{NCH}_3) \cdot (\text{OH}) \cdot (\text{OCH}_3)$; amorph, F. sehr unscharf 142–150°; ll. in Bzl. und allen organ. Lösungsmitteln außer in PAe., unl. in W.; wird aus der sauren Lsg. durch Soda vollständig gefällt; $[\alpha]_D^{21} = -24,7^\circ$ (0,7591 g in 44,710 g Pyridinlsg.); = $+28,6^\circ$ (0,6020 g in 36,726 g absol. A.-Lsg.). Die Ursache der Umkehrung des Drehungsvermögens ist jedenfalls darin zu suchen, daß Bebirin als Phenol mit Pyridin in der Lsg. ein Salz gibt. Die Salze sind auch amorph; das Jodid zers. sich bei raschem Erhitzen bei 245°. — Alkaloid B, $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{O}_6\text{N} = \text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{O}_3(\text{NCH}_3)(\text{OH})_2(\text{OCH}_3)$; hellgelbes Pulver, u. Mk. krystallinisches Aggregat von unregelmäßig begrenzten, doppelbrechenden, kugelförmig bis elliptischen Gebilden; F. unscharf, bei raschem Erhitzen 220°; ll. in k. Pyridin u. Chlf. u. KOH; l. in sd. W.; wird aus der sauren Lsg. von Soda nicht vollständig gefällt; $[\alpha]_D^{20} = +56,7^\circ$ (0,5263 g in 49,236 g Pyridinlsg.); da die Lsg. sehr dunkel war, mußte mit Auerlicht gearbeitet werden. Es gibt bei der Kalischnmelze (bei ca. 260°) als Spaltprod. Protocatechusäure und wahrscheinlich Brenzcatechin.

Isobebirin, $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{N} = \text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{O}(\text{NCH}_3)(\text{OH})_2(\text{OCH}_3)$; rhombische Nadeln, aus Pyridin + Methylalkohol, F. 290° unter Zers. bei raschem Erhitzen (wurde kry-

stallographisch von E. DITTLER untersucht); swl. in A. und den meisten organ. Lösungsmitteln, zll. in h. Chlf. und k. Pyridin; zeigt Phenolcharakter, da sie in KOH ll. ist; ist optisch inaktiv (allerdings wurde in einer dunkel gefärbten Lsg. mit Hilfe der Auerflamme untersucht, so daß das Resultat nicht sehr verläßlich ist). Gibt mit FeCl_3 in wss. neutraler Lsg. trübolivengrüne Färbung, die auf das Vorhandensein einer freien Brenzcatechingruppe hinweist. Aus *Bebirinum sulfuricum crystallisatum* MERCK isolierte Vf. ein *Isobebirin*, das $[\alpha]_D^{25} = -47,7^\circ$ (0,7330 g in 42,373 g Pyridinlsg.) zeigte. Vf. hält beide Prodd. für stereoisomer, das inaktive Alkaloid für das Racemprod. Das aktive Prod. bildet rhombische (nach HIMMELBAUER) Krystalle, F. 295° bei raschem Erhitzen; Löslichkeit wie die der inaktiven Base; dürfte Krystallchloroform enthalten, anscheinend 1 Mol.; die krystallchloroformfreie Substanz bildet Oktaeder; die rhombischen Krystalle sind ll. in Chlf., zerfallen bei 100° und sind dann in Chlf. bedeutend schwerer l.; sie gehen beim Erwärmen mit A. oder Essigäther anscheinend in eine amorphe Modifikation über. Mit Nitrosomethylharnstoff (6 Mol.) liefert das *Isobebirin* anscheinend ein *Dimethylisobebirin*, $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{O}(\text{NCH}_3)(\text{OCH}_3)_3$; F. $120-122^\circ$, unl. in KOH.

Acetylbebirin, $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{O}_5\text{N} = \text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_3 \cdot (\text{NCH}_3)(\text{OCH}_3)(\text{OCOCH}_3)$, B. aus β -Bebirin mit Essigsäureanhydrid bei 60° ; amorph, F. scharf $120-142^\circ$; sl. in Bzl., verd. SS., nicht in Alkali. Oft tritt weitergehende Acetylierung ein, jedenfalls unter Öffnung der oxydartigen O-Bindung; so wurde gelegentlich ein Prod. vom F. 140 bis 165° erhalten, ll. in verd. HCl, Zus. $\text{C}_{27}\text{H}_{29}\text{O}_7\text{N} = \text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}(\text{NCH}_3)\text{COCH}_3(\text{OCOCH}_3)_2(\text{OCH}_3)$. — *Verb.* $\text{C}_{42}\text{H}_{37}\text{O}_8\text{N} = \text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_2(\text{NCH}_3 \cdot \text{COC}_6\text{H}_5)(\text{OCOC}_6\text{H}_5)_2(\text{OCH}_3)$; B. aus β -Bebirin mit 3 Mol. Benzoesäureanhydrid bei 100° ; rötlichweißes Pulver, aus Pyridin + W., F. $144-147^\circ$; unl. in KOH und verd. SS., ll. nur in Pyridin. Das verseifte Prod. schm. bei $165-172^\circ$ u. enthielt nach ZEREWITINOW zwei OH-Gruppen. — β -Methylbebirin, $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{N} = \text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_2(\text{NCH}_3)(\text{OCH}_3)_2$, B. aus β -Bebirin in A. und wenig NaOH mit ca. 3 Mol. Nitrosomethylharnstoff; Nadeln, aus Bzl., tetragonal oder hexagonal (DITTLER), F. $81-83^\circ$, ll. in Bzl. — Bei längerer Einw. von Phenylhydrazin in essigsaurer Lsg. entstand bei einem komplizierteren Reaktionsverlauf ein Prod. aus 1 Mol. Phenylhydrazin und 2 Mol. *Bebirin*.

Beim Erwärmen von β -Bebirin mit 3 Mol. Dimethylsulfat u. 6 Mol. wss. KOH am Wasserbad und Fällen mit konz. KJ-Lsg. resultierte ein *Jodid* $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{NJ} = \text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_2[\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{J}] \cdot (\text{OH})(\text{OCH}_3)$; ll. in KOH. Die kombinierte Methoxyl- u. Methylimidbest. zeigte, daß hier bloß Methylierung des N, nicht aber des OH eingetreten ist. — Beim genauen Einhalten der Arbeitsweise von PSCHORR (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2633; C. 1911. II. 1241) jedoch, bei langsamer Einw. von 5 Mol. Dimethylsulfat und 4,3 Mol. Alkali in wss. Lsg. bei 0° resultierte die *Verb.* $\text{C}_{29}\text{H}_{30}\text{O}_8\text{NJ} = \text{C}_{19}\text{H}_{17}(\text{NCH}_3 \cdot \text{J})(\text{OH})_2(\text{OCH}_3)_2$ (II. ?); F. 244° (Zers.) bei raschem Erhitzen; unl. in Alkali; hier ist Methylierung des phenolischen OH, aber nicht des N eingetreten. Die quartäre Bindung des N muß hier durch Umlagerung im Mol. entstanden sein (vgl. Formel II.). Die Best. nach ZEREWITINOW ergab die Ggw. von 4 OH. Beim Erwärmen dieses Jodids mit konz. H_2SO_4 auf dem Wasserbade trat B. einer Verb. unter Verlust von 1 Mol. W. ein. — Am Schluß seiner Arbeit beschreibt Vf. inaktive Umwandlungsprodukte des *Bebirins*. Dieselben entstanden einmal beim längeren Kochen von β -Bebirin mit Bzl., vielleicht infolge einer unbekanntem Beimengung des Bzls. Das so erhaltene Produkt war unl. in Bzl., in A. zll., aber schwerer als β -Bebirin, zll. in Pyridin, unl. in Eg. Gibt mit CH_3J bei 100° in Methylalkohol im Rohr eine *Jodmethylat*, $\text{C}_{44}\text{H}_{50}\text{O}_7\text{N}_2\text{J}_2 = \text{C}_{42}\text{H}_{44}\text{O}_7\text{N}_2(\text{CH}_3\text{J})_2$, vom Zersetzungspunkt 245° bei raschem Erhitzen. Ein Jodid $\text{C}_{42}\text{H}_{50}\text{O}_8\text{N}_2\text{J}_2 = [\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{O}(\text{NCH}_3 \cdot \text{J})(\text{OH})_2(\text{OCH}_3)_2]_2\text{O}$ vom F. 250° (Zers.) zeigt, daß die inaktive Modifikation des *Bebirins* durch Zusammentreten zweier Mol. unter Wasseraufnahme entstanden ist. Auch beim Liegen an der oft mit SS. gesättigten Zimmerluft ging das β -Bebirin

in in Bzl. unl. Anteile über. (Monatshefte f. Chemie 33. 873—97. 16/8. [23/5.*]
Wien. I. chem. Lab. d. Univ.) BUSCH.

A. Colombano, Über das Solanidin aus *Solanum tuberosum*. 2. Mitteilung. (1. Mitteilung s. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 16. II. 683—90; C. 1908. I. 473 und Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 16. II. 755—62; C. 1908. I. 651.) Zur Best. der empirischen Formel hat Vf. die verschiedensten Solanidinproben von *Solanum tuberosum* analysiert und stellt auf Grund seiner Ergebnisse die Formel $C_{26}H_{39}ON$ auf, ohne sich jedoch definitiv dafür zu entscheiden. Best. des Mol.-Gew. — ebullioskopisch in Chlf.-Lsg. — ergab Übereinstimmung damit. Untersucht wurden sowohl vom Vf. selbst dargestellte Präparate als auch Handelsprodd. Bei Darst. der Proben verfuhr Vf. nach 3 verschiedenen Methoden: 1. Zers. des schon gereinigten Solanins mit KOH; 2. kalte Extraktion des Solanidins mit A. aus fein zerriebenen Kartoffelkeimen, die vorher 3 Stdn. lang mit 10%ig. HCl gekocht waren, und Zers. mit KOH (Ausbeute 0,8‰); 3. heiße Extraktion mit 10%ig. HCl, Zers. des Filtrats durch 3 Stdn. langes Kochen am Rückflußkühler, Behandeln des Nd. mit A. und Zers. der alkoh. Lsg. mit KOH. Die nach diesen 3 Methoden erhaltenen Prodd. wurden mit h. Ä. extrahiert und aus A. + W. bis zum konstanten F. umkrystallisiert (dreimal). Beim Trocknen bei 105° trat kein Gewichtsverlust ein.

Tuberosumsolanidin. Glänzende Krystalle aus A. + W., bezw. Nadeln aus Ä., F. 214—215°; zwl. in Ä. Gibt dieselben Farbenkk. wie Sodomaesolanidin. — Dieses, zum Vergleich aus *Solanum sodomaicum* nach denselben Methoden dargestellt und gereinigt, bildet perlmutterglänzende Schüppchen, F. 197—198°; ll. in Ä. — Ferner wurden 3 Handelsprodd. **Solanin aus Kartoffelkeimen** untersucht. Da dieselben untereinander geringe Verschiedenheiten aufwiesen, wurden sie gesondert in Solanidin übergeführt und wie oben gereinigt. In Krystallform, Löslichkeit u. F. identisch mit den vom Vf. selbst gewonnenen Produkten. Ebenso wurden drei Handelsprodd. Solanidin aus *Solanum tuberosum* untersucht. Die Proben waren aber teilweise sehr unrein und mußten mehrmaliger Reinigung unterzogen werden, teilweise durch Umkrystallisieren des Chlorhydrats, wiesen aber zuletzt die oben angeführten Eigenschaften auf. Alle diese Proben wurden analysiert. Die vom Vf. erhaltenen Resultate sind mit den bisher veröffentlichten Analysen anderer Forscher unter kurzer Angabe der benutzten Reinigungsmethoden in einer Tabelle zusammengestellt, bzgl. deren auf das Original verwiesen sei. Von den Salzen hat Vf. außer dem bereits bekannten Chlorhydrat und Pikrat noch das Camphersulfonat und das Bromcamphersulfonat hergestellt, beides aus den Komponenten leicht erhältliche, gut krystallisierende Verb. — **Camphersulfonat.** Zu Büscheln vereinigte Nadelchen; F. 170—180°; ll. in A., wl. in Bzn., unl. in Ä. und W. — **Bromcamphersulfonat.** Büschel, bezw. baumförmige Krystalle aus A.; F. 160—180°. — **Bromcamphersulfonat des Solanins aus *Solanum tuberosum*.** Nadelchen, oft zu Büscheln vereinigt, aus A.; F. 182—185° unter Zers.; ll. in W. u. A. — Die Analyse der Salze mußte aus Mangel an Material unterbleiben. Weiter hat Vf. noch die **Einw. von Br in Eg.** studiert. Im Gegensatz zu Solanidin aus *Solanum sodomaicum* entfärbt Tuberosumsolanidin Br in Eg.-Lsg. sofort. Das entstandene sehr bromreiche Prod. ist ein gelbliches, amorphes Pulver. Zers. sich an feuchter Luft zu einem braunen Harz; bräunt sich bei 95° und schm. bei 103—108° unter Zers., ll. in $CH_3\cdot OH$, A., Chlf., Bzl. und Eg., unl. in W.; ist aus keinem Lösungsmittel krystallisiert zu erhalten. Auch das Tuberosumsolanin zeigt ein analoges Verhalten. (Gazz. chim. ital. 42. II. 101—16. 31/8. [Mai.] Cagliari. Pharmaz. Lab. der Univ.)

CZENSNY.

W. Nevill Heard, *Einige Versuche über die Fällung von Suspensoidprotein durch verschiedene Ionen und einige Betrachtungen über deren Ursache.* Zur Best. der relativen Fällungswirkung der verschiedenen Ionen auf suspensoid-kolloidales Eiweiß wurde in Parallelversuchen 3 cem gekochtes Eiereiweiß mit 1—64 cem W. verd., je 7 cem der zu prüfenden Salzlg. zugegeben, geschüttelt und festgestellt, bei welchen Konzentrationen nach 24 Stdn. beginnende oder totale Fällung des suspendierten Eiweißes erfolgte. Die Salze — Chloride, Sulfate, Nitrate, Acetate von Na, Mo, Sr, Ba, Ca, Tl, Fe, Ag, H, Zn, Be, Hg, Cu, Pb, Te, Al, Ce — wurden in äquivalenten Lsgg. verwendet. Als Einheit in der Wirkungsintensität wurde die Wrkg. der $\frac{1}{15}$ -molaren CaCl_2 -Lsg. gewählt, welche bei dieser Konzentration ihr maximales Fällungsvermögen besitzt. Wurden die Lsgg. von unverändertem Eiweiß in dieser Weise untersucht, so ergab sich die *Wirkung der Kationen auf elektronegativ geladenes Suspensoidkolloid.* Umgekehrt zeigte sich die *Wirkung der Anionen auf elektropositiv-kolloidal geladenes Eiweiß*, wenn die Eiweißlsgg. durch 10%ig. HCl schwach sauer gemacht wurden. Die in Tabellen u. Kurven zusammengestellten Befunde führten zu nachstehenden Schlußfolgerungen.

Das primär von der Valenz des Kations abhängige Fällungsvermögen eines Elektrolyten für negativ geladenes Eiweiß erfährt erhebliche Modifikation durch die Verwandtschaft des Kations zu der OH-Gruppe des negativ geladenen Eiweißes u. die Fähigkeit des Kations, die Ionisation des OH zurückzudrängen. Die Verwandtschaft des Kations zur OH-Gruppe ist die Ursache einer oberflächlichen Ähnlichkeit der nach ihrem Präzipitationsvermögen und nach ihrem hydrolytischen Zersetzungsgrad geordneten Salzreihen. In Wirklichkeit bestehen jedoch beträchtliche Differenzen, bedingt durch kompliziertere Verhältnisse im Protein-Salzmisch und durch die Tatsache, daß das Fällungsvermögen in spezifischer Weise vom Kation und von dessen Verwandtschaft zum H-Ion abhängig ist. Die 3-wertigen und die stärkeren 2-wertigen Kationen besitzen zwei Präzipitationskurven, wovon die erste wahrscheinlich die Fällungskurve des Anions ist, welches das vom Kation elektropositiv gemachte Protein fällt. Obschon das Kation bei elektronegativ geladenem Protein das wesentliche präzipitierende Agens darstellt, ist die Art des Anions nicht ohne Einfluß. Bei elektropositiv geladenem Protein ist das Fällungsvermögen des Elektrolyten bedingt durch das Vermögen des Anions, die Ionisation des Acidalbumins zu reduzieren. (Journ. of Physiol. 45. 27—38. 2/8.) GUGGENHEIM.

Harriette Chick und C. J. Martin, *Über die „Hitzeoagulation“ der Proteine. III. Teil. Der Einfluß von Alkali auf die Reaktionsgeschwindigkeit.* Die in der II. Mitteilung (Journ. of Physiol. 43. 1; C. 1912. I. 1696) für die Denaturierung unter dem Einflusse von S. gemachten Feststellungen zeigten sich in analoger Weise auch für die *Denaturierung des Eiweißes unter dem Einflusse von Alkali* gültig. Demnach besteht eine Beschleunigung der Denaturierungsgeschwindigkeit bei Erhöhung der OH-Ionenkonzentration, eine kontinuierliche Verminderung der OH-Ionen bei fortschreitender Denaturierung, ein Verlauf des Denaturierungsprozesses im Sinne einer Rk. 1. Ordnung, wenn die OH-Ionenkonzentration während des Prozesses konstant gehalten wird. Nach diesen Befunden wird die Denaturierungsgeschwindigkeit des Eiweißes in W. durch die Salzbildung mit S. oder Alkali bedeutend erhöht. Wahrscheinlich beruht dies auf einer innigeren Bindung des salzartigen Proteins mit W. Damit steht in Zusammenhang, daß das Eiweiß in Form von Salzen in wss. Lsg. eine erhöhte Viscosität, sowie eine verminderte Fällbarkeit durch A. besitzt. (Journ. of Physiol. 45. 61—69. 2/8. London. LISTER Inst. of Preventive Medicine.) GUGGENHEIM.

G. Quagliariello, *Die Änderung der Wasserstoffionenkonzentration während der Hitzeoagulation der Proteine.* Die Unterss. führten zu folgenden Ergebnissen. Die

geronnene Albuminlsg. ist derselben nicht geroonnenen Lsg. gegenüber stets negativ, weil die Konzentration der H-Ionen bei der Gerinnung abnimmt. Diese Veränderung der H-Ionenkonzentration tritt auch dann ein, wenn die Einw. der Wärme keine makroskopische Veränderung im physikalischen Zustande der Albuminlsg. herbeiführt; sie ist aber in diesem Falle sehr gering u. wächst allmählich in dem Maße, wie die Albuminlsg. unter der Einw. der Hitze weniger stabil wird, und erreicht ihren höchsten Wert in den Lsgg., in welchen die Ausflockung am vollständigsten geschieht. Außerdem hängt die Größe dieses Potentialunterschiedes auch von der Beschaffenheit der Säure ab, da er für die Essigsäure merklich geringer ist, als für HCl u. HNO₃, bei welcher Konzentration diese auch betrachtet werden mögen. — Die Konzentration, die die Säure in der Albuminlsg. erreichen muß, damit das Eiweiß in der Wärme flockig ausfällt, ist nicht unabhängig von der Natur der Säure; in dieser Hinsicht zeigt sich die schwächste Säure, die Essigsäure, am wirksamsten. — In einer normalen NaCl- oder NaNO₃-Lsg. aufgelöst, fällt das Eiweiß bei fortschreitendem Zusatz von Säure auch ohne Erwärmen, bei Zimmertemperatur flockig aus. Die Fällung erfolgt mit HCl u. HNO₃ bei einer Konzentration von 0,05-n., mit CH₃COOH bei 0,5-n. Bei diesen Fällungen verursacht die nachfolgende Erwärmung keine weitere Reaktionsänderung. — Bei den Verss., in denen das Eiweiß beim Erwärmen in Flocken koagulierte, betrug die Abnahme der H-Ionenkonzentration ca. 50% des ursprünglichen Wertes, in denjenigen, in denen das Eiweiß nicht ausfiel, sondern die Lsg. sich nur trübte, bloß 5—7%. (Biochem. Ztschr. 44. 157—61. 9/9. [2/5.] Budapest. Physiolog.-chem. Inst. d. Univ.) RONA.

G. Quagliariello, *Über die Hydroxylionenkonzentration des Blutes bei der Temperaturerhöhung nach dem Wärmestich.* Die einfache Hyperthermie an u. für sich veranlaßt keine Modifikation der chemischen Rk. des Blutes. (Biochem. Ztschr. 44. 162—64. 9/9. [1/5.] Budapest. Physiolog.-chem. Inst. d. Univ.) RONA.

Hugo Rohonyi, *Die Veränderung der Wasserstoffionenkonzentration bei der Pepsinwirkung und das Säurebindungsvermögen einiger hydrolytischer Spaltungsprodukte des Eiweißes.* Die Ergebnisse der Arbeit sind in den folgenden Punkten zusammengefaßt. In einer salzsauren Eiweißlsg. nimmt während der Pepsinwrkg. die H-Ionenkonzentration bedeutend ab; die Cl⁻-Konzentration bleibt praktisch unverändert. Diese Abnahme der H⁺-Konzentration wird dadurch bedingt, daß die hydrolytischen Spaltungsprodd. des Eiweißes mehr H-Ionen binden, als die Eiweißmenge, aus der sie entstanden. Das gilt sowohl für die Spaltungsprodd. der peptischen, als der tryptischen Spaltung. Die hydrolytischen Spaltungsprodd. binden ebenfalls mehr Cl⁻-Ionen, als das Eiweiß; darum muß für die Tatsache, daß die Cl⁻-Konzentration während der Hydrolyse nicht abnimmt, eine besondere Erklärung gegeben werden. — Die Abnahme der Leitfähigkeit, gemessen während der Pepsinwrkg., ist kleiner, als die aus dem Sinken der H⁺-Konzentration berechnete. — Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Menge des Umgesetzten, die hemmende Wrkg. der Albumosen, läßt sich, wie Vf. ausführt, neben der hypothetischen Pepsinbindung teilweise aus deren Wasserstoffionenbindung ableiten. (Biochem. Ztschr. 44. 165—79. 9/9. [10/6.] Budapest. Physiolog.-chem. Inst. d. Univ.) RONA.

P. A. Levene und W. A. Jacobs, *Über Guanylsäure.* II. Mitteilung. (Forts. von Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 2469; C. 1909. II. 833.) Durch Überführung des aus Pankreasdrüsen erhaltenen rohen guanylsauren Bleies in ein saures Na-Salz, Umsetzung des letzteren mit HgSO₄ und Zers. des Hg-Salzes mit H₂S gelang es, Guanylsäure in nahezu reinem Zustand zu gewinnen. Ihre Lsg. gelatiniert erst auf Zusatz von Alkali. Ihr Brucinnsalz hat die Zus. (C₂₃H₃₀O₄N₂)₂C₁₀H₁₄O₈N₂P, kry-

stallisiert aus 30%ig. A. in Platten und ist wl. in k. W., A., leichter l. in h. W.; ihr Ba-Salz hat die Zus. $\text{BaC}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_8\text{N}_5\text{P}$ und ist ein weißes, amorphes Pulver, das an der Luft CO_2 absorbiert. Eine Lsg. des Ba-Salzes in $\frac{1}{1}$ -n. HCl (0,3075 g in 4 ccm) zeigt im 20 mm-Rohr $\alpha_D^{25} = -0,13^\circ$; daraus berechnet sich für die freie S. $[\alpha]_D^{25} = -1,27^\circ$. Guanylsäure hat nach den Verss. die Zus. $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_5\text{P}$, ist

demnach ein Mononucleotid u. dürfte der Formel $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH} \cdot \text{O} \cdot \text{PO}(\text{OH})_2$,
 $\text{O} \text{---} \text{---} \text{CH} \cdot \text{C}_5\text{H}_4\text{O}_8\text{N}_5$

entsprechen. (Journ. of Biol. Chem. 12. 421—26. Sept. New York. ROCKEFELLER Institute for Medical Research.) HENLE.

Physiologische Chemie.

C. A. Jacobson, *Über die färbenden Bestandteile von Alfalfa*. (III. Mitteilung über Untersuchung des *Alfalfas*.) (II. Mitteilung siehe Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 300; C. 1912. I. 1575.) Der *Gesamtchlorophyllgehalt* des trockenen *Alfalfas* beträgt 16,78%. Nach der Methode von MALARSKI und MARCHLEWSKI (Biochem. Ztschr. 24. 319; C. 1910. II. 1226) kann die Konzentration jeder gefärbten Lsg. berechnet werden aus ihrem Extinktionskoeffizienten und den Extinktions- und Absorptionskoeffizienten einer Standardlsg. des reinen Farbstoffes. Reines *Alfalfa Chlorophyllan* wurde nach der Methode von SCHUNCK (Proc. Royal Soc. London 50. 303. [1891]) hergestellt. Im Mittel erhält man bei 0,7354 g Substanz in 100 ccm Chlf. im KÖNIG-MARTENSSchen Spektrophotometer (eine 1 mm starke Schicht findet Verwendung), für α_1 $165,4^\circ$ und für α_2 $11,2^\circ$. Der Extinktionskoeffizient Σ ergibt sich aus nachfolgender Formel zu 19,0: $\Sigma = \frac{\lg \operatorname{tg} \alpha_1/2 - \lg \operatorname{tg} \alpha_2/2}{d}$, d ist

gleich der Dicke der beobachteten Schicht. Der Absorptionskoeffizient A ist gleich C/Σ , C ist die Konzentration in g pro l. A ergibt sich in diesem Falle zu 0,387.

Aus 3,05 g Rückstand wird das Chlorophyllan mit Chlf. extrahiert u. die Lsg. auf 250 ccm aufgefüllt. Der Extinktionskoeffizient ergibt sich zu 1,28, der Gehalt der Lsg. an Chlorophyllan folgt daraus zu $0,49536 = 4,06\%$ des rohen Chlorophyllrückstandes oder $0,68\%$ des trockenen *Alfalfas*. Zum Vergleich mit anderen Chlorophyllanen sind die Absorptionsbänder des sichtbaren Spektrums studiert. Bei 0,004 g per ccm Chlf. ergibt sich folgendes bei 5 mm Stärke: Band I $\lambda = 682,8 - 641,6 \mu\mu$; Band II $\lambda = 614,2 - 592,7 \mu\mu$; Band III $\lambda = 568,4 - 555,6 \mu\mu$; Band IV $\lambda = 543,4 - 531,6 \mu\mu$; Band V $\lambda = 513,2 - 494,1 \mu\mu$. Durch Vergleich der Photographie des ultravioletten Teiles des Spektrums mit den von Standardlsgg. folgt, daß das *Alfalfa-Chlorophyllan* 66% Neo- und 34% *Allochlorophyllan* enthält. Vf. will später den Einfluß der Wachstumsbedingungen auf die B. der beiden Chlorophyllbestandteile näher untersuchen.

In den Blättern wird Chlorophyll von mehr oder weniger *Karotin* u. *Lanthophyll* begleitet. Diese gelben Farbstoffe machen 0,23% des Gewichtes des trockenen *Alfalfas* aus und können durch Extraktion mit Ä. gewonnen werden. Das Chlorophyll des *Alfalfas* ähnelt sehr stark dem der Nessel. (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 1263—66. September. [1/7.] Nevada. Agric. Exp. Stat.) STEINHORST.

O. A. Oesterle, *Über die Bestandteile des Ipé tabaco-Holzes*. (Vgl. TH. H. LEE, Journ. Chem. Soc. London 79. 284; C. 1901. I. 530.) Um die Natur des von LEE aus dem genannten Holze isolierten *Tecomins* aufzuklären, kochte Vf. das zerkleinerte Holz mit 95%ig. A. aus, dampfte den Auszug zur Trockne, behandelte den Rückstand mit k. Bzl., entfernte einen Teil des in der Benzollsg. enthaltenen

Harzes durch PAe. und brachte die gereinigte Lsg. zur Krystallisation. Die mehrfach aus Bzl. u. A. umkrystallisierte Substanz erwies sich als ein Gemisch, welches durch k. Sodalsg. in einen l. u. einen unl. Anteil getrennt werden konnte. Die in k. Sodalsg. l. Substanz krystallisiert aus h. A. in gelben Nadeln oder Blättchen, F. 142—143°, ll. in den organischen Lösungsmitteln, l. in Alkalien und Alkalicarbonaten mit intensiv roter Farbe, l. in konz. H_2SO_4 mit gelbroter Farbe, die durch Zusatz von Borsäure nicht verändert wird. Die alkal. Lsg. wird durch Kochen mit Zinkstaub entfärbt, ebenso die orangerote Eg.-Lsg. bei der Einw. von Na u. HCl. Die entfärbten Lsgg. nehmen an der Luft sehr rasch ihre ursprüngliche Farbe wieder an. Möglicherweise ist das Tecomin identisch mit dem *Lapachol*. — Der in k. Sodalsg. unl. Anteil krystallisierte aus A. in hellgelben Nadeln vom F. 242°, während die alkoh. Mutterlauge derbe, gelbe Krystalle vom F. 239—240° lieferte. (Schweiz. Welschr. f. Chem. u. Pharm. 50. 529—32. 31/8.) DÜSTERBEHN.

A. Heiduschka und R. Wallenreuter, *Zur Kenntnis des Öles der Samen von Strychnos nux vomica*. (Vgl. HARVEY und WILKIE, Journ. Soc. Chem. Ind. 24. 718; C. 1905. II. 688.) Das zur Unters. dienende, von MERCK aus Samen strychni hergestellte Öl war zähflüssig, von brauner Farbe, mit schwach grüner Fluorescenz; der Geruch war unangenehm, der Geschmack schwach bitter. VZ. 124,4, REICHERT-MEISZLSche Zahl 3,7 HEHNERSche Zahl 81, SZ. 18,5, Säuregrad 330,4, Jodzahl nach 3 Stunden 64,5, nach 18 Stdn. 67,6. Das Unverseifbare, eine braune, harzartig riechende M., betrug ca. 20%; Jodzahl nach 3 Stdn. 45,4, nach 18 Stdn. 60,2. Wurde dieses Unverseifbare in h. Essigsäureanhydrid gel., u. die Lsg. sich selbst überlassen, so scheid sich zunächst eine gelbe M., weiterhin ein krystallinischer Körper ab. Letzterer krystallisierte aus A. in farblosen Blättchen vom F. 121° u. der Zus. $C_{40}H_{70}O_2$, Jodzahl nach 20 Stdn. 57,2. SALKOWSKI-HESSESche Rk.: Chlf. gelblich, H_2SO_4 blutrot. MOLESCHOTTSche Rk.: Gelbrote Färbung, auf Zusatz von Jodtinktur etwas stärkere Rotfärbung. LIEBERMANNsche Rk.: Im durchfallenden Lichte rote Färbung, im auffallenden grüne Fluorescenz. HIRSCHSOHNsche Rk.: Negativ. MACHSche Rk.: Nach dem Auswaschen mit W. blauschwarzer und roter Rückstand. — Beim Verseifen mittels alkoh. Kalilauge lieferte dieser Körper ein weißes, krystallinisches Pulver, F. 99°, Zus. $C_{38}H_{68}O$, Jodzahl nach 20 Stdn. 79,7. SALKOWSKI-HESSESche Rk.: Chlf. u. H_2SO_4 farblos, an der Berührungsstelle bildet sich ein roter Ring. LIEBERMANNsche Rk.: Im durchfallenden Lichte gelbrot, im auffallenden grün fluoreszierend.

Die aus der Essigsäureanhydridlg. zuerst abgeschiedene gelbe M. lieferte beim Umkrystallisieren aus absol. A. nahezu farblose Blättchen, F. 221°, Zus. $C_{32}H_{54}O_2$. SALKOWSKI-HESSESche Rk.: Anfangs waren weder Chlf., noch H_2SO_4 gefärbt, später zeigte letztere eine gelbe Färbung. LIEBERMANNsche Rk.: Schön purpurrot. Beim Verseifen mittels alkoh. Kalilauge lieferte der Körper ein Krystallpulver vom F. 186°. — Bei der direkten Behandlung des Unverseifbaren mit 0° k. PAe. vom Kp. 50° wurde ein dem letzteren sehr ähnlicher Körper vom F. 184° erhalten. — Beim Extrahieren des Unverseifbaren mit 80%ig. A. erhielten Vf. endlich eine geringe Menge eines krystallinischen Körpers vom F. 165°, welcher die SALKOWSKI-HESSESche und LIEBERMANNsche Rk. fast genau so wie Phytosterin gab.

Gibt man zu 1—3 ccm der Benzollsg. der obigen Körper ein frisch bereitetes Gemisch von 2 ccm Essigsäureanhydrid u. 3 Tropfen konz. H_2SO_4 u. schüttelt — modifizierte LIEBERMANNsche Rk. —, so beobachtet man bei dem Körper vom F. 121° nur eine gelblichgrüne Färbung, beim Körper vom F. 99° eine deutliche gelbe Färbung, beim Körper vom F. 221° eine schwach rosarote Färbung, beim Körper vom F. 186° eine violette Färbung, beim Körper vom F. 165° deutliche

Phytosterinrk. (Arch. der Pharm. 250. 398—402. 20/7. u. 7/9. München. Pharm. Inst. u. Lab. f. angew. Chemie d. Univ.) DÜSTERBEHN.

A. Diedrichs, *Über das Samenöl zweier Giftpflanzen.* a) *Zaunrübe*, *Bryonia dioica*. Die Zus. des ungeschälten Samens (Gew. im Mittel 13,5 mg pro Stück) war:

	a) ursprüngliche Substanz	b) Trockensubstanz
W.	14,41%	—
Fett (Ätherextrakt)	23,58 „	27,55%
Protein	19,18 „	22,41 „
Asche	1,74 „	2,03 „
Rohfaser + N-freie Extraktstoffe	41,09 „	48,01 „

Das extrahierte rötlichgelbe, dickflüssige Öl zeigte folgende Konstanten:

Refraktion bei 40°	67,2	Freie Ölsäure	0,9%
„ „ 25°	75,5	REICHERT-MEISSELsche Zahl	0,66
Jodzahl	135,09	Polenskezahl	0,30
Verseifungszahl	193,00	Hexabromidzahl	keine Fällung
HEHNERSche Zahl	95,63	Rk. nach BELLIER: blauviolette Färbung beim Schütteln,	
Säuregrad	3,2		

Die durch feste Anteile bei Zimmertemp. trüben, dickflüssigen Fettsäuren ergaben eine Refraktion bei 40° von 52,5, Jodzahl 141,87, Verseifungszahl 201,43 und mittleres Mol.-Gew. 278,8. — b) *Goldregen*, *Cytisus laburnum*. Das aus den Samen mit Ä. extrahierte dickflüssige, bräunlichgelbe Öl zeigte folgende Konstanten:

Refraktion bei 40°	65,3	Hexabromidzahl	keine Fällung
„ „ 25°	71,1	Rk. nach BELLIER: beim Schütteln blauviolette Färbung.	
Jodzahl	131,70		
Verseifungszahl	192,60		

Am Boden des Verseifungskölbchens schieden sich gelbgefärbte Teilchen ab. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 19. 238—39. Oktober. Goch.) ROTH-Cöthen.

K. Feist und Heinrich Haun, *Über das Tannin aus chinesischen Galläpfeln.* *Chinesisches Tannin* wurde der Hydrolyse unterworfen und mit Ä. extrahiert. Die wss. Lsg. wurde zum Sirup eingedunstet und erwies sich als *Glucose*, der ätherische Auszug hinterließ beim Eindunsten und Trocknen bei 100° 93,5% *Gallussäure*. Die Spaltungsprodd. sind nach dieser Methode nicht streng quantitativ zu erhalten. Bei der Hydrolyse wird der größte Teil der Gallussäure leicht abgespalten, während ein kleiner Teil nur schwierig in Lsg. geht. Neben diesem Tannin konnte in den chinesischen Galläpfeln im Gegensatz zu den türkischen Gallen als kristallisierte Verb. nur Gallussäure u. keine Glucogallussäure aufgefunden werden. Die Prüfung des opt. Verb. ergab für türkisches u. chinesisches Tannin Zahlen, die große Abweichungen aufweisen. (Chem.-Ztg. 36. 1201—2. 12/10. [14/8.] Pharmazeut.-chem. Abt. des chem. Univ.-Lab. Gießen.) JUNG.

K. C. Neumann & Co., *Vergleichende Analysen von Zuckerrüben aus Böhmen.* Kurze tabellarische Zusammenstellung der Untersuchungsergebnisse von im Vereinslaboratorium Ing. K. C. NEUMANN & Co. in Prag geprüften Zuckerrüben in den letzten drei Jahren. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 37. 28. Oktober.) RÜHLE.

V. Grafe und V. Vouk, *Untersuchungen über den Inulinstoffwechsel bei Cichorium Intybus L. (Cichorie). I. Keimungsstoffwechsel.* Als wesentlichstes Ergebnis der vorliegenden Unters. sind hervorzuheben die Entstehung von Inulin aus Fett beim Keimungsprozeß und die Entstehung des Inulins als höchstwahrscheinlich unmittelbares Prod. der CO_2 -Assimilation. Außerdem wird zum ersten Male mit voller Sicherheit das Auftreten von Inulin im Samen der Cichorie gefunden. (Biochem. Ztschr. 43. 424—33. 31/8. [6/7.] Wien. Pflanzenphysiol. Inst. d. Univ.)

RONA.

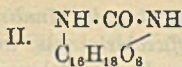
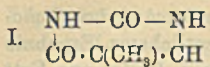
Th. Bokorny, *Über die physiologische Einwirkung einiger Neutralsalze von Alkali- und Alkalierdmetallen auf grüne Pflanzen.* Calciumnitrat liefert einen starken Anreiz zum Wachstum und Stärkeverbrauch von *Spyrogyren*, dem aber das Licht entgegenwirkt, so daß die Wrkg. des Salzes nicht zur Geltung kommt, wenn der $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Vers. am Lichte angestellt wird. Die anderen untersuchten Salze [KNO_3 , CaSO_4 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, MgSO_4] blieben in ihrer Wrkg. hinter der des $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ zurück. Bei den Keimpflanzen von Bohnen, Linsen, Erbsen ist ebenfalls eine beschleunigende Wrkg. des $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ zu beobachten. Rubidiumsulfat hemmt in Konzentrationen von 0,5% die Entwicklung der Keimlinge, während 0,2% Rubidiumsulfat fördernd wirkt. Ähnlich liegen die Verhältnisse beim Lithiumsulfat. Weitere Einzelheiten der Unters., deren Ergebnisse tabellarisch zusammengestellt sind, vgl. Original. (Biochem. Ztschr. 43. 453—77. 31/8. [10/6.] München.)

RONA.

Werner Schulemann, *Chemische Konstitution und Vitalfärbungsvermögen.* (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 11. 307. — C. 1912. II. 1295.) GUGGENHEIM.

Casimir Funk, *Die Darstellung der Substanz, deren Abwesenheit im Futter bei Vögeln Polyneuritis verursacht, aus Hefe und anderen Nahrungsmitteln.* Da auch Hefe, wie die Reisschalen, eine Heilwrkg. auf polyneuritiskranke Tauben besitzt, so wurde die in den Reisschalen nachgewiesene curative Substanz, $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_7$ (vgl. Journ. of Physiol. 43. 395; C. 1912. I. 1239), auch im Hefextrakt vermutet. Die Isolierung gelang durch Verarbeitung eines hydrolysierten, sowie eines nicht hydrolysierten Hefextraktes. Im ersten Fall wurden 75 kg lufttrockener, gepulverter Hefe in Portionen von $2\frac{1}{2}$ kg mit je 4 l A. extrahiert. Der A.-Extrakt rückstand von je $12\frac{1}{2}$ kg Hefe wurde mit 1 l 10%ig. H_2SO_4 5 Stdn. hydrolysiert, von den Fettsäuren abfiltriert, verd., bis die Lsg. 5%ig schwefelsauer war, und mit Phosphorwolframsäure ausgefällt. Der getrocknete Nd., 927 g von 75 kg Hefe, wurde mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ zers., mit HNO_3 neutralisiert u. auf 1 l konz. Nach Ausfällung der Purinbasen mit AgNO_3 , bei partieller Sättigung mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ wurde durch völlige Sättigung mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ein Nd. erhalten, der nach Zers. mit H_2S und Entfernung des Ba 0,6 g der wirksamen Substanz lieferte, welche die gleichen Eigenschaften wie die aus Reisschalen isolierten besaß. Bei der Aufarbeitung des Extraktes ohne Hydrolyse wurden 100 kg Hefe mit A. ausgezogen, der Rückstand mit W. extrahiert u. der Rückstand wie oben mit Phosphorwolframsäure, $\text{Ba}(\text{OH})_2$, AgNO_3 behandelt. Im AgNO_3 wurde *Uracil*, jedoch keine curative Substanz nachgewiesen. Diese fand sich als 1. Kombinationsprod. im Filtrat. Nach der Isolierung mit Phosphorwolframsäure u. Hydrolyse mit 5% H_2SO_4 wurde ein Teil in der HgSO_4 -Fällung neben *Thymin* und *Uracil* niedergeschlagen, 0,05 g fanden sich im Filtrat. — Analoge Behandlung von Trockenmilch, Ochsenhirn, Leimlsg. ergab geringe Mengen derselben Substanz. Aus 51 kg Reisschalen wurden nach einem ähnlichen Verf. 0,6 g *Allantoin* (F. 231^o) erhalten. Allantoin besitzt keine curative Wrkg.

Die Polyneuritis heilende Verb. $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_7$, welche in der 1. Mitteilung als Nitrat angesprochen worden war, ist eine Base, welche nach ihrem Verhalten in



die Pyrimidinreihe gehört u. der in Analogie zur Formel I. des Thymins die Formel II. zugeschrieben wird. Ihrer großen physiologischen Bedeutung wegen wird sie vom Vf. *Vitamin* genannt. (Journ. of Physiol. 45. 75—81. 2/8. London. LISTER Inst. of Preventive Med. Biochem. Abt.)

GUGGENHEIM.

Gabriel Bertrand und F. Medigreceanu, *Untersuchungen über die Gegenwart und Verteilung des Mangans in den Organen der Tiere*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 11. 857—68. 20/8.—5/9. — C. 1912. II. 273.)

DÜSTERBEHN.

Donald D. van Slyke und Gustav M. Meyer, *Der Aminosäure-N des Blutes. Vorläufige Versuche über Proteinassimilation*. Mit Hilfe der gasometrischen Methode zur Best. von Aminosäure-N ließ sich zeigen, daß Hundeblut normalerweise Aminosäure-N enthält. Die Menge desselben betrug bei Hunden, die 20—24 Stdn. gefastet hatten, 0,003—0,005 g pro 100 ccm Blut. 12 g Alanin, welche man einem Hunde im Verlauf von 13 Min. intravenös injizierte, verschwanden aus dem Blutstrom so rasch, daß 5 Min. nach der Injektion nur noch 1,5 g, und 30 Min. später nur noch 0,4 g im Blut nachzuweisen waren. Im Harn wurden nur 1,5 g ausgeschieden; die Hauptmenge der injizierten Aminosäure wurde demnach von den Geweben aufgenommen. Nach Resorption von 10 g Alanin vom Dünndarm aus stieg der Aminosäure-N-Gehalt des Blutes der Vena mesenterica von 0,0039 g auf 0,0063 g pro 100 ccm. Während der normalen Fleischverdauung stieg der Aminosäure-N-Gehalt des Blutes erheblich an; die Zunahme war in der Arteria femoralis annähernd die gleiche wie in der Vena mesenterica. — Mit dem Nachweis von Aminosäure-N im normalen Blut wird die Hypothese, daß die bei der Verdauung gebildeten Aminosäuren beim Durchgang durch die Darmwand in Blutprotein umgewandelt werden, überflüssig. Die Aminosäuren passieren vielmehr als solche die Darmwandungen, gehen direkt in den Blutstrom über u. werden durch diesen den Körperzellen zugeführt. (Journ. of Biol. Chem. 12. 399—410. Sept. New York. ROCKEFELLER Institute for Medical Research.)

HENLE.

W. Manchot, *Über das Gasbindungsvermögen des Blutfarbstoffes*. Die Beobachtung des Vfs., daß der Blutfarbstoff beim Verdünnen von Blut mit W., isotonischen und hypertonschen Lsgg. eine Zunahme des Gasbindungsvermögens zeigt (LIEBIGs Ann. 370. 241; C. 1910. I. 546; vgl. hierzu HEOBNER und ROSENBERG, Biochem. Ztschr. 38. 345; C. 1912. I. 1339), wird erklärlich, wenn man bedenkt, daß das Gasbindungsvermögen des Blutfarbstoffes durch die im Blute befindliche CO_2 beeinflußt wird. Es ergibt sich eine vereinfachte Vorstellung vom Mechanismus der *Atmung* durch die Annahme, daß Hämoglobin CO_2 und Sauerstoff in konkurrierenden Rkk. bindet. Es lassen sich auch Analogien für den Vorgang, der hier statthat, bei rein chemischen Prozessen feststellen. (Biochem. Ztschr. 43. 438—44. 31/8. [12/6.] Würzburg. Chem. Inst. d. Univ.)

RONA.

J. Forssman und Assar Hintze, *Die heterologe Toxizität der Antisera*. Die für Meerschweinchen toxische Subst. der Antihammelsera ist, wie schon von DOEBR und WEINFURTER hervorgehoben ist, ein Prod. des Immunisierungsprozesses; sie wird nicht nur von Hammelblutkörperchen, sondern auch von Meerschweinchenorganen (Nieren) fixiert. Ein solcher Körper wird durch Injektionen von Meerschweinchenorganen (Nieren) bei Kaninchen ebenfalls erzeugt. Dieser, ebenso wie der im gewöhnlichen Antihammelserum befindliche Antikörper entwickelt sich nicht immer parallel mit den anderen Antikörpern. Die toxische Wrkg. des Hammelantisera für Meerschweinchen hängt sehr wahrscheinlich — soweit man das aus

Bindungsverh. im Reagensglase beurteilen kann — davon ab, daß diese Sera sich mit den Meerschweinchenorganen verbinden, wodurch dann sekundär das Gleichgewicht der Kolloide im Blute gestört und eine Änderung der Gerinnungsverhältnisse verursacht wird. (Biochem. Ztschr. 44. 336—48. 20/9. [22/7.] Lund [Schweden]. Pathol. Inst. d. Univ.)

PROSKAUER.

Fr. Wolff, *Über den Verlauf der Antikörperkurve beim Kaninchen nach intravenöser Injektion.* Nach einmaliger intravenöser Injektion von Rinderblutkörperchen beim Kaninchen gelingt es, weitgehende Gesetzmäßigkeiten im Verhalten der Hämolysinkurve festzustellen, die als Grundlage für die Beurteilung pharmakologischer Wrkg. auf die Produktion von Antikörpern dienen können. Diese Gesetzmäßigkeiten treten aber nur innerhalb eines- u. desselben Wurfs mit hinreichender Schärfe zutage, so daß in dieser Richtung lediglich solche Tiere untereinander vergleichbar sind. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 14. 668—85. 39/9. [26/6.] Heidelberg. Universitäts-Kinderklinik.)

PROSKAUER.

A. Korff-Petersen und H. Brinkmann, *Versuche und kritische Bemerkungen zur Weichardtschen Epiphaninreaktion.* Die Ausschläge bei der Epiphaninrk. in ihrer neuesten Ausführung werden zum geringen Teil durch Meßfehler, zum weit- aus größeren Teil durch den Einfluß der Luft-CO₂ auf das Bariumhydrat bewirkt. Diese Fehlerquelle ist imstande, bei „blinden Verss.“ Kurven zu liefern, die denen von WEICHARDT als spezifisch für die Epiphaninrk. bezeichneten durchaus gleichen können. Durch besondere Maßnahmen lassen sich die Fehlergrenzen auf ein Minimum beschränken. Je kleiner indessen die Ausschläge bei blinden Verss. werden, um so mehr schrumpfen auch die Kurven der Epiphaninrk. mit Antigen und Antikörpern zusammen. Sie liegen alle innerhalb der jedesmaligen Fehlerquellen. Eine spezifische Beeinflussung der bei den Epiphaninrk. angewandten großen Mengen von H₂SO₄ u. Barytllsg. durch die bei der Rk. üblichen sehr kleinen Mengen von Antigen-Antikörperverb. gibt es nicht. Die Epiphaninrk. kann aber weder einen Anspruch darauf erheben, bisher unbekannte Beziehungen zwischen Antigen und Antikörper aufgedeckt zu haben, noch scheint sie geeignet, diese Vorgänge dem chemischen Verstehen näher zu bringen. Es kann nicht gelingen, mit diesem Verf. Schwangerschaftsdiagnosen vorzunehmen oder Typhusbacillen im W. aufzufinden; auch muß der Vers., damit die Organspezifität des Uveaeiweißes zu demonstrieren, als aussichtslos bezeichnet werden. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 72. 343—61. Berlin. Hygien. Inst. d. Univ. Berlin.)

PROSKAUER.

P. A. Levene und W. A. Jacobs, *Über Cerebronsäure.* Durch Erhitzen von Cerebrin mit methylalkoh. H₂SO₄, Verseifung des Prod. mittels alkoh. NaOH, wiederholtes Umkrystallisieren aus Ä., PAe. oder Lg. und Fraktionieren aus methylalkoh. Lsg. unter Zusatz von alkoh. Li-Acetatlg. gelang es, eine *d*- und eine *i*-Cerebronsäure zu gewinnen. *d*-Cerebronsäure, C₂₂H₅₀O₃ schm. bei 106—108° und hat $[\alpha]_D^{20} = 4,16$ (0,2229 g in 5 ccm Pyridin); *i*-Cerebronsäure schm. bei 82—84° und ist in Ä., PAe. und Lg. leichter l. als das *d*-Isomere. Die Oxydation der Cerebronsäure mit KMnO₄ in alkal. Lsg. ergab eine S. von der Zus. C₂₄H₄₈O₂ und vom F. 81 bis 82° (Lignocerinsäure?); durch Reduktion der Cerebronsäure mit P und HJ wurde ein KW-stoff C₂₅H₅₂ vom F. 53—56° (Pentakosan?) erhalten. Vermutlich ist Cerebronsäure *n*- α -Oxypentakosansäure, CH₃·(CH₂)₃₂·CHOH·CO₂H. (Journ. of Biol. Chem. 12. 381—88. Sept. New York. ROCKEFELLER Institute for Medical Research.)

HENLE.

P. A. Levene und W. A. Jacobs, *Über die Cerebroside des Gehirngewebes.* Nach der Vorschrift von PARCUS aus Gehirn dargestelltes Uvecebrin wurde zu-

nächst aus absol. A. und sodann aus Eg. oder aus Pyridin + A. fraktioniert; die einzelnen Fraktionen wurden analysiert und auf ihren F. und ihr Drehvermögen untersucht. Dabei zeigte sich, daß die als *Cerebron*, *Cerebrin* und *Kerasin* beschriebenen Verbb. chemisch identisch sind u. Gemische stereoisomerer Substanzen darstellen. Die Zus. der Verbb. entsprach der Formel $C_{46}H_{93}O_9N$; Kerasin war inaktiv; Cerebrin zeigte $[\alpha]_D^{25} = +1,88^\circ$ (0,509 g in 10 ccm Pyridin). Zweckmäßigerweise kann man Cerebrin u. Cerebron d-Cerebrin und Kerasin d-l-Cerebrin nennen. (Journ. of Biol. Chem. 12. 389—98. Septbr. New York. ROCKEFELLER Institute for Medical Research.) HENLE.

P. A. Levene und W. A. Jacobs, *Guaninhexosid als Produkt der Hydrolyse von Thymusnucleinsäure*. Mit Hilfe eines Enzyms (um was für ein Enzym es sich handelt, wird nicht angegeben) gelang es, Thymusnucleinsäure zu hydrolysieren unter B. eines *Guaninhexosids*, $C_{11}H_{15}O_6N_5$, welches aus h. alkoh. Lsg. als semikrystallinische Substanz erhalten wurde und bei der Hydrolyse durch Erhitzen mit 2%ig. H_2SO_4 Guanin und Glucose lieferte. (Journ. of Biol. Chem. 12. 377—79. Septbr. New York. ROCKEFELLER Institute for Medical Research.) HENLE.

P. A. Levene und W. A. Jacobs, *Über die Struktur der Thymusnucleinsäure*. Thymusnucleinsäure aus Fischsperma wurde 2 Stdn. lang mit 2%ig. H_2SO_4 gekocht; das Reaktionsprod. wurde mit Phosphorwolframsäure behandelt. In dem Filtrat von dem Phosphorwolframsäureniederschlag fanden sich *Hexothymidindiphosphorsäure*, $C_{11}H_{18}O_{13}N_3P_2$, u. *Hexocytidindiphosphorsäure*, $C_{10}H_{17}O_{12}N_3P_2$. Erstere liefert ein Brucinsalz von der Zus. $(C_{23}H_{26}O_4N_2)_4C_{11}H_{18}O_{13}N_3P_2$ (Krystalle aus 85%ig. A., F. ca. 172° , unl. in k. W., A., zll. in h. verd. A.), ein Ba-Salz von der Zus. $Ba_2C_{11}H_{14}O_{13}N_3P_2$ (weißes Pulver), und gibt beim Erhitzen mit 10%ig. H_2SO_4 auf 125° Thymin und Lävulinsäure. Hexocytidindiphosphorsäure liefert ein Brucinsalz von der Zus. $(C_{23}H_{26}O_4N_2)_4C_{10}H_{17}O_{12}N_3P_2$ (Prismen aus h. 95%ig. A.), ein Ba-Salz von der Zus. $Ba_2C_{10}H_{13}O_{12}N_3P_2$ (amorphes Pulver) und gibt bei der Hydrolyse Lävulinsäure und Cytosin. (Journ. of Biol. Chem. 12. 411—20. Septbr. New York. ROCKEFELLER Institute for Medical Research.) HENLE.

Edmund Mellanby und F. W. Twort, *Über das Vorkommen von β -Imidazolyläthylamin in der Darmwand mit einer Methode zur Isolierung eines Bacillus aus dem Darmkanal, der Histidin in diese Substanz zu verwandeln vermag*. Die Entdeckung eines kreatinzerstörenden Bacillus im Darminhalt (vgl. S. 201), sowie die Möglichkeit der B. von β -Imidazolyläthylamin aus Histidin u. Faecesbakterien veranlaßte die Vff. die Beziehungen des kreatinzerstörenden Bacillus zum Vorkommen von β -Imidazolyläthylamin im Darminhalt bzw. zur B. dieser Base aus Histidin festzustellen. Nach den Unterss. ist jedoch dieser Bacillus nicht imstande Histidin zu decarboxylieren. Hingegen gelang es, aus dem Faeces ein weiteres Bakterium auf anäroben Bouillonkulturen zu isolieren, welches nach zweimaliger Zwischenkultur schließlich auf einer Lsg. von 1 g Histidin 0,01 CaCl₂ + 0,02 g MgSO₄ + 0,1 g KH₂NO₄ u. 1 g NH₄-Tartrat in 100 ccm kultivierbar war. Dieses Bakterium gehört zur Typhoid-Coli-Gruppe, es ist ein schmales, unbewegliches, Gram negatives Stäbchen, kultivierbar auf Agar, Gelatine und Fleischbrühe. Milch wird koaguliert, Gelatine nicht verflüssigt. In Glucose, Lactose oder dulcithaltigen Medien bilden sich S. und Gas. Das Bakterium eignet sich zur *Darst. von β -Imidazolyläthylamin aus Histidin*, am besten, wenn man 1 g Histidin in 1 l Ringer mit der 24-stdg. Kultur zweier Glycerinagarröhrchen impft und bei 37° 8 Tage einwirken läßt. Ggw. von S. oder säurebildender Glucose verhindert die B. von β -Imidazolyläthylamin. Dieser Umstand stützt die von METSCHNIKOFF eingeführte

Heilmethode mittels Milchsäure produzierender Bakterien bei Darmerkrankungen, deren Ursache mit viel Wahrscheinlichkeit in der B. u. Resorption imidazoläthyl-ähnlicher Amine im Darmkanal zu suchen ist. (Journ. of Physiol. 45. 53—60. 2/8. London. Physiol. Lab. des St. THOMAS Hospital und Brow. Inst. d. Univ.)

GUGGENHEIM.

Arno Klopfer, *Experimentelle Untersuchungen über die W. H. Schultzesche Oxydasereaktion*. Der mkr. sichtbar zu machende Indophenol-Oxydasegehalt der verschiedenen Tierorgane (Niere, Leber, Herz, Milz) ist bei den verschiedenen Tieren sehr gleichmäßig. Bei der Niere zeigt sich eine scharfe Differenzierung der Rinde von den Markbestandteilen. Fett nimmt ebenfalls die Indophenolfärbung an, der Farbenton ist rotviolett zum Unterschied von der hellblauen Oxydasefärbung. Eine Verwechslung ist auch wegen der zeitlichen Differenz des Reaktionseintrittes ausgeschlossen. Die Oxydasereaktion der drüsigen Zellen und der Muskulatur wird durch Kochen und Fixierung in A. und Formalin zerstört, dagegen vertragen die oxydativen Granula der Leukocyten diese Fixierung. Verss. die Oxydasen der drüsigen Organe und der Muskulatur durch Einwrkgg., welche die innere Oxydation schädigen, zu beeinflussen, gaben eine deutliche Verminderung der Granula bei länger dauernder Absperrung der Blutzufuhr durch 5-stdgs. Unterbinden der zuführenden Arterien und durch langsame Erstickung durch Leuchtgas. Dagegen ließ sich durch länger dauernde Venenstauung, durch Vergiftung mit HCN, P, Chloralhydrat, As und einem Saponin kaum eine mkr. nachweisbare Verringerung der Oxydasen der drüsigen Organe und der Herzmuskulatur erreichen. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ter. 11. 467—76. 31/8. Rostock. Inst. f. Pharmakol. u. physiol. Chemie.)

GUGGENHEIM.

O. Kammann und W. Gaetgens, *Experimentelle Untersuchungen über die Bindung von Pollentoxin und Antitoxin*. Die Neutralisation des Heufiebergiftes durch das entsprechende Antitoxin folgt streng dem Gesetze der multiplen Proportionen. Einer unverkennbaren physikalischen Bindung folgt in der 2. Phase die feste chemische Bindung. Das Heufiebertoxin ist hitzebeständiger als sein zugehöriges Antitoxin; jenes kann daher durch Erhitzen auf 72° aus neutralen Mischungen wieder in Freiheit gesetzt werden. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 14. 646—62. 30/9. [25/6.] Hamburg. Staatl. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

Percy Waentig und Otto Steche, *Über die fermentative Hydroperoxydzersetzung*. 3. Mitteilung. (2. Mitteilung, Ztschr. f. physiol. Ch. 76. 177; C. 1912. I. 836.) Die durch die große Oberflächenentwicklung der kolloidalen Fermentteilchen bedingten Adsorptionsvorgänge, die sich auf den reagierenden Stoff und das Reaktionsprodukt, weiterhin auf zufällig vorhandene oder künstlich dem Reaktionsgemisch zugefügte Stoffe erstrecken, bewirken, daß die fermentative Hydroperoxydzersetzung nicht nach dem Schema einer Rk. 1. Ordnung vor sich gehen kann. Daß eine Adsorption durch die Kolloidteilchen stattfindet, ist durch den außerordentlich hohen Übersättigungsgrad in bezug auf den bei der Rk. gebildeten Sauerstoff, der durch starke Rührwirkung nur sehr schwer aufgehoben wird, sehr wahrscheinlich. Die gemessene Reaktionsgeschwindigkeit ist die eines Diffusionsvorganges, welche die durch Berücksichtigung der Adsorptionsisotherme modifizierte Form erhält:
$$-\frac{dx}{dt} = K' \cdot \alpha \cdot c^{1/n}$$
, worin α einen für das System charakteristischen Adsorptionskoeffizienten, $1/n$ den Adsorptionsexponenten darstellt. Da nun die Adsorption sich sowohl auf den reagierenden Stoff als auf das Reaktionsprodukt erstreckt, so steigen zunächst infolge der H_2O_2 -Aufnahme durch die Fermentteilchen die K-Werte an; alsdann bewirkt die Adsorption des immer mehr zunehmenden Sauerstoffs eine

Schwächung des Ferments, so daß die K-Werte konstant werden oder abnehmen. Bei höherer Peroxydkonz. erfolgt der Ablauf der Rk. infolge der stärkeren Sauerstoffadsorption durch das Ferment und der daraus folgenden stärkeren Beeinträchtigung des Diffusionsvorganges insgesamt langsamer, die Konstanz der K-Werte aber wird durch das gebildete Adsorptionsgleichgewicht eine bessere. Die Adsorption erklärt die schwere Reproduzierbarkeit der Verss. Ebenso stehen mit ihr in Einklang die Erscheinung, daß Fermentschwächung eine Abnahme des absteigenden Ganges der K-Werte zur Folge hat, und die abnorme Empfindlichkeit der besonders gereinigten Fermentlösungen. Daß bei längerem Verfolg der Rk. das Ferment im allgemeinen sich nicht mehr ändert, ist durch ein den erreichbaren Übersättigungsgrad der Lsg. geregeltes Adsorptionsgleichgewicht bedingt. Der Einfluß der Temp., der in einer sehr geringen Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit und auffallenden Änderung des Reaktionsverlaufes besteht, ist ebenfalls auf die Adsorption zurückzuführen.

Die *Sauerstoffadsorption des Fermentes* ist direkt erwiesen, 1. durch das Anwachsen der Reaktionsgeschwindigkeit, die eintritt, wenn man durch Schütteln die während der Rk. auftretende Sauerstoffübersättigung aufhebt — beim Schütteln im Vakuum wird dessen Wirkung noch bedeutend gesteigert —, 2. dadurch, daß Sättigung der Fermentlösung mit Sauerstoff vor der Rk. eine erhebliche Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit und nebenher eine gute Konstanz der K-Werte bewirkt. Weiterhin wurde durch gasvolumetrische Verss. festgestellt, daß die Sauerstoffübersättigung um so größer ist und sich durch Rühren um so schwerer beseitigen läßt, je größer die Fermentkonzentration ist. Ebenso verhalten sich Fermentkatalyse und Jod-Ionenkatalyse des Peroxyds hinsichtlich Vorbehandlung mit Sauerstoff und Rührwirkung deutlich verschieden.

Die nach früheren Mitteilungen gemachten Beobachtungen, daß eine Geschwindigkeitszunahme beim Übergang von CO_2 -haltigem zu CO_2 -freiem W. im Reaktionsgemisch erfolgt, sind durch eine Änderung des Adsorptionszustandes bedingt. Daß eine weitere Reaktionsbeschleunigung durch einen OH-Ionengehalt, der dem Farbumschlag des Phenolphthaleins entspricht, erzielt wird, kann durch die zerteilende Wrkg. der OH-Ionen auf Suspensionen gegeben sein, wodurch die wirksame Oberfläche vergrößert wird. Da allgemein Säuren und Basen tiefgreifende Änderungen von Eigenschaften der Eiweißsole bewirken, die mit ihrem Adsorptionsvermögen in engem Zusammenhang stehen, so werden dadurch die Änderungen im Verlaufe und der Geschwindigkeit der Rk. leicht erklärt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 79. 446—503. 19/7. [15/6*.] Leipzig. Lab. f. angew. Ch. der Univ.) FÖRSTER.

D. Noel Paton und W. C. Mackie, *Die Leber in ihrer Beziehung zum Kreatinumsatz des Vogels*. Ausschaltung der Leber beim Vogel (Ente, Gans) bewirkt trotz einer tiefgehenden Änderung in der NH_3 -N- und Harnsäure N-Verteilung keine Verschiebung im Kreatinumsatz, der danach von der Leber unabhängig verläuft. (Journ. of Physiol. 45. 115—18. 2/8. Glasgow. Physiol. Lab.) GUGGENHEIM.

Otto C. Glaser, *Die Entwicklungsarbeit im Fundulusei*. VII. Beitrag zur *Energetik der Ontogenese*. Die spezifische Entwicklungsarbeit im Fundulusei ist, wenigstens für die embryonale Trockensubstanz, annähernd von der gleichen Größe wie im Hühner- u. Seidenspinnerei (1,4 Cal. pro 1 g Embryo). Wie bei letzteren, so liefert auch beim Fundulusei die chemische Energie des Fettes die Entwicklungsarbeit, d. h. es wird während der Embryogenese hauptsächlich Fett verbrannt. (Biochem. Ztschr. 44. 180—84. 9/9. [2/5.] Budapest. Kgl. ung. tierphysiolog. Versuchsstation.) RONA.

U. Suzuki, T. Shimamura und S. Odake, *Über Oryzanin, ein Bestandteil der Reiskleie, und seine physiologische Bedeutung*. Ein für das tierische Leben unentbehrlicher Bestandteil der Reiskleie ist das „Oryzanin“. Auch künstliche Gemische aus Eiweiß, Kohlenhydrat, Fett und Salzen können das Leben der Tiere (Hühner, Tauben, Mäuse u. a. m.) ohne Oryzanin nicht erhalten. Hunde können nicht mit ausgekochtem Fleisch und geschältem Reis existieren, und nach 3—4 Wochen sind sie vollständig abgemagert. Wenn man aber den so abgemagerten Hunden täglich 3 g alkohol. Extrakt oder 0,3 g Oryzanin zuführt, so werden sie bald geheilt. — Zur Darst. des Oryzanins werden 300 g entfettete Reiskleie mit 1 l A. (85—90%) am Rückflußkühler 3 Stdn. gekocht, dieses 4 mal wiederholt, die gesamten alkoh. Auszüge eingedampft, mit Ä. geschüttelt, um die Fette usw. zu entfernen und weiter eingedampft. Der alkoh. Extrakt wird mit W. auf 100 ccm. verd., mit H_2SO_4 bis zu 3% versetzt und mit 20—30 ccm 30%iger Phosphorwolframsäurelsg. gefällt. Der Nd. wird in üblicher Weise mit Barythydrat behandelt, das Filtrat eingedampft. Ausbeute an „Rohoryzanin“ 0,4% des Ausgangsmaterials. — Charakteristisch für das Rohoryzanin ist die blutrote Färbung mit p-Diazobenzolsulfonsäure. Mit Phosphormolybdänsäure weißlichgrüne Färbung, nach NH_3 -Zusatz wieder Lsg. unter tiefindigoblaue Färbung. Blaue Jod-Stärkelsg. wird durch wss. Lsg. von Oryzanin entfärbt. Mit Alkaloidreagenzien Fällungen. — Wird 1 g Rohoryzanin mit 3%iger HCl oder H_2SO_4 2 Stdn. lang erhitzt, so erhält man aus dem h. Filtrat der Lsg. Krystalle, die aus A. umkrystallisiert werden. So erhält man eine α - und β -Säure, die sich durch ungleiche Löslichkeit in A. unterscheiden. Zus. der α -Säure $C_{10}H_8NO_4$; Zus. der β -Säure $C_{18}H_{16}N_2O_6$. — Beide Säuren sind in k. W. wl.; die wss. Lsg. reagiert sauer. — Sie geben die für das Oryzanin charakteristischen Rkk. — Außer diesen sind als Spaltprodd. gefunden worden ziemlich viel Cholin (im besten Falle ca. 2 g Cholinpikrat aus 4 g Rohoryzanin) und Traubenzucker, und Nicotinsäure (m-Pyridincarbonsäure). Ausbeute an Nikotinsäurepikrat beträgt ca. 0,5 g aus 4 g Rohoryzanin. Annähernd wurden gefunden aus 100 Teilen Rohoryzanin 10 Teile α - und β -Säure, 30 Teile Cholin und Nicotinsäure, 23 Teile Traubenzucker. — Wird eine konz. wss. Lsg. des weiter gereinigten Rohoryzanins mit wenig Pikrinsäure verrieben, so scheidet sich das Oryzaninpikrat als gelbbraune, flockige Fällung aus, die beim Stehen krystallinisch wird. Aus Aceton mkr. Nadeln. (Biochem. Ztschr. 43. 89—153. 29/7. [1/6.] Tokio. Agric. Coll. Univ.)

RONA.

F. Verzár, *Der Einfluß des Sauerstoffmangels auf die Gewebsatmung*. Aus dem O-Verbrauch der Submaxillaris, des Skelettmuskels, der Niere und des Herzens des unter vermindertem O-Druck atmenden Tieres werden Schlüsse auf den in diesen Organen normalerweise bestehenden O-Druck gezogen. Details vgl. Original. (Journ. of Physiol. 45. 39—52. 2/8. Cambridge. Physiol. Lab.) GUGGENHEIM.

N. Zuntz, *Zur Erklärung der Versuchsergebnisse von Chauveau über die Minderwertigkeit der Fette Kohlenhydraten gegenüber als Energiespender bei Muskelarbeit*. Im Anschluß an die Mitteilung von L. S. FRIDERICIA (S. 1137) weist Vf. darauf hin, daß von ihm bereits vor 13 Jahren nicht nur dieselbe Erklärung für die fragliche Erscheinung gegeben, sondern auch tiefer auf die Ursache eingegangen wurde. (Vgl. Verhandl. d. physiol. Ges. zu Berlin, 26. März 1898.) (Biochem. Ztschr. 44. 290—91. 9/9. [16/7.] Berlin. Tierphysiol. Inst. der landw. Hochschule.)

RONA.

A. I. Ringer, *Proteinstoffwechsel bei experimentellem Diabetes*. Es wurden Verss. angestellt über die N- und Glucoseausscheidung im Harn phlorrhizinisierter und pankreatektomierter Hunde. Das Ansteigen des Proteinstoffwechsels bei Phlor-

rhizinglucosurie wird zum Teil auf die in diesem Zustande herrschende Hypoglykämie zurückgeführt. Die Verabreichung von Glucose in kleinen Mengen wirkte bei phlorrhizinisierten Tieren eiweißsparend, obwohl die gesamte Glucose im Harn ausgeschieden und nicht verbrannt wurde. Diese Beobachtung stützt die Hypothese von LANDERGREN, daß im Hungerzustand ein bestimmter Anteil des Proteins für die B. von Glucose verbraucht wird, und daß dieser Anteil durch Kohlenhydrate, aber nicht durch Fett, ersetzt werden kann. — Bei Pankreasdiabetes stieg der Eiweißstoffwechsel nicht so stark an wie bei Phlorrhizindiabetes. Die Verabreichung von Glucose bei Pankreasdiabetes war ohne eiweißsparende Wirkung. (Journ. of Biol. Chem. 12. 431—45. Sept. Philadelphia. Physiol.-chem. Abt. d. Univ.)

HENLE.

Paul Hári, *Weiterer Beitrag zur Kenntnis des Einflusses der intravenösen Bluttransfusion auf den Gaswechsel*. Die Steigerung des Energieverbrauchs, die bei Hunden nach einer homogenen intravenösen Bluttransfusion eintritt, ist der durch die vergrößerte Blutmenge gesteigerten Herzarbeit zuzuschreiben, u. nicht etwa einem durch das körperfremde Blut bedingten Reiz, der die Stoffzersetzen beschleunigt. (Biochem. Ztschr. 44. 1—5. 6/9. [2/5.] Budapest. Physiol.-chem. Inst. d. Univ.)

RONA.

Paul Hári und Stefan von Pesthy, *Hat die Temperatur der Nahrung einen Einfluß auf den Gaswechsel des Menschen?* Die hauptsächlichsten Ergebnisse der Arbeit sind die folgenden. Der Genuß von 1 l ca. 4° kalter Milch erzeugt im Menschen eine 2 Stdn. anhaltende Abkühlung der Körpertemperatur um etwa 0,25 bis 0,80°. — Ein Liter ca. 50° warmer Milch erzeugt am Menschen einen weit länger andauernden, wenn auch geringeren Anstieg der Körpertemperatur um 0,12 bis 0,40°. — Sowohl die kalte als die warme Milch steigern den O₂-Verbrauch um 13 bis 15% für die Dauer von 3 Stdn. nach dem Einverleiben der Milch. Die längere Dauer der durch kalte Milch erzeugten Steigerung des O₂-Verbrauchs rührt wahrscheinlich von einer verzögerten Entleerung der k. Milch aus dem Magen und daher verzögerten Abbau her. Möglicherweise ist hier auch eine Art chemischer Regulierung mit im Spiel. — An einer Versuchsperson wurde konstatiert, daß nach dem Trinken von k. Milch beinahe doppelt so viel N im Harn ausgeschieden wird, als nach dem Trinken warmer Milch. (Biochem. Ztschr. 44. 6—39. 6/9. [2/5.] Budapest. Physiol.-chem. Inst. d. Univ.)

RONA.

Paul Hári, *Zur Kenntnis des Einflusses der Kohlenhydrate auf den Energieumsatz*. Durch Eingießung von Traubenzucker in den Magen, in einer Menge, die 50—80% des Energiebedarfs der Hungertiere deckt, wird die Wärmeproduktion erhöht. (Biochem. Ztschr. 44. 66—83. 6/9. [2/5.] Budapest. Physiol.-chem. Inst. d. Univ.)

RONA.

Franz G. Alexander und Géza Révész, *Über den Einfluß optischer Reize auf den Gaswechsel des Gehirns*. Die infolge optischer Reizung erhöhte Tätigkeit des Gehirns geht mit einer Steigerung des Stoff- und Energieverbrauchs im Gehirn selbst einher, wobei der O₂-Verbrauch viel mehr zunimmt als die CO₂-Abgabe. (Biochem. Ztschr. 44. 95—126. 6/9. [17/5.] Budapest. Physiol.-chem. Inst. d. Univ.)

RONA.

Franz G. Alexander, *Untersuchungen über den Blutgaswechsel des Gehirns*. Durch Messung der Veränderung des Blutgaswechsels des Gehirns konnte festgestellt werden, daß der Gaswechsel des Gehirns während der optischen Reizung zunimmt. Die auf diese Weise erhöhte Tätigkeit des Gehirns ist meistens, doch nicht immer, mit einer Vergrößerung der Volumgeschwindigkeit des Blutstromes

verbunden. (Biochem. Ztschr. 44. 127—39. 6/9. [17/5.] Budapest. Physiol.-chem. Inst. d. Univ.) RONA.

L. Ornstein, *Stoffwechselfersuche mit parenteraler Ernährung.* Hunde verbrennen das ihnen unter die Haut gebrachte Gemisch von fremdem Blutserum u. Traubenzucker eine Zeitlang (8—12 Tage) vollständig und verwenden es gut, doch ist die Verwertung der zugeführten chemischen Energie geringer als bei enteraler Zufuhr. Wird diese subcutane Ernährung über diese Zeit hinaus fortgesetzt, so tritt gesteigerte Eiweißzers., Abmagerung und schließlich Tod unter anaphylaktischen Erscheinungen ein. Das Gemisch von Blutserum, Traubenzuckerlsg. und emulgiertem Olivenöl ist zur subcutanen Ernährung nicht geeignet. (Biochem. Ztschr. 44. 140—56. 6/9. [21/5.] Budapest. Physiol.-chem. Inst. d. Univ.) RONA.

Fritz Verzár, *Die Arbeit des Pankreas und sein Einfluß auf die Verbrennung der Kohlenhydrate.* Vf. faßt die Ergebnisse seiner Unters. in den folgenden Punkten zusammen. Nach Exstirpation des Pankreas sinkt der O_2 -Verbrauch und die CO_2 -Produktion, um aber dann wieder zu steigen. Die tiefgreifenden Korrelationsstörungen machen es hier kaum möglich, die Arbeit des Pankreas zu berechnen. Betrachtet man aber nur die Abnahme des O_2 -Verbrauches in der ersten Stunde, so läßt sich etwa ein Wert von 8% des gesamten O_2 -Verbrauches auf das Pankreas beziehen. Nach der Exstirpation sinkt der respiratorische Quotient kontinuierlich, um erst nach mehreren Stunden einen konstanten niederen Wert einzunehmen. Das scheint zu beweisen, daß nach der Exstirpation nach und nach eine Substanz verschwindet, die den respiratorischen Quotienten des normalen Tieres hochhält, bzw. die Verbrennung der Kohlenhydrate regelt. Injiziert man kurze Zeit nach Exstirpation des Pankreas Dextrose intravenös, so findet man ein Steigen des respiratorischen Quotienten zum Zeichen, daß Zucker auch ohne Pankreas verbrannt wird. Intravenös injizierte Stärke wird jedoch nicht verbrannt, da sie wahrscheinlich im Blute vorher nicht saccharifiziert werden kann. (Biochem. Ztschr. 44. 201 bis 212. 9/9. [30/6.] Budapest. Inst. f. physiol. Chem. der Univ.) RONA.

Franz Tangl, *Die minimale Erhaltungsarbeit des Schweines. (Stoff- und Energieumsatz im Hunger.)* Wie es sich aus den Hungerverss. des Vfs. an Schweinen ergibt, findet der geringste Energieumsatz bei einer Umgebungstemp. von 20—23° statt; dies ist also die kritische Temp. und der Energieumsatz dabei die minimale Erhaltungsarbeit des Schweines. Diese minimale Erhaltungsarbeit erhöht sich bei den gemästeten Tieren fast gar nicht, wenn die Temp. auf 16° sinkt, während sie bei den wachsenden Tieren infolge der chemischen Wärmeregulierung steigt. Möglicherweise liegt bei den gemästeten Tieren die kritische Temp. tiefer (etwa bei 17°). — Die minimale Erhaltungsarbeit der gemästeten und der ungemästeten wachsenden Tiere ist kaum verschieden, wenn man sie auf die Körperoberfläche bezieht; die auf das Körpergewicht bezogene ist bei den wachsenden ungemästeten größer. Im Durchschnitt beträgt sie bei den gemästeten pro kg 19,6 Cal., pro qm 1060 Cal.; bei den ungemästeten (Mittel aus 20 und 23°) pro kg 27,2 Cal., pro qm 1100 Cal. (Biochem. Ztschr. 44. 252—78. 9/9. [10/6.] Budapest. Kgl. ung. tierphysiol. Versuchsstation.) RONA.

Stephan Weiser, *Über den Ca-, Mg-, P- und N-Umsatz des wachsenden Schweines.* Bei ausschließlicher Fütterung mit Mais befinden sich wachsende Schweine auch dann in ständigem Ca- u. P-Defizit, wenn ein Fleisch- u. Fettansatz erfolgt. Gleichzeitig findet eine Ablagerung von Mg statt. — Durch Zusatz von $CaCO_3$ wird das Ca- u. P-Defizit nicht nur aufgehoben, sondern es erfolgte auch

eine starke Retention von Ca u. P. Dabei nimmt die Ablagerung des Mg in entsprechendem Maße ab. Die Menge CaCO_3 , bei der man bestimmt auf eine starke Ca-Retention rechnen kann, beträgt 10–11 g auf 100 kg Lebendgewicht. (Biochem. Ztschr. 44. 279–89. 9/9. [10/6.] Budapest. Kgl. ung. tierphysiol. Versuchsstation.)

RONA.

A. I. Ringer, *Die Chemie der Zuckerbildung im Organismus. I. Quantitative Umwandlung von Propionsäure in Glucose*. Phlorrhizinisierte Hunde erhielten per os oder subcutan abgewogene Mengen Propionsäure; der Harn der Tiere wurde vor, während und nach der Verabreichung der Propionsäure auf seinen Gehalt an Dextrose untersucht. Dabei ergab sich, daß die verabfolgte Propionsäure vollständig in Glucose umgewandelt wurde und als solche zur Ausscheidung gelangte. (Journ. of Biol. Chem. 12. 511–15. Sept. Philadelphia. Physiol.-chem. Abt. d. Univ.)

HENLE.

G. Fromholdt und N. Nersessow, *Beiträge zur Urobilinfrage*. III. und IV. Mitteilung. In einem erneuten Vers. (vgl. II. Mitt. Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 9. 268; C. 1911. II. 1358) zeigte sich die Zufuhr großer Mengen Bilirubin in den acholischen Darm ohne Einfluß auf den Urobilingehalt des Harns. Das Bilirubin wurde aus getrockneter Schweinegalle mit A. extrahiert, der mit Eg. angesäuerte Extrakt mit W. verd. und mit Chlf. das Bilirubin nebst den anderen Pigmenten ausgeschüttelt. In gleicher Weise erwies sich mit Ä. extrahierte Galle ohne Einfluß auf die Urobilinausscheidung, wogegen bei Verabreichung frischer Galle sich Urobilin im Harn nachweisen läßt.

Zum Nachweis von Urobilin im Blut werden 50–100 ccm Blut mit der 4-fachen Menge A. versetzt und filtriert. Die auf 15 ccm konz. alkoh. Lsg. wird mit HCl schwach angesäuert, mit Amylalkohol ausgeschüttelt und zentrifugiert. Der Amylalkohollsg. wird das Urobilin und Bilirubin mit alkal. W. entzogen. Nach dem Ansäuern schüttelt man abermals mit Amylalkohol aus und untersucht die gelb oder grünlich gefärbte Lsg. spektroskopisch. Bei den an verschiedenen Kranken ausgeführten Unterss. ließ sich im Blut nie Urobilin nachweisen, wenn es im Harn fehlte. Bei starker Urobilinurie gelang der Nachweis in vielen, jedoch nicht in allen Fällen. Zusatz von J bei alkal. Rk. verstärkt die beschriebene Urobilinreaktion. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 11. 400–7. Moskau. Therapeut. Fakultätsklinik d. Univ.)

GUGGENHEIM.

Theodor Brugsch und Karl Retzlaff, *Blutzerfall, Galle und Urobilin. Zur Frage der Gallenfarbstoffbildung aus Blut*. III. Mitteilung (II. Mitt.: BRUGSCH, YOSHIMOTO, Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 8. 639; C. 1911. I. 994). Quantitative Best. des Urobilins im Harn und Kot verschiedener Fälle von Lebererkrankungen lassen in der Urobilinurie den klinischen Ausdruck für die Ausscheidung einer Reihe Körper, die zum Blutfarbstoff wie zum Gallenfarbstoff Beziehung haben, erblicken. Neben einer hämatogenen (extrahepatischen) Urobilinurie, die äußerst selten nur in großen Blutergüssen aufzutreten vermag, hat die Urobilinurie in der Regel ihre Ursache in einer Leberinsuffizienz. Voraussetzung für die Möglichkeit der Urobilinurie ist das Hereingelangen von Gallenfarbstoff in den Darm, Reduktion dieses zu Urobilinogen, Resorption, Prozesse, wie sie in einem bei Lebererkrankungen häufig geschaffenen Bakterienmilieu des Darmes begünstigt werden. Die hepatische Insuffizienz äußert sich in einer Unfähigkeit, das zugeführte Urobilin in Gallenfarbstoff zu verwandeln, so daß es in das Blut passieren kann. Von dem ins Blut gelangten Urobilin wird ein Teil durch die Niere ausgeschieden.

Zur Best. des Urobilins im Harn wurde ca. $\frac{1}{2}$ l des Harns mit $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ alkal. gemacht und ca. 2 Tage bei 37° belassen. Hierauf wurde der Harn mit Ligroin ausgezogen, bis die EHRLICHsche Rk. negativ wurde, mit Weinsäure an-

gesäuert und mit Ä. extrahiert. 2 ccm der äth. Lsg. ergeben mit 0,2 ccm einer k. gesättigten, äth. Dimethyl-p-amidobenzaldehydsg. + 3 Tropfen HCl gesättigten, absol. A. die zur spektrophotometrischen oder chromophotometrischen Unters. geeignete Lsg. Im Ligroinextrakt findet sich ein Chromogen, das mit Dimethyl-p-amidobenzaldehyd eine bläulichrote Färbung gibt. Es kann dem Lg. durch säurehaltiges W. nicht entzogen werden. Mit konz. HCl wird es violett, bei Zimmertemp. gelblichbraun. Die Fichtenspanrk. ist positiv. Es riecht nach Skatol. Die *Best. des Urobilins im Kot* erfolgte ähnlich wie im Harn. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 11. 508—25. 31/8. Berlin. II. Med. Klinik d. Charité.) GUGGENHEIM.

Martin Bischoff, *Neue Beiträge zur experimentellen Alkoholforschung mit besonderer Berücksichtigung der Herz- und Leberveränderungen*. An Herzen von Kaninchen, die längere Zeit per Sonde Schnaps (15—20 ccm pro Tag) erhalten hatten, zeigten sich namentlich fettig-degenerative Veränderungen der Muskelzellen. Ferner ergaben sich die ersten Ansätze zu einer Fettleber. Der Gesamtfettgehalt der Herzen von Alkoholkaninchen ist von durchschnittlich 11% (berechnet auf Trockensubstanz) auf 12% erhöht. Dabei findet sich aber eine auffallende absol. und relative Veränderung des Lecithingehaltes von 6,53 auf 3,5%. Am Gesamtfett nimmt das Lecithin beim Normalkaninchen mit durchschnittlich 58,8% teil, beim Alkoholtier mit 32,2%. Daneben läßt sich eine geringe Verminderung des Cholesteringehaltes im Herz der Tiere feststellen. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 11. 445—66. 31/8. Berlin. II. Med. Klinik. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Witold Skórczewski, *Warum vergrößert Atophan die Ausscheidung der Harnsäure?* Die Anschauung WEINTRANDS, die dem Atophan spezifische Harnsäure eliminierende Eigenschaften zuschreibt, wird auf Grund theoretischer Überlegungen, sowie experimenteller Unterss. (vgl. SKÓRCZEWSKI & Sohn, S. 1381) abgelehnt. In der Atophanwrkg. wird wesentlich eine Oxydationsstörung erblickt. Die Störung des Harnsäureabbaus ist ein spezieller Fall derselben. Mit dieser Auffassung erklären sich die verschiedenen Schwankungen der Harnsäurewerte, die Steigerung des neutralen S und das Auftreten der Diazork. im Atophanharn. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 11. 501—7. 31/8. Lemberg. Inst. f. med. Chemie u. med. Klinik d. Univ.) GUGGENHEIM.

H. H. Dale und P. P. Laidlaw, *Die Bedeutung der Nebennieren bei der Wirkung einiger Alkaloide*. Einige Alkaloide bewirken am Katzenuterus in situ u. am Katzenauge einen der Sympathikusreizung ähnlichen Effekt, der an den isolierten Organen sich nicht in gleicher Weise zeigt. So ergeben die Alkaloide der Nicotingrouppe — *Nicotin*, *Cytisin*, *Hordeninmethyljodid* — auf den Uterus in situ eine tonusenkende, am isolierten Organ eine tonuserhöhende Wrkg. In ähnlicher Weise differiert die Uteruswrkg. von *Hydrastinin*, *Laudanosin*, *Indoläthylamin* und *Pilocarpin*. Am Katzenauge ruft intravenöse Injektion von Nicotin, Cytisin, Hordeninmethyljodid Pupillenerweiterung und Zurückziehung der Nickhaut hervor, Pilocarpin Refraktion der Nickhaut und kurz vorübergehende Pupillenerweiterung. Die pharmakologische Analyse ließ diese „sympathomimetischen“ Effekte als die Resultante von 3 Faktoren erkennen, nämlich 1. einer Reizung sympathischer Ganglienzellen, 2. einer Beschleunigung der Sekretionsgeschwindigkeit von Adrenalin aus den Nebennieren und 3. einen peripheren, sympathomimetischen, motorischen Effekt, der, unabhängig von den Ganglien und den Nebennieren, sich namentlich deutlich bei den Alkaloiden der Nicotingrouppe manifestiert. Diese Auffassung ließ sich durch die, in variierten Versuchsbedingungen (Entfernung der Nebennieren, Sektion des Splanchnicus u. der postganglionären Fasern, Prüfung an

den isolierten Organen, Abklemmen der Nebennierenvene) geschaffenen Kriterien bestätigen. Sie gibt eine einfache Erklärung für die unter verschiedenen experimentellen Bedingungen beobachteten Variationen in der Wirkungsweise der untersuchten Alkaloide. Je nachdem die eine oder die andere der 3 Komponenten vorherrscht, wechselt der Schlußeffekt der Alkaloidwrkg. Beim Hydrastinin und beim Indoläthylamin fehlt der Ganglieneffekt u. die periphere sympathomimetische Wrkg. Die am Uterus in situ bewirkten sympathischen Wrkgg. sind nur die Folgen einer vermehrten Adrenalinsekretion. Die Nicotinalkaloide haben eine ausgesprochene Ganglienwrkg.; aber auch sie kann, namentlich bei Ä. und Chlf.-Narkose, überdeckt werden durch die Wrkg. einer unter dem Einfluß des Alkaloids erheblich gesteigerten Adrenalinausschwemmung. (Journ. of Physiol. 45. 1—26. 2/8. Herne Hill. Wellcome Physiol. Research Lab.)

GUGGENHEIM.

A. Schittenhelm und W. Weichardt, *Studien über die biologische Wirkung bestimmter parenteral einverleibter Eiweißspaltungsprodukte*. Die zusammengesetzten Eiweißkörper als solche sind relativ ungiftig. Sie wirkten in den angewandten Dosen nicht auf den Blutdruck und führten zu keinen besonderen allgemeinen Symptomen. Die Eiweißkomponente der zusammengesetzten Proteine (Globin, Histon, Protamin) erwies sich im Gegensatz zu den einfachen Proteinen (Casein usw.) als giftig. Sie führen zu einer intensiven Blutdrucksenkung, beeinflussen die Atmung, Blutgerinnung, die Temp. und führen in geringen Dosen zum Tod. Dabei ist bemerkenswert, daß diese Wrkg. auch den arteigenen Eiweißkörpern zukommt. Nach den Resultaten, die mit den *Protaminen* und *Histonen* erhalten waren, scheint es, daß diese Wrkg. mit dem Reichtum an Diaminosäuren zusammenhängt. Es zeigte sich aber bereits beim *Globin*, dessen Gehalt an Diaminosäure den des Caseins kaum übersteigt, daß dieser allein für die Giftigkeit nicht ausschlaggebend ist. Dies wird noch weiter bestätigt, durch die relative Ungiftigkeit der diaminosäurereichen *Kyrine* u. des ähnlich zusammengesetzten *Histopeptons*, die gewissermaßen den diaminosäurereichen Kern ihrer Ausgangsproteine darstellen. Die toxischen Eigenschaften beruhen zweifellos auf ihrer eigenartigen Gesamtkonstitution, in der dann immerhin bei den *Histonen* u. *Protaminen* der Reichtum an Diaminosäuren, bei dem *Globin* der besonders hohe Gehalt an *Hystidin*, eine Rolle spielt, Charakteristica, durch die sie sich gegenüber den anderen toxischen Eiweißkörpern auszeichnen.

Die Verss. bestätigen wieder die früher von Vf. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 10. 11) festgestellte Tatsache, daß an u. für sich giftige Eiweißkörper auf zweierlei Weise entgiftet werden können, entweder durch Paarung mit an und für sich indifferenten Stoffen, wie Nucleinsäure, oder durch Aufspaltung in Körper von kleinerer Molekulargröße. Der *entgiftende Paarling für das Hämoglobin* ist das *Hämochromogen*. Die Auffindung der Giftigkeit des Globins u. dessen Entgiftung durch das Hämochromogen ist geeignet, das *Auftreten von Giften bei der Hämolyse* roter Blutkörperchen zu erklären. Auch bei anderen pathologischen Prozessen spielt die Giftigkeit des Globins eine Rolle, ebenso sind die toxischen Eigenschaften des Histons und der Protamine bei manchen pathologischen Affektionen (z. B. Pankreasnekrose) von Bedeutung. — Im Anschluß an die intravenöse, resp. subcutane Applikation der untersuchten Substanz entwickelte sich ein chronischer kachektischer Zustand bei den Versuchstieren. Die diesen Zustand erzeugende Eigenschaft der parenteral wirkenden Eiweißprodd. scheint mit deren Konstitution in Zusammenhang zu stehen. Vf. bezeichnen sie als proteinogene Kachexie. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therap. I. Tl. 14. 609—36. 30/9. [13/7.] Erlangen. Med. Klinik u. Hyg.-bakteriol. Inst. d. Univ.)

PROSKAUER.

Alexander Belák, *Die Wirkung des Phlorrhizins auf den Gaswechsel und die Nierenarbeit*. Das wesentliche Ergebnis der Verss. ist, daß das Phlorrhizin in nicht toxischen Dosen den Energieumsatz nicht nur der Nieren sondern auch den anderer Organe steigert. Das Phlorrhizin kann aber auch toxisch wirken. Tritt diese Wrkg. in den Vordergrund, so sinkt der O₂-Verbrauch und der Blutdruck. (Biochem. Ztschr. 44. 213—34. 9/9. [30/6.] Budapest. Physiol.-chem. Inst. d. Univ.)

RONA.

H. J. Bing und V. Ellermann, *Ein Phosphatid als Aktivator für Tuberkulin*. Aus Eidotter läßt sich ein Diaminophosphatid, Albin, gewinnen, das imstande ist, die Wrkg. des Tuberkulins bei der cutanen Rk. zu verstärken. Keins der übrigen untersuchten Lipoide (Lecithin, Cephalin, Cholesterin, Ölsäure, ölsaures Natrium u. a.) hatte eine verstärkende Wrkg. Aus dem sekundären Alkoholextrakt von Eidotter gelang es nicht, Albin oder cerebrosidartige Stoffe oder Neottin herzustellen. (Biochem. Ztschr. 42. 289—301. 6/7. [18/5.] Kopenhagen. Tuberkulosestation u. Inst. f. gerichtl. Medizin u. K. Danske Videnskabernes Selskabs Forhandling 1912. 153 bis 167; Sep. v. Vf.)

RONA.

L. Berczeller, *Über die lipolytische Wirkung verschiedener Organextrakte*. Aus den Verss. geht hervor, daß im Unterhautfettgewebe keine zur B. von freien Fettsäuren führende Fettspaltung stattfindet. Außer Blut, Muskel und Herzmuskel wird Fettspaltung durch alle anderen Organe hervorgerufen. Ganz minimale Spaltung fand sich zwar auch im Blut und Muskel; die gefundenen Werte überschreiten jedoch kaum die Grenzen der Versuchsfehler. Das gleiche Organ verschiedener Tierarten zeigt sehr ungleiches Fettspaltungsvermögen. (Biochem. Ztschr. 44. 185—92. 9/9. [21/5.] Budapest. Physiol.-chem. Inst. d. Univ.)

RONA.

Hans Euler, E. Thorin und D. Johansson, *Verhalten der Kohlenhydratphosphorsäureester im Tierkörper*. Ein in der Pferdeniere vorkommendes Enzym vermag die durch Hefe synthetisierten Kohlenhydratphosphorsäureester zu spalten, wenn die Rk. auch nur langsam vor sich geht. Erheblich geringer ist das Spaltungsvermögen, das die Darmschleimhaut des Schweines wie des Kaninchens gegenüber den Estern besitzt. Da der Ester im Darm nicht nur mit dem fermenthaltigen Sekret der Schleimhaut in Berührung kommt, sondern auch mit der Bakterienflora des Darmes, besonders mit dem Bact. coli, das ein ausgesprochenes Spaltungsvermögen gegen die Ester besitzt, so wird die Spaltung im Darm wohl hauptsächlich durch dieses Bact. bewirkt. — Bei Tierverss. wurde festgestellt, das Kohlenhydratphosphorsäureester nur zum Teil im Darm gespalten wird, zum anderen Teil als solcher resorbiert wird. Durch frühere Verss. war nachgewiesen, daß bei Verfütterung der Ester die Zunahme der organisch gebundenen Phosphorsäure im Harn weniger als $\frac{1}{4}$ der gesamten PO₄-Zunahme beträgt. Auch diesmal wurde gefunden, daß der resorbierte Ester größtenteils als anorg. Phosphat den Darm verläßt, so daß der normale Gehalt an organ. gebundenem PO₄, der etwa 10% des gesamten PO₄ beträgt, durch Verfütterung des Esters nur wenig geändert wird. — Das Ca-Salz des Glycerinphosphorsäureesters wird durch Bact. coli ebenfalls zerlegt. — Die physiologischen Wrkgg. der Phosphate sind in der außerordentlichen Beeinflussung der vitalen Enzymrk. zu suchen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 79. 375—97. 11/7. [1/6.*])

FÖRSTER.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Carl Neuberg, *Über zuckerfreie Hefegärungen. VII. Bildung von β -Oxybuttersäurealdehyd (Aldol) bei der Vergärung von Brenztraubensäure*. Vf. suchte

festzustellen, ob der bei der Vergärung der *brenztraubensauren Salze* auftretende β -Oxybuttersäurealdehyd lediglich dem bei der Vergärung frei werdenden Alkalicarbonat seine Entstehung verdankt, oder ob die Hefe als Organismus an seiner B. mit beteiligt ist. Im letzteren Falle dürfte man das Auftreten von optisch-aktivem β -Oxybuttersäurealdehyd erwarten. Zur Charakterisierung des Aldols wurde dieses mit Ag_2O zu β -Oxybuttersäure oxydiert. Sowohl die wss. Lsg. des Ag-Salzes, wie die der freien S. waren optisch völlig inaktiv. — Die durch die Verss. bewiesene Beziehung der 3C-Reihe gehörigen Brenztraubensäure zu der 4-Reihe gehörigen β -Oxybuttersäure ist nicht ohne Interesse. (Biochem. Ztschr. 43. 491—93. 31/8. Berlin. Chem. Abt. des Tierphysiol. Inst. der Landwirtsch. Hochschule.) RONA.

C. Neuberg und J. Kerb, *Über zuckerfreie Hefegärungen. VIII. Entstehung von Acetaldehyd bei der sogenannten Selbstgärung.* Da bei der sog. Selbstgärung von Hefen A. gebildet wird, war es von Interesse, festzustellen, ob auch bei dieser Selbstgärung Acetaldehyd, das typische Prod. der Brenztraubensäuregärung, auftritt. Dies ist in der Tat der Fall. Die Menge desselben ist in den einzelnen Verss. jedoch recht ungleich. Der Nachweis des Acetaldehyds wurde mittels der Rk. von RIMINI geführt. Auch mit Hefedauerpräparaten erhält man das gleiche Resultat, ebenso mit Hefanol. — Vf. konnten die experimentellen Angaben von KOSTYTSCHEW (S. 1043) bestätigen, glauben aber, bei der Selbstgärung das Auftreten von Acetaldehyd liefernden Stoffen annehmen zu müssen. (Biochem. Ztschr. 43. 494—99. 31/8. Berlin. Chem. Abt. des Tierphysiol. Inst. der Landwirtschaftl. Hochschule.) RONA.

Paul Schulze, *Die Chemie der Hefe.* Übersicht über die hierauf bezüglichen Forschungen. (Wchschr. f. Brauerei 29. 501—3. 31/8. 521—22. 7/9. 535—39. 14/9. 544—48. 21/9. Berlin.) KEMPE.

Viktor Birckner, *Über ein neues glycolytisches Ferment der Hefe.* Vf. beschreibt ein *glycolytisches Ferment* der californischen „steambeer“ Hefe, dem die Eigenschaft zukommt, die Zers. der Glucose bei höherer Temp. (ca. 70°) zu beschleunigen. Das neue Ferment ist mit Zymase nicht identisch und erzeugt kein Gas und keinen A. Die Wrkg. des Ferments auf Glucose bei 70° wird durch ein schnelles Dunkeln der Fl. bemerkbar. Gleichzeitig tritt ein stark saure Rk. ein, und unter Abscheidung einer C-ähnlichen Masse tritt ein caramellähnlicher Geruch auf. Das Ferment wird mittels A. aus der Dauerhefe extrahiert. Aus dem wss. Extrakt kann die *Hefeglucose* ebenfalls erhalten werden, und ist dieselbe durch wiederholtes Ausfällen mit A. zu reinigen; diese Reinigung hat meist eine Schwächung des Ferments zur Folge. In wss. Lsg. ist bei Zimmertemp. unter sterilen Bedingungen eine starke Stabilität konstatiert. Durch Kochen wird die Aktivität nicht zerstört. Hefeglucose ist aktiv in neutralen oder sauren Lsgg. gegenüber Glucose, Polyphenolen und Lactaten. Tyrosinase ist nicht vorhanden, auch ist das Verhalten gegen Glucose keines, welches den Peroxydasen ähnelt. Die Lsg. des Ferments gibt eine starke Rk. mit Pyrrol (NEUBERG). Hefeglucose zeigt einige Beziehungen zu den Oxydasen; der Hauptfunktion nach muß sie mit der Zymase in eine Gruppe gerechnet werden und gehört somit nach EULER zu den Gärungsenzymen. Die bei der Einw. des Enzyms auf Glucose entstandenen Produkte sind in der Hauptsache SS., die jedoch nicht identifiziert sind. Unter den Umwandlungsprodukten ist Pentose und Formaldehyd nachgewiesen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 1213—29. September [14/5.] Univ. of California. RUDOLPH SPRECKELS Phys. Lab.) STEINHORST.

H. Agulhon und R. Sazerac, *Über die Einwirkung des Urans auf gewisse Mikroorganismen*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 979; C. 1912. I. 88.) Vf. studierten die Einw. von Uranylнитrat u. Uranylacetat auf *Aspergillus niger*, Hefe u. *Essigmikrobe*, wobei sie folgendes feststellten. Die Entw. des *Aspergillus niger* wird durch Uran nicht beeinflusst. Der Umstand, daß eine Kultur des Pilzes in Ggw. von 1% Uran unmöglich ist, dürfte auf eine Ausfällung des in der Nährlg. enthaltenen Phosphors zurückzuführen sein. — Durch einen Zusatz von Uranylнитrat oder -acetat 1 : 50000 wird die *alkoh. Gärung* gehemmt, durch einen solchen 1 : 10000 völlig verhindert, ein Abtöten der Hefe tritt aber nicht ein. Zugleich wird die B. von flüchtigen SS. bei der *alkoh. Gärung* beträchtlich gesteigert. — Die Entw. der *Essigmikrobe* wird durch einen Zusatz von 1‰ Uransalz nicht gehemmt, vielmehr wird die Essigsäurebildung durch die Ggw. von Uranylнитrat 1 : 50000 um 21% erhöht. Ebenso wirken Uranylacetatmengen von 1 : 10000 und 1 : 1000 auf die Essigsäurebildung günstig ein, während eine Uranylнитratmenge von 1‰ schädlich wirkt. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 11. 868—72. 20/8.—5/9.)
DÜSTERBEHN.

Arthur I. Kendall und Chester J. Farmer, *Studien über Bakterienstoffwechsel*. V. u. VI. Verss. ähnlich denen, welche S. 857, 1226 u. 1227 beschrieben wurden, sind mit weiteren Bakterienkulturen (*B. Cloacae*, *Spirillum cholerae asiatica*, *B. typhosus*, *B. paratyphosus*, *B. dysenteriae Flexner*, *B. dysenteriae Shiga*, *B. alcaligenes*) angestellt worden. Die Resultate entsprechen denen der früheren Unterss. (Journ. of Biol. Chem. 12. 465—71. September. HARVARD Medical School.)
HENLE.

P. Lindner, *Die Assimilierbarkeit von Säure-, Bier- und Würzedextrinen durch verschiedene Hefen und Schimmelpilze*. Die früher auf ihre Vergärbarkeit geprüften Dextrine (vgl. LINDNER, MOHR, Wechschr. f. Brauerei 28. 393; C. 1911. II. 1542) wurden auf ihre Assimilierbarkeit geprüft. Assimilationsvermögen u. Gärvermögen für Dextrine gehen nur bei einigen stark vergärenden Hefen und Schimmelpilzen zusammen, so bei *Monilia variabilis*, *Sachsia suaveolens*, *Schizosaccharomyces Pombe*. Von anderen Hefen und Schimmelpilzen wird das Würzedextrin assimiliert, aber nicht vergoren. Das beweist, daß bei der Assimilation die Dextrine als solche dem Plasma einverleibt oder wenigstens nicht erst in Zucker übergeführt werden. Einen interessanten Unterschied zeigten die untergärigen Hefen Saaz u. Froberg, von denen nur letztere die untersuchten Dextrine ziemlich kräftig assimilierte, erstere überhaupt nicht. Die Verss. wurden bei Luftzutritt ausgeführt. Bei Luftabschluß dürften die Kulturhefen das Dextrin nicht so gut assimilieren können, so daß der Extraktgehalt, der nach der Gärung noch im Bier verbleibt, beim Lagern des Bieres erhalten bleibt, u. zwar um so länger, je reiner die Gärung war, und je mehr die wilden Hefen ferngehalten wurden. (Wechschr. f. Brauerei 29. 541—44. 21/9. Berlin. Biol. Lab. des Inst. für Gärungsgewerbe.)
KEMPE.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

T. Gigli, *Desinfektion und Desinfektionsmittel*. Ein zusammenfassendes Referat über das Wesen u. den Wert der Desinfektion, sowie über die einzelnen Klassen der Desinfektionsmittel. (Boll. Chim. Farm. 51. 435—37. Juli. [April.] Pisa.) GRIMME.

H. Witte, *Wasser- und Salzgehalt in Butter und Margarine*. Von 117 Proben Butter des Jahres 1911 enthielten 13 Proben mehr als 16% W., von 151 Proben Margarine 8 Proben; einen Gehalt an NaCl von mehr als 2,5% hatten 17 Proben

Butter und 21 Proben Margarine. Der Gehalt an W. und NaCl in % bewegte sich im Jahre 1911 in folgenden Grenzen für:

	Wasser		NaCl	
	Butter	Margarine	Butter	Margarine
Niedrigster Wert.	8,6	0,21	0,23	0,34
Höchster Wert.	26,0	19,40	4,71	3,80
Mittlerer Wert.	13,3	12,36	1,75	1,82

Es schwanken somit bei Margarine, selbst bei Qualitätsmarken, wie Vf. nachweist, die Werte für den Gehalt an W. und NaCl stark. Nach dem Vf. sollte bei Margarine der Gehalt an W. 12—13%, an NaCl 2—2,5% nicht übersteigen. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 18. 346—49. 30/9. [15/8.] Merseburg. Öffentl. Nahrungsmittelunters.-Amt der Stadt.) RÜHLE.

H. Witte, Refraktion des Milchserums und Milchkontrolle. Die Refraktion des Chlorcalciumserums hat sich als das wertvollste Mittel zum Nachweise der Wässerung erwiesen; es lassen sich danach nicht nur erheblichere Wasserzusätze, sondern auch fast stets der vielfach geübte Zusatz des „Schwenkwassers“ vom Ausspülen der Melkgefäße nachweisen. Im Jahre 1911 schwankte bei 255 nicht beanstandeten Milchproben die Refraktion von 37,0—41,7, sie betrug im Mittel 38,6. Bei einigen Proben mit Refraktionen von 37,0—37,9 erweckte der Nitratgehalt Verdacht; der Vergleich mit der Stallprobe ergab die Wässerung. Man sollte demnach bei allen Proben mit geringerer Refraktion als 38,0 stets die Stallprobe heranziehen, wenigstens für einige Jahre, um ein klares Bild von der wirklichen Beschaffenheit der Milch zu erhalten, denn der Zusatz des Schwenkwassers geschieht häufiger als man ahnt. Weiterhin werden Verss. zur Feststellung der Refraktionserniedrigung durch verschieden hohe Wasserzusätze (vgl. ACKERMANN, Ztschr. f. Unters. Nahrsgs.- u. Genußmittel 13. 186; C. 1907. I. 995) besprochen. Es ergibt sich, daß für je 5 ccm Wasserzusatz zu 100 ccm Milch bis insgesamt 20% Wassergehalt die Refraktion um durchschnittlich 0,9—1,0 Teile, von da bis 33% Wassergehalt um 0,6—0,7 Teile sinkt. Ein Wasserzusatz von 5% ergibt sich noch nicht aus der Refraktion, wenn die Refraktion der ursprünglichen Milch nicht eine zu niedrige ist. Die Best. der D. des Serums hat Vf. ganz aufgegeben, da das Serum zahlreicher Proben mit Schwenkwasserzusatz D.D. von mehr als 1,0260, selbst mehr als 1,0270 zeigte; auch die fettfreie Trockenmasse hat gegenüber der Refraktion nur wenig Bedeutung mehr (vgl. Vf., Ztschr. f. öffentl. Ch. 17. 93). (Ztschr. f. öffentl. Ch. 18. 349—54. 30/9. [15/8.] Merseburg. Öffentl. Nahrungsmittelunters.-Amt der Stadt.) RÜHLE.

G. Filandeau, Die Weine des Saône-et-Loire von 1911. Untersucht wurden 16 Rot- und 14 Weißweine dieses Departements. Die Rotweine zeigten einen erhöhten Alkoholgehalt (im allgemeinen über 10%), einen Trockenextrakt von über 20 g u. einen ziemlich geringen Gehalt an Mineralstoffen. Die Weine entsprachen in bezug auf fixe Acidität der HALPHENSchen Regel; in einigen Fällen war der Weinsäuregehalt sogar anormal hoch. — Bei den Weißweinen war ein erhöhter Alkoholgehalt u. ein niedriger Gehalt an Trockenextrakt zu bemerken; die meisten Weißweine zeigten daher ein zu hohes Verhältnis von A. zu Extrakt. Der Mineralgehalt war vielfach zu gering; viele Weißweine mit zu niedrigem Kaligehalt ent-

hielten eine beträchtliche Menge freier Weinsäure. Der HALPHENSchen Regel genügten sämtliche Weißweine. (Ann. des Falsifications 5. 392—96. August.)

DÜSTERBEHN.

L. Moreau und E. Vinet, *Zusammensetzung einiger 1911er Weißweine von Anjou*. Die Moste zeigten einen Zuckergehalt von 159—260 g (im Mittel 205 g) und eine Acidität von 8,80—3,23 g (im Mittel 4,80 g) pro l, 25—36% dieser Acidität bestand aus Kaliumditartrat. Die aus diesen Mosten gewonnenen Weine waren dementsprechend arm an S. u. Trockenextrakt. Die erst spät nach Eintritt der Edelfäule geherbsteten Trauben lieferten weniger anormale Moste, bezw. Weine. (Ann. des Falsifications 5. 388—91. August.)

DÜSTERBEHN.

Munemichi Tamura, *Fettverlust beim Trocknen des Fleisches*. Beim Trocknen und Pulverisieren des Fleischbreies findet stets mehr oder minder ein Fettverlust statt, der mit der Menge der zu trocknenden Fleischmasse wächst. Bei 100—200 g Fleischbrei unter Alkoholzusatz auf dem Wasserbad schnell getrocknet, bleibt der Fettverlust meist innerhalb eines halben Prozentes (des Gesamtfettes), bei 300 g beträgt er auch bei Alkoholzusatz über 1%, bei 700—800 g gegen 2%, bei 1000 g über 7%. Beim Trocknen ohne Alkoholzusatz beträgt der Fettverlust selbst bei nur 100—200 g Fleischbrei über 1%. — Die Größe des Fettverlustes nimmt mit der Dauer der Erhitzung immer mehr zu, allerdings mit abnehmender Geschwindigkeit. Bei 100° beträgt der Fettverlust in 10 Stdn. 4,6%, in 20 Stdn. 12,4%, in 30 Stdn. 15,8%, in 80 Stdn. 18,9%. Bei 50° beträgt der Fettverlust in 10 Stdn. 1,9%, in 30 Stdn. 2,3%, in 80 Stdn. 6,7%. (Biochem. Ztschr. 41. 78—101. 21/5. [20/3.] Tokio. Mediz.-chem. Inst. d. Univ.)

RONA.

Medizinische Chemie.

O. Schumm, *Hämatinämie bei toxischem Blutkörperchenzerfall*. Es wurde festgestellt, daß beim Menschen eine ausgesprochene Hämatinämie vorkommen kann, bei der das Serum tagelang eine von anderen Blutfarbstoffen nahezu freie Hämatinlsg. darstellt. Der dunkelrote Harn des Kranken enthielt sehr reichlich Hämoglobin und eine sehr geringe Menge Methämoglobin; im Blute konnte jedoch (bei der spektroskop. Unters.) kein Absorptionsstreifen entdeckt werden, der auf Methämoglobin hinwies. Rotbraunes Serum, das durch sofortiges 15 Minuten langes Zentrifugieren gewonnen war, zeigte starke Absorptionsstreifen im Rot, die durch Hämatin entstanden. Hämatin wurde weiterhin durch Behandlung des Serums mit Schwefelammon nachgewiesen, wodurch eine Lsg. erhalten wurde, die die beiden Streifen des Hämochromogens aufwies. Kontrollproben ergaben, daß das Hämochromogen nicht durch einen etwaigen NH_3 -Gehalt des Schwefelammons aus Oxyhämoglobin entstanden sein konnte. (Ztschr. f. physiol. Ch. 80. 1—6. 2/8. [2/6.*] Hamburg-Eppendorf. Chem. Lab. d. allgem. Krankenhauses.)

FÖRSTER.

Karl Kiskalt, *Über das Gießfieber und verwandte gewerbliche Metaldampf-inhalationskrankheiten*. Es gelingt durch subcutane Injektion von Zn-Salzen bei geeigneten Versuchstieren Fieber hervorzurufen; hierdurch wird die beim Messinggießfieber eintretende Temperatursteigerung dem Verständnis näher gebracht. Auch nach Inhalation von Hg-Dämpfen tritt öfters bei Menschen und Tieren Fieber ein, ebenso unter Umständen heftige Symptome von Seiten des gesamten Respirationstrakts. Ebenso rufen andere Schwermetalle bei Inhalation die Erscheinungen des Messinggießfiebers hervor; überhaupt haben die Symptome bei Vergiftungen mit den Dämpfen u. gasförmigen Verbb. der Schwermetalle größere Ähnlichkeit unter-

einander, als mit den Symptomen, die bei Einverleibung des betreffenden Metalles auf anderem Wege eintreten. Hg wird im Respirationstraktus völlig zurückgehalten; seine Giftigkeit ist bei der Wrkg. von hieraus mindestens die gleiche, wie bei intravenöser Injektion. Kleine Tiere sind wegen ihres relativ größeren Atemvolums wesentlich mehr gefährdet als große. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 71. 472—94. 25/4. Berlin. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

K. Kottmann und Lina Schapiro, *Beiträge zur Chlorose und Eisentherapie. Über die Eisen-Arsenikautolyse des Eiweißes und ihre pharmakologische Bedeutung.* II. Mitteilung. (I. Mitteilung: K. KOTTMANN, Korresp.-Blatt f. Schweizer Ärzte 1910. Nr. 34.) Verfasserin verfolgte den *Einfluß von As und Fe auf den autolytischen Zerfall des Lebereiweißes* durch Best. des N der nicht mehr koagulablen Eiweißbestandteile (Rest N), der mit Benzoesäure steril gehaltenen, autolytisch zerfallenden Leber. Nach Zugabe von Fe, war die Autolyse der Leber in allen Fällen gesteigert, sowohl bei direktem Zusatz von FeSO_4 zur autolytisch zerfallenden Leber, wie auch nach subcutaner u. intravenöser Zufuhr. As_2O_3 hat in kleinen therapeutischen Dosen einen hemmenden, in großen toxischen Gaben einen fördernden Einfluß auf dem autolytischen Eiweißzerfall. Bei gleichzeitiger Verabreichung entfalten die Fe- u. As-Präparate ihre Wrkkg. nebeneinander. Die Befunde stehen im Einklang mit der Ansicht KOTTMANNs, daß das Fe bei der Chlorose zunächst durch Beseitigung proteolytischer Insuffizienzerscheinungen das Baumaterial für das Hämoglobinmolekül liefert, sekundär wird mittels dieser so gebildeten „Eisenfänger“ das Fe assimiliert. Die therapeutische Wrkg. des As beruht wesentlich auf seinen eiweißsparenden Eigenschaften. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 11. 355—68. 31/8. Bern. Pharmakol. Inst.) GUGGENHEIM.

W. F. Koch, *Über das Auftreten von Methylguanidin im Harn parathyreoid-ektomierter Tiere.* Im Harn eines Hundes, dessen Schilddrüse und Glandulae parathyreoideae man exstirpiert hatte, wurde *Methylguanidin* aufgefunden und als Au-Salz identifiziert. Aus 1 l Harn wurden ca. 2 g Au-Salz erhalten. (Journ. of Biol. Chem. 12. 313—15. September. University of Michigan.) HENLE.

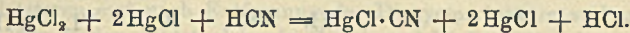
Pharmazeutische Chemie.

David Hooper, *Mitteilungen über indische Drogen.* Vf. gibt die Untersuchungsdaten zahlreicher indischer Drogen: 1. Wurzel von *Alhagi camelorum* (Kamel-dorn). Wird empfohlen als Spezifikum gegen Malaria. Die Analyse ergab als Bestandteile Wachs, Harz, Gerbstoff und Gerbsäure, organische Säure, Zucker, Quercetin, Farbstoffe und Gummi. Alkaloide waren nicht nachweisbar. — 2. Belladonnablätter enthielten 0,27% Alkaloid. — 3. Belladonnawurzel. Einjährige Wurzel enthielt 0,4%, zweijährige 0,45% Alkaloid. — 4. Rinde von *Croton Tiglium*. Von stark bitterem Geschmack und blasenziehenden Eigenschaften. — 5. Gummi von *Gardenia turgida* Roxb. Weiße, bröckelige, knetbare M. mit reichlichem Gehalt an Mannit. — 6. Ingwerwurzel. Die Unters. von zahlreichen Proben ergab Extraktgehalte von 5,1—11,8%, der Harzgehalt betrug 4,6—8,1%. Unters. von zu verschiedenen Zeiten geernteten Wurzeln zeigten, daß sowohl Extrakt, wie Harz mit der Jahreszeit schwanken. — 7. Safran war von ausgezeichneter Qualität und konkurrenzfähig mit den besten europäischen Sorten. — 8. Saleppulver. Die Analyse ergab W. 9,65%, Eiweiß 8,62%, Kohlenhydrate 77,73%, Rohfaser 1,15%, Asche 2,85% u. P_2O_5 0,55%. — 9. Spanische Fliegen. *Mylabaris eichorii* Fabr. Vier Proben aus verschiedenen Gegenden gelangten

zur Unters. Sie enthielten 1,02—1,47% Cantharidin, 5,3—8,7% Asche bei einem Wassergehalte von 7,7—11,0%. Eine Probe *Cantharis histicornis* enthielt 2,02% Cantharidin. (Pharmaceutical Journ. [4] 35. 391. 28/9.) GRIMME.

A. Tschirch, *Woher stammen die Sklereiden im Enzianpulver des Handels?* Vf. berichtet über Unterss., ausgeführt von Weber, woraus eindeutig bewiesen wird, daß die so oft in Enzianpulvern gefundenen Sklereiden von den Wurzeln dreier Rumexarten stammen, Pflanzen, die an allen Standorten des Enzians vorkommen. Während diese Verfälschungen wohl als unbeabsichtigt bezeichnet werden können, konnte in einzelnen Fällen auch das Vorhandensein von Teilen der Mandelschale und von Gerstenkleie nachgewiesen werden, deren Vorhandensein nur durch betrügerischen Zusatz erklärbar ist. (Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. 50. 581—83. 28/9.) GRIMME.

E. Wollschlaeger, *Codeinum phosphoricum mit Kalomel als Verunreinigung.* Den Chemismus der früher (S. 741) mitgeteilten Rk. zum Nachweis von HgCl mit HCN erklärt Vf. wie folgt: $2\text{HgCl} + \text{HCN} = \text{HgCl}\cdot\text{CN} + \text{Hg} + \text{HCl}$. Die Substanz färbt sich durch ausgeschiedenes Hg grau. Befindet sich neben HgCl auch noch HgCl₂ in der Mischung, so wirkt HCN zunächst auf letzteres ein unter B. von HCl und weißem Cyanchlorquecksilber:



Erst nachdem so alles HgCl₂ zers. ist, findet Graufärbung durch Abscheidung von Hg statt: $\text{HgCl}_2 + 2\text{HgCl} + 2\text{HCN} = 2\text{HgCl}\cdot\text{CN} + \text{Hg} + 2\text{HCl}$. Betreffs Empfindlichkeit der Rk. macht Vf. folgende Angaben: 0,1 g HgCl mit einem Zusatz von 1/100 HgCl₂ wird mit dem siebenten Tropfen officinellen Bittermandelwasser grau, nach Zusatz von 1% HgCl₂ mit dem 65. Tropfen. 1%ig. HCN-Lsg. färbt in 1 Tropfen die erste Mischung grau, 10%ig. HCN-Lsg. die zweite Mischung. (Pharmaz. Ztg. 57. 785—86. 28/9. Berlin.) GRIMME.

W. Unger, *Zum Kapitel „Folia Belladonnae“.* Vf. berichtet an der Hand von mehreren Bildern über die Unterschiede von Sonnen- und Schattenblättern der Belladonnapflanze, weswegen auf das Original verwiesen wird. Die Analyse in bezug auf Alkaloid- und Aschengehalt ergab folgendes Bild:

Gehalt an	Alkaloid		Asche	
	Schattenblatt	Sonnenblatt	Schattenblatt	Sonnenblatt
bezog. auf frische Blätter %	0,0331	0,0518	1,482	1,728
„ „ luftrock. „ %	0,3320	0,3651	14,41	12,17
„ „ wasserfr. Pulv. %	0,35	0,40	15,67	13,34

Beide entsprechen den Anforderungen des Arzneibuches, im Alkaloidgehalte sind sie sich nahezu gleichwertig. (Apoth.-Ztg. 27. 763—64. 28/9. Würzburg.) GRIMME.

E. Eckardt, *Die Herstellung des Elixier Condurango cum Peptono D. Ap.-V. und über die Verwendung von Glycerin als Konservierungsmittel bei Nährpräparaten.* Ein großer Posten peptonhaltiges Condurangoelixier wurde nach einigen Wochen sauer, was Vf. so erklärt, daß in D. A. B. IV das zur Herst. benutzte Condurango-fluidextrakt glycerinhalting war, während D. A. B. V zur Konservierung des letzteren A. vorschreibt. Das bei der Herst. des Elixiers nötige Eindampfen entfernt den A., so daß das fertige Prod. nur den A. des zugesetzten Weines enthält, ca. 4%. Diese

Menge genügt aber nicht zur Konservierung. Vf. schlägt vor, den Gehalt an A. auf 10% zu erhöhen. Des weiteren werden Angaben aus der Literatur gebracht über den negativen Nährwert des Glycerins und seine schädlichen Nebenwrkgg. (Pharmaz. Ztg. 57. 786. 28/9. Bielefeld. Lab. der chem. Fabrik Dr. A. WOLFF.)

GRIMME.

H. Beckurts und H. Frerichs, *Vergleichende Untersuchungen über die Zusammensetzung des Ichthyolammoniums und einiger Ersatzpräparate*. Vf. bestimmten in 7 aus verschiedenen Apotheken entnommenen Proben von Ichthyol (CORDES, HERMANNI & Co., Hamburg), sowie in den folgenden Ichthyolersatzpräparaten: *Ichthammon* der Firma F. REICHEL, G. m. b. H., Breslau, *Ichthium* der Chem. Fabrik Westend, Charlottenburg, *Ichthynat* der Chem. Fabrik v. HEYDEN, Radebeul, *Isarol* der Ges. f. chem. Industrie, Basel, *Petrosulfol* von G. HELL & Co., Troppau, *Pisciol* der Chem. Fabrik von HOECKERT & MICHALOWSKY, Berlin-Rixdorf, und *Subitol* von CHAS. ZIMMERMANN & Co., London, vergleichsweise den Trockenrückstand (I.), Gesamt-S (II.), Sulfat-S (III.), Sulfon-S (IV.), Sulfid-S (V.), Gesamt-NH₃ (VI.), Ammoniumsulfat (VII.) und Asche (VIII.). Der Zweck der Unters. war der, Aufschluß darüber zu erhalten, ob die Zus. des Ichthyols eine gleichmäßige sei und die genannten Ersatzpräparate in ihrer Zus. dem Ichthyol so ähnlich seien, daß sie vom pharmazeutischen Standpunkte aus als Ersatzpräparate überhaupt in Frage kommen können. Die Resultate waren folgende:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
Ichthyol 1 . . .	56,84	11,27	1,515	2,65	7,105	3,02	6,25	0,074
„ 2 . . .	55,86	10,91	1,451	2,71	6,749	2,98	5,98	0,07
„ 3 . . .	55,98	11,055	1,50	2,69	6,965	3,02	6,19	0,07
„ 4 . . .	53,99	10,74	1,45	2,66	6,63	2,955	5,98	0,06
„ 5 . . .	55,53	10,855	1,511	2,54	6,804	2,95	6,23	0,05
„ 6 . . .	56,16	11,02	1,48	2,71	6,83	3,01	6,10	0,05
„ 7 . . .	56,16	11,32	1,465	2,76	7,095	3,02	6,01	0,06
Ichthammon . . .	54,80	10,375	0,355	3,96	6,06	2,48	1,46	0,08
Ichthium . . .	51,86	8,08	1,537	5,04	1,503	4,31	6,34	0,188
Ichthynat . . .	55,41	8,13	1,743	2,917	3,47	3,40	7,19	0,19
Isarol	52,24	7,49	1,251	2,98	3,259	2,915	5,16	0,08
Petrosulfol . . .	57,45	9,22	Spur	4,56	4,66	2,42	Spur	0,236
Pisciol a	51,10	8,04	0,925	4,18	2,935	3,21	3,82	—
„ b	52,70	8,33	0,97	4,25	3,11	3,29	4,00	—
Subitol	54,35	8,43	1,35	3,14	3,94	3,10	5,57	0,09

In einer zweiten Tabelle sind diese Werte auf Trockensubstanz, in einer dritten auf organische Trockensubstanz (Trockensubstanz minus Ammoniumsulfat) berechnet worden. — Die Best. des Gesamt-S gelingt nach CARIUS, wenn 0,3—0,5 g Substanz mit ca. 4 ccm rauchender HNO₃ etwa 9 Stdn. auf 260—275° erhitzt werden. — Die Best. des Sulfat-S und Sulfon-S erfolgte nach dem Vorschlage von THAL (Apoth.-Ztg. 21. 431; C. 1906. II. 351). Der Sulfid-S wurde aus der Differenz berechnet. (Arch. d. Pharm. 250. 478—93. 7/9. u. 5/10. Braunschweig. Pharm. Inst. d. Techn. Hochschule.)

DÜSTERBEHN.

Agrikulturchemie.

B. H. Ransom und H. W. Graybill, *Untersuchungen über Arsenikbäder als Heilmittel gegen Viehzecken*. Die das Texasfieber übertragenden Zecken sind sehr widerstandsfähig gegen eine Behandlung des von ihnen befallenen Viehes mit

Bädern verschiedener Art. Die Unterss. der Vff. zeigen, daß von den bisher vorgeschlagenen Mitteln arsenikhaltige Bäder von geeigneter Zus. die Zecken am besten vernichten, ohne das Vieh erheblich zu schädigen. (U. S. Department of Agriculture. Bureau of Animal Industry. Bulletin 144. 65 SS. 10/4. Sep. v. Vff.)

KEMPE.

Oswald Schreiner und Elbert C. Lathrop, *Die Chemie der mit Dampf erhitzten Böden*. Vff. haben Verss. angestellt, um die chemischen Veränderungen der zwecks Sterilisation mit Dampf erhitzten Böden näher zu untersuchen. Aus den Verss. folgt, daß zunächst eine Zunahme der wasserlöslichen Bestandteile, sowie der Acidität zu konstatieren ist; Ammoniak und Amine werden gleichzeitig gebildet. Nucleinsäure ausgenommen tritt durch das Erhitzen eine Vergrößerung fast aller Bestandteile ein, die aus nicht erhitztem Boden isoliert sind. Nützliche, sowie schädliche Verb. werden durch das Erwärmen produziert, u. a. *Xanthin*, *Hypoxanthin*, *Guanin*, *Cytosin* und *Arginin*. Diese Verb. sind Zersetzungsprodd. der Nucleinsäure und des Proteins und sind dem Pflanzenwuchs von Nutzen. Die Menge der *Dihydroxystearinsäure* wird vergrößert, wenn bereits vorhanden, oder neu gebildet, wenn nicht vorhanden. Diese Verb. ist dem Pflanzenwuchs nachteilig.

Kulturversuche haben gezeigt, daß die der Erhitzung unterzogenen Böden einen ärmeren Pflanzenwuchs zeigen. Die schädliche Wrkg. der Dioxystearinsäure, hebt die Wrkgg. der nützlichen neu gebildeten Verb. z. T. auf, und können die Wrkgg. der letzteren erst nach Entfernung der Dioxystearinsäure voll zur Geltung kommen. In den Böden bildet sich ein Gleichgewicht der nützlichen und schädlichen Faktoren, die Fruchtbarkeit bzw. die Unfruchtbarkeit ist die Resultante beider Gruppen. Je nach dem Überwiegen einer der beiden Faktoren wird die Fruchtbarkeit vergrößert oder verringert. Das Gleichgewicht wird beeinflußt durch Beckern, Behauen, Bestreuen mit Kalk, Pflanzenwuchs und Fruchtwechsel etc., sowie auch die Behandlung mit Dampf. (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 1242 bis 1259. September [1/7.] Washington. D. C. U. S. Dep. of Agric. Bureau of Soils. Lab. of Soils Fertility Investigations.)

STEINHORST.

Elbert C. Lathrop, *Guanin aus erhitzten Böden*. Sassafraslehm Boden, der kein Guanin enthält, wird 3 Stunden in einem Autoklaven erhitzt. Mittels 3% ig. Natronlauge wird der Boden extrahiert und die alkal. Lsg. angesäuert. Nach dem Abfiltrieren wird das Filtrat sorgfältig neutralisiert und im Vakuum bei 52° stark eingengt. Aus der konzentrierten Lsg. wird durch NaOH Eisen und Aluminium ausgefällt, u. die Purinbasen in dem Filtrat werden durch Kochen mit FEHLINGScher Lsg. u. wenig Dextrose ausgefällt. Der abfiltrierte Nd. wird gut ausgewaschen u. nach dem Suspendieren in h. W. mit H₂S behandelt. Das Filtrat vom Kupfersulfid wird auf 100 ccm eingengt und nach dem Erkalten mit ammoniakalischem AgNO₃ behandelt. Der gelatinöse Nd. wird nach dem Auswaschen in kochendem HNO₃ (D. 1,10) gelöst und heiß filtriert. Der nach einigen Stunden entstandene krystalline Nd. wird mittels H₂S vom Ag befreit und die wss. Lsg. eingengt. Beim Verdampfen in Gegenwart von HNO₃ verbleibt ein gelber Rückstand, der beim Behandeln mit NaOH rot wird und sich beim Erhitzen purpurn färbt. Es liegt *Xanthin* vor. Die vom Ag befreite Lsg. gibt beim Versetzen mit NH₃ einen Nd., der nach dem Auflösen in verd. HCl beim Eindampfen mit HNO₃ in einer Ammoniakatmosphäre eine Rosafärbung annimmt. Die wss. Lsg. der mit NH₃ ausgefallenen Verb. ergibt ein Pikrat vom F. 190° und ein Bichromat, welches bei 100° W. verliert und eine dunkelviolette Farbe annimmt. Durch die genannten Verb. wird die Base als *Guanin* charakterisiert. Das Guanin entsteht wahrscheinlich durch die Zers. von höheren Formen stickstoffhaltiger Stoffe, wahrscheinlich Nucleinsäuren. Bisher ist Guanin in nicht erhitzten Böden noch nicht aufgefunden.

Guanin bleibt nicht lange unverbraucht im Boden, gewisse Mikroorganismen und Enzyme verwandeln es in Xanthin. (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 1260—63. September. [1/7.] Washington. D. C. U. S. Dep. of Agric. Bureau of Soils. Lab. of Soils Fertility Investigations.) STEINHORST.

Wilhelm Mitlacher, *Über Kulturversuche mit Arzneipflanzen in Korneuburg im Jahre 1911*. II. Bericht. Die ausführliche Arbeit des Vfs., die sich nicht im Rahmen eines kurzen Referates wiedergeben läßt, berichtet über Beobachtungen und Erfolge bei der Kultur von 60 Arzneipflanzen, ausgeführt auf dem Versuchsfelde zu Korneuburg im Auftrage des Komitees zur staatlichen Förderung der Kultur von Arzneipflanzen in Österreich. (Ztschr. Allg. Österr. Apoth.-Ver. 50. 347—50. 20/7.; 357—59. 27/7.; 367—68. 3/8.; 375—77. 10/8.; 383—85. 17/8.; 391 bis 394. 24/8.; 399—402. 31/8.; 409—11. 7/9.; 421—24. 14/9.; 431—33. 21/9.; 447 bis 448. 28/9.; 459—61. 5/10. Wien. Pharmakognost. Inst. d. Univ.) GRIMME.

Mineralogische und geologische Chemie.

V. M. Goldschmidt, *Über die Anwendung der Phasenregel auf die Gesetze der Mineralassoziation*. Im Gegensatz zum Vf. (Ztschr. f. anorg. Ch. 71. 313; C. 1911. II. 1171) hat BRAUNS (N. Jahrb. f. Mineral. 1912. I. 216) geäußert, die Assoziationsgesetze für Mineralien müßten auf Grund experimenteller Unterss. erschlossen werden. Demgegenüber ist darauf hinzuweisen, daß die thermodynamischen Gesetze apriorisch gültig u. etwas ganz anderes sind als die synthetische Erforschung der Spezialfälle. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1912. 574—76. 15/9. Kristiania.) ETZOLD.

Paul Gaubert, *Über den Einfluß der Angriffsgeschwindigkeit des Calcits durch Säuren auf die Gestalt der Korrosionsfiguren*. Vf. ließ Spaltungsrhomboeder von Calcit u. Dolomit durch HCl, HNO₃, Ameisensäure u. Essigsäure in verschiedenen Konzentrationsgraden angreifen. Als Maß der Schnelligkeit des Angreifens wurde diejenige Anzahl von Milligrammen angenommen, die in 1 Sekunde auf 1 qcm Oberfläche gelöst wurden, demnach wurde die Größe der Spaltungsfläche und der Gewichtsverlust bestimmt und zwar bei einer Temperatur von 24—25°. Vf. gibt die erhaltenen Zahlen an und teilt dazu die Form der Ätzfiguren mit. Der Einfluß der Angriffsgeschwindigkeit auf die die Korrosionsfiguren begrenzenden Flächen ist bei den rhomboedrischen Karbonaten sehr deutlich. Da jene Geschwindigkeit sich mit der Temp. sehr rasch steigert, können die Figuren, die man in der Wärme am Calcit erhält, sehr verschieden von den in der Kälte entstehenden sein. (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 547—49. [16/9.*]) ETZOLD.

Laura Hezner, *Über ein neues chromhaltiges Magnesiumhydroxycarbonat*. Das untersuchte, nahezu monomineralische Gestein aus Dundas (Tasmanien), welches dort mit Serpentin verknüpft ist, besteht aus einem schuppigen glimmerähnlichen Mineral, dem Serpentin könnchen und Chromitkönnchen beigemischt sind. Aus den Analysen des Serpentin und des violetten Gesteins ergibt sich für das Magnesiumhydroxycarbonat die Formel $2\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{Mg(OH)}_2 \cdot 2\text{Cr(OH)}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, woraus die Zus. 38,06 MgO, 20,65 Cr₂O₃, 29,34 H₂O, 11,95 CO₂ folgt. Eine ganz analoge Zus., nämlich $\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{Mg(OH)}_2 \cdot \text{Fe(OH)}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, hat der *Brugnatellit*, der auch unter ganz entsprechenden Verhältnissen auftritt, demnach ist das neue Mineral vielleicht als *Chrombrugnatellit* zu betrachten. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1912. 569—71. 15/9. Zürich.) ETZOLD.

R. Nacken, *Über die Bildung des Apatits*. I. Trotz mannigfacher erfolgreicher Verss. ist die Kenntnis über die Bildungsbedingungen insbesondere von Chlor- und Fluorapatit, sowie über deren Fähigkeit, Mischkristalle zu bilden, noch unvollständig. Vf. berichtet in dieser Mitteilung zunächst über das Temperaturkonzentrationsmodell CaCl_2 , CaF_2 und $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$. Der *Fluorapatit* ($\text{CaF}_2 \cdot 3\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$) kristallisiert in Form dünner Nadelchen aus Schmelzen von Flußspat mit überschüssigem Calciumphosphat. Nach der Immersionsmethode wurde auf Grund der durch Erwärmen von Tetrabromacetylen hervorgerufenen Änderung der Brechungsindices die Lichtbrechung dieser Nadelchen bestimmt zu $\omega_{\text{Na}} = 1,6325 \pm 0,001$. Die negative schwache Doppelbrechung besitzt den Wert $\omega_{\text{Na}} - \varepsilon_{\text{Na}} = \text{ca. } 0,003$. D^{25} ca. 3,18. Die Resultate der Schmelzung von Gemischen aus CaF_2 und $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ werden in Tabellen und Diagrammen zusammengestellt. Reiner CaF_2 schmilzt bei 1392° . Die Abkühlungskurven zeigen bei 1205° einen Knick, entsprechend dem Eutektikum 64CaF_2 und $36\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$. Aus der Zeitdauer der Krystallisation bei 1205° im Vergleich mit der Konzentration ergibt sich das Fehlen einer Mischbarkeit im kristallisierten Zustand. Reiner Fluorapatit konnte nicht geschmolzen werden, auf Grund des Extrapolierens dürfte F . 1650° sein.

Chlorapatit ($\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$) entsteht nur, wenn überschüssiges Calciumphosphat mit CaCl_2 zusammengeschmolzen wird. Das Mischungsdiagramm beider Komponenten wird aufgestellt und diskutiert. Bei Ggw. von weniger als $7\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ entsteht $\text{CaCl}_2 \cdot \text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ (*Chlorwagnerit*), bei mehr als $7\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ Apatit und Chlorwagnerit, bei mehr als $20\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ Apatit allein. Der Krystallisationsbeginn konnte durch Abkühlungskurven nicht bestimmt werden. Reines CaCl_2 kristallisiert bei 772° , dieser Punkt wird durch Phosphatbeimischung nicht merklich beeinflusst, so daß also das Eutektikum in unmittelbarer Nähe liegt. Der weitere Verlauf der Löslichkeitskurve wurde durch Bestimmen des Cl-Gehaltes der mit Bodenkörpern im Gleichgewicht befindlichen Schmelzen ermittelt. Bis 1040° trat als Bodenkörper $\text{CaCl}_2 \cdot \text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ (*Chlorwagnerit*) auf, der rhombisch kristallisiert und 1,658 als mittleren Brechungsindex für Na-Licht hat. Bei Temp. über 1040° tritt als Bodenkörper reiner Chlorapatit auf ($\omega_{\text{Na}} = 1,6667 \pm 0,002$), der F . 1530° hat. — Zur Erforschung der Mischkristalle von Chlor- und Fluorapatit muß das Dreistoffsystem $\text{CaF}_2 - \text{CaCl}_2 - \text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ untersucht werden. Das schon bekannte Diagramm des Systems $\text{CaF}_2 - \text{CaCl}_2$ wurde im wesentlichen bestätigt, es hat bei 650° ein Eutektikum mit 16% CaF_2 . Aus den drei beschriebenen Diagrammen wurde schließlich über einem Konzentrationsdreieck ein räumliches Modell konstruiert. Chlor- und Fluorapatit bilden aus dem Schmelzfluß eine lückenlose Reihe von Mischkristallen, ihre F .F. konnten aber der hohen Lage wegen nicht bestimmt werden. In calciumphosphatarmer Schmelzen wurde bei 641° ein ternärer eutektischer Punkt festgestellt, in dem also drei binäre eutektische Kurven endigen, die der gleichzeitigen Ausscheidung von je zwei dieser Kristallarten entsprechen. Schließlich wird noch die Lage des zweiten nonvarianten Punktes diskutiert, der auf der Umwandlungskurve liegen muß, welche in dem bei 1040° konstatierten Punkte im System $\text{CaCl}_2 - \text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ entspringt. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1912. 545—59. 15/9. Leipzig.)

ETZOLD.

A. Gockel, *Die durchdringende Strahlung auf der Erdoberfläche*. (Vgl. Physikal. Ztschr. 12. 1046; C. 1912. I. 284.) Der durchdringenden Strahlung wird von verschiedenen Seiten ein verschiedener Ursprung zugeschrieben; man nimmt entweder an, daß sie aus den obersten Bodenschichten, oder daß sie aus der Atmosphäre stammt. Zur Klärung dieser Verhältnisse hat Vf. eine Reihe von Messungen der durchdringenden Strahlung an verschiedenen Stellen angestellt, wobei auf die tägliche und jährliche Periode, sowie auf den Einfluß meteorologischer Faktoren

geachtet wurde. Als Instrument wurde ein 20 l fassendes Ionisationsgefäß über einem WULFschen Elektrometer benutzt. Da die relative Anzahl der großen Ionen durch Staub beeinflußt werden kann, der sich unter Einfluß der Sonnenwärme von den Wänden löst, schützt Vf. seinen App. sorgfältig vor der Sonnenstrahlung. Die Strahlung erwies sich im Laufe der Zeit als recht konstant, woraus GÖCKEL auf eine Herkunft derselben aus den Bodenschichten schließt. Den größten Wert des durch die Strahlung hervorgerufenen Potentialabfalls hat Vf. im Granit des Lötschbergtunnels gefunden, den kleinsten in der Grotte des oberen Grindelwaldgletschers. Nach Verss., die teilweise der Vf., teilweise auf seine Veranlassung Kleinschmidt in Friedrichshafen über W. in verschiedenen Höhen angestellt haben, ist die Strahlung von der Höhe bis zu 4500 m nahezu unabhängig. Die tägliche Kurve, die der Vf. in einem Garten erhalten hat, gleicht sehr derjenigen von EBERT u. KURZ für die Schwankungen des Austritts der Emanation aus dem Boden; die kleinen Abweichungen erklären sich durch eine Phasenverschiebung von 3 Stdn. infolge der Druckdifferenz der Luft in den Bodenschichten u. in der freien Atmosphäre. Von den eigentlichen meteorologischen Faktoren üben nur der Tau und Gewitterregen einen Einfluß auf die Strahlung aus, u. zwar setzt der erstere sie herab, während Gewitterregen sie erhöhen. Angesichts der bestehenden Hypothese eines kosmischen Ursprungs der Strahlung sind die Schwankungen von Interesse, welche die Strahlung während der Erdnähe des HALLEYSchen Kometen vom 19. Mai 1910 zeigte. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 34. 120—26. 15/8. Freiburg in der Schweiz.)

BYK.

Rohland, *Über die Kaolinisierung durch Huminstoffe.* (Vgl. Ztschr. f. prakt. Geologie 20. 119; C. 1912. I. 1637; Biochem. Ztschr. 39. 205; C. 1912. I. 1859; Sprechsaal 45. Nr. 4.) *Hohburger Kaolin* (bei Wurzen in Sachsen) bietet ein gutes Beispiel für die Theorie der *Mitwirkung organischer Stoffe (Huminstoffe) bei der Kaolinisierung.* (Sprechsaal 45. 593—94. 26/9. Stuttgart) GROSCHUFF.

Fritz Glaser, *Über die Bewertung und technische Verarbeitung von Uranglimmer.* Für die Gewinnung radioaktiven Materials werden häufig portugiesische *Kalkuran-glimmer „Autunite“* angeboten. Die techn. Bewertung richtet sich nach der Stärke der *Radioaktivität* und dem Gehalt an *Uran*, während für *Kupferuranite* auch der Gehalt an *Cu* in Betracht kommt. Die Best. des Urans u. Kupfers in Ggw. von Phosphorsäure nach FRESSENIUS und HINTZ (Ztschr. f. anal. Ch. 34. 437; C. 95. II. 693) hat den Nachteil, daß es äußerst schwierig ist, den durch Blutlaugensalz erzeugten Nd. in filtrierbaren Zustand zu bringen. Einfacher ist die Methode, welche auf direkter Trennung des Urans von Eisen mit kohlensaurem Ammonium beruht. Aber bei beiden Verf. gelingt es niemals, ein von Fe ganz freies Uran zu erhalten. Die Reinigung ist indessen leicht durchführbar, wenn man das geglühte und gewogene U_3O_8 mit saurem Kaliumsulfat schmilzt, die Schmelze mit W. aufnimmt, filtriert und das Filtrat mit NH_3 und Schwefelammonium versetzt. Nach mehrstünd. Stehen scheidet sich Fe ab. Portugiesische Autunit führende Gesteine ergaben einen sehr wechselnden Gehalt an Uran, welcher von 0,1—4,5% U_3O_8 schwankt. Das Verhältnis des Radiums zu Uran ist sehr wechselnd. Die techn. Verarbeitung nach bekannten Verf. ist sehr einfach. Für die techn. Gewinnung des Radiums aus Autuniten ist die Löslichkeit des Radiumsulfates in Ggw. der begleitenden Elemente von größter Bedeutung. Da reines Radiumsulfat das schwerst l. Sulfat ist, welches man kennt, wäre eine Extraktion des Radiums aus seinen Erzen als Sulfat möglich, wenn nicht, wie Verss. zeigten, die Löslichkeit des Radiumsulfates in Ggw. gewisser Körper bedeutend erhöht würde. Hierzu gehören wahrscheinlich auch Eisenoxydsalze. Für die Praxis folgt daraus, daß man, ohne Gefahr Radium zu verlieren, zur Extraktion der Rohmaterialien, die stets genügend

Eisenoxyd enthalten, techn. SO_4 haltige Salzsäure verwenden kann. Obgleich also die Anfarbeitung der Autunit führenden Gesteine verhältnismäßig einfach ist, bleibt es doch zweifelhaft, ob sie sich lohnt, so lange der Gehalt an Uran nur wenige Prozente beträgt. Günstiger liegen die Verhältnisse für Kupferuranglimmer. (Chem.-Ztg. 36. 1166—67. 8/10. Wiesbaden.) JUNG.

J. A. Mc Clelland und J. J. Nolan, *Die elektrische Ladung des Regens*. Von den untersuchten Regenfällen waren 88,2% positiv und der Rest negativ geladen; von der insgesamt beobachteten Elektrizitätsmenge hatten 53,9% positives Vorzeichen. Regen aus feinen Tröpfchen war stets negativ, aus dicken Tropfen stets positiv geladen. Die Ladung des Regens letzter Art pro ccm variierte innerhalb weiter Grenzen; die negative Ladung des feinen Regens war pro ccm geringer u. konstanter. Aus einer Mischung von großen und kleinen Tropfen bestehender Regen war gewöhnlich positiv geladen; die Ladung war schwächer, als wenn nur große Tropfen vorhanden gewesen wären. Schnee zeigte negative, Hagel positive Ladung. Schneefall war von negativen Potentialen von anormaler Höhe begleitet. (Le Radium 9. 277—82. Aug. [10/8.] Dublin. Univ. Coll.) BUGGE.

A. Lacroix, *Die mineralische Zusammensetzung der Vulkane auf der Insel Réunion*. Unter der oberflächlichen Lavadecke (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 251; C. 1912. I. 1143) verbirgt das ältere Massiv des Piton des Neiges einen über 3000 m mächtigen Komplex von Laven u. Breccien, die von Gängen und Trümmern verschiedener Zus. und Struktur durchsetzt werden. Vf. teilt eine größere Anzahl Analysen dieser Gesteine mit und ordnet sie in drei Reihen. Die 1. Reihe besteht aus Duniten, Harrisiten, Feldspatpikriten und Olivingabbros. Sie ist chemisch charakterisiert durch hohen Mg-Gehalt, mineralogisch durch großen Reichtum an Olivin. Innerhalb dieser Reihe nimmt der Gehalt an MgO allmählich ab, derjenige an Al_2O_3 , CaO und TiO_2 entsprechend zu. Die 2. Reihe enthält Mikrogabbros, Gabbros u. Basalte. Im Gegensatz zur 1. Reihe ist hier CaO reichlicher als MgO. Mineralogisch bemerkenswert ist die Abwesenheit oder Verminderung des Olivins, während Plagioklas und Magnetit reichlicher auftreten. Die 3. Reihe enthält essexitische Gabbros, ophitische Basalte, olivinführende Trachyandesite, Akerit, phonolithische Trachyte und quarzführende Ägirin-Katoforitgesteine. Während die 1. und 2. Reihe subalkalische (Alkali-Kalk-)Gesteine enthalten, besteht die 3. aus Alkaligesteinen. Alle diese Gesteine sind Differentiationen eines und desselben Magmas, welche letzteren also nicht in einer einzigen Richtung vor sich gegangen sind. Ein Vulkan hat aus einem Magma wohl charakterisierte Typen von subalkalischen und Alkaligesteinen geliefert, während man bisher immer annahm, daß diese beiden Gesteinsgruppen nur unabhängig und getrennt voneinander auftreten könnten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 538—44. [16/9.*]) ETZOLD.

Analytische Chemie.

W. Bein, *Zur Bestimmung der Ausdehnung von Materialien am Abbe-Fizeaucschen Dilatometer*. Nach eingehender Beschreibung des verwendeten App. nach Einrichtung u. Handhabung an Hand verschiedener Abbildungen, der Ausführung der Beobachtungen und der zu erreichenden Genauigkeit dieser werden die Ergebnisse der Unterss. mitgeteilt. Untersucht wurden 7 verschiedene Stahlproben (C 0,35—1,48%, Si 0,05—0,358%, Mn 0,23—0,92%, P 0,015—0,085%, S 0,018 bis 0,071%, Cu Spuren bis 0,27%), 10 Proben Nickelstahl [6 deutscher (KRUPP) und

4 französischer Herkunft] und 3 Bronze-, bzgl. Messingproben. Die Zus. von 4 deutschen Nickelstahlproben war (%):

Ni	C	Si	Mn	P	S	Cu
30,08	0,32	0,36	0,57	0,009	0,031	0,10
36,24	0,32	—	—	—	—	—
43,77	0,33	0,39	0,68	0,009	0,035	0,11
44,01	0,34	—	—	—	—	—

Die Zus. der 3 Proben Bronze, bzgl. Messing war (%):

Cu	Zn	Sn	Mn	Fe	Al
96,00	0,45	2,60	0,61	0,22	0,10
56,44	43,37	0	Spur	0,23	0
93,51	0	6,50	Spur	0,09	0.

Von den 7 *Stahlproben* zeigen 2 eine erheblich größere Ausdehnung (ϵ für 1° und 1 m bei 58°: 11,89 und 12,23 μ , bei 36°: 11,59 und 11,95 μ) als die übrigen 5 Proben (entsprechend bei 58°: 10,67—11,20 μ , bei 36°: 10,44—11,00 μ); es sind dies die Proben, die auch einen erheblicheren Gehalt an Mn, Cu, S u. P besitzen. Der Gehalt an C und Si scheint die Ausdehnung nicht wesentlich zu beeinflussen. Von den Nickelstählen zeigen einige eine sehr geringe Ausdehnung (z. B. in einem Falle ist ϵ für 1° und 1 m bei 59,5°: 1,51 μ). Die Abhängigkeit der Ausdehnung von der physikalischen Beschaffenheit der Nickelstähle wird dargelegt. Bei den 3 Proben *Bronze*, bzgl. *Messing* betrug die Ausdehnung ϵ für 1° und 1 m bei 58° 17,20—19,71 μ . Das Zink besitzt eine die Ausdehnung erhöhende Wrkg. (vgl. nachfolg. Ref.). (Wissenschaftliche Abhandlungen der K. Normaleichungskommission 1912. 1—55. Sep. 3/10.) RÜHLE.

W. Block, *Über die Ausdehnung von gehärteten und ungehärteten Stahlkörpern*. Im Anschluß an vorstehende Arbeit (vgl. vorst. Ref.) wurden nach dem dort beschriebenen Verf. zu Zwecken der Normaleichungskommission angefertigte 5 Proben Stahl untersucht. Die Proben waren schwedischer Tiegelstahl normaler Zus. Es zeigte sich, daß bereits bei niedrigen Tempp. der gehärtete Stahl eine ganz beträchtlich größere Ausdehnung (im Mittel ϵ^{20} : 12,76 μ) besitzt als im allgemeinen für Stahl angenommen wird; im ungehärteten Zustande besitzt diese Stahlsorte recht niedrige Ausdehnung (im Mittel ϵ^{30} : 10,50 μ) gegenüber den neueren Stahlsorten, die im allgemeinen Ausdehnungskoeffizienten 11,0 bis 12,0 $\cdot 10^{-6}$ aufweisen. Da die untersuchten 5 Stähle aus dem gleichen Materiale hergestellt sind, beweisen die Verss., daß gehärteter Stahl eine größere Ausdehnung besitzt als ungehärteter, und ferner, daß die gehärteten und ungehärteten Stähle untereinander in ihren Ausdehnungen ganz beträchtlich abweichen. (Wissenschaftliche Abhandlungen der K. Normaleichungskommission 1912. 57—69. Sep. 3/10.) RÜHLE.

W. Block, *Über die Bestimmung der thermischen Ausdehnung von festen Körpern mittels der Spiegelmethode und über einige dabei erhaltene Resultate*. Die eingehende Erörterung des Verf. (Drehspiegel und Doppelschneide) ergibt, daß es in einfacher und bequemer Weise sehr zuverlässige Werte liefert und für ganz verschiedenartig gestaltete Körper anwendbar ist. Unterss. an 3 Proben Leichtmetall, das neuerdings zu Zwecken der Luftschiffahrt Verwendung findet, ergaben absolute Ausdehnung für 1° u. 1 m bei 26°: 22,7 μ (Probe 1), bei 25,5°: 23,1 μ (Probe 2), bezgl. 22,5 μ (Probe 3). Die Zus. dieser Proben ist (%):

	Al	Cu	Zn	Si	Fe	Mn	Mg
1.	88,81	7,23	2,90	0,41	0,40	—	—
2.	94,00	4,93	—	0,55	0,44	—	—
3.	93,31	4,38	—	0,56	0,31	0,72	0,58

(Wissenschaftliche Abhandlungen der K. Normaleichungskommission 1912. 71—84. Sep. 3/10.) RÜHLE.

G. F. K. Langbein, *Die Nachprüfung der Längenhauptnormale der Eichungsaufsichtsbehörden und die thermische Ausdehnung von Messing*. Die Hauptnormale der Längenmaße sind Messingstäbe von etwas über 1 m Länge, etwa 2 cm Breite und 1 cm Höhe. Die chemische Zus. beträgt im Mittel (%): Cu 65,87, Zn 33,44, Pb 0,46, Fe 0,14, Sn Spur. Die Unterss. bezweckten Feststellung der Konstanz oder Inkonzanz dieser Maße, sowie ihres thermischen Verhaltens. Das Prüfungsverf., der Gang der Beobachtungen, sowie die erhaltenen Ergebnisse werden eingehend besprochen. (Wissenschaftliche Abhandlungen der K. Normaleichungskommission 1912. 149—67. Sep. 3/10.) RÜHLE.

L. Schwarz und **G. Münchmeyer**, *Über oxydable Substanzen in der Luft*. Die Methode von HENRIET u. BOUYSSY (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1180; C. 1911. II. 48) zur Best. der oxydablen Substanzen in der Luft hat eine Reihe von Fehlern, die in der Benutzung des Kondenswassers überhaupt, in seiner Gewinnung sowie in der Umrechnung der oxydablen Substanzen im Kondenswasser auf ein bestimmtes Luftquantum liegen. So z. B. weist die bei verschiedenen Temp. kondensierbare Fl. sehr erhebliche Unterschiede im O-Verbrauch auf. Die von HENRIET u. BOUYSSY angewandte Formel würde richtige Werte ergeben, wenn der Luft die gesamte Feuchtigkeit entzogen würde, oder die in der Luft verbleibende Feuchtigkeit die gleichen Mengen oxydabler Stoffe enthielte als die kondensierte, was nach den Verss. der Vf. nicht der Fall ist. Aus diesen Gründen hat die Methode nur sehr relativen Wert. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 72. 371—84. 28/6. Hamburg. Staatl. Hygien. Inst.) PROSKAUER.

C. Hartwich und **A. Wichmann**, *Einige Beobachtungen an Stärkekörnern und über die Zählkammer, ein Hilfsmittel zur quantitativen Ermittlung von Verfälschungen vegetabilischer Pulver*. Zur quantitativen Best. von Verfälschungen vegetabilischer Pulver benutzen Vf. folgende Zählkammer. Auf einem Objektträger ist ein Quadrat von 1,5 cm Seitenlänge eingeritzt und dieses in 100 gleiche Quadrate geteilt. Die ganze Teilung wird eingeschlossen von sorgfältig aufgekitteten Streifen von Deckgläsern, die 0,25 mm dick sind. In diese Kammer wird das zu untersuchende Präparat gebracht. Bis zu einer Vergrößerung von 290-mal hat sich das Instrument durchaus bewährt. Angefertigt wird diese Kammer von W. u. H. SEIBERT in Wetzlar, Preis 12 Mark. — Man verdünnt das betreffende Pulver in geeigneter Weise mit ganz feinem Zuckerpulver, wägt von der Mischung eine bestimmte Menge (bis zu 0,05 g) in die Mitte der Zählkammer ab, bringt 2—3 Tröpfchen W. hinzu, verteilt die M. gleichmäßig in der Kammer, läßt $\frac{1}{4}$ Stde. stehen, legt das Deckglas auf u. untersucht das Präparat u. Mk. Als Beispiele für die Benutzung der Zählkammer beschreiben Vf. die Ermittlung des Gehaltes an Steinzellen im Pulver der Nelkenstiele und die Best. des Gehaltes an Nelkenstielen in einem damit verfälschten Nelkenpulver, sowie die Ermittlung des Gehaltes an Sandelholz im Saffranpulver. Hieran schließen sich Unterss. von Stärkemehl, wegen deren Einzelheiten auf das Original verwiesen werden muß. (Arch. d. Pharm. 250. 452—71. 7/9. Zürich. Pharm. Abt. d. Techn. Hochschule.) DÜSTERBEHN.

M. Dittrich und W. Eitel, *Über die Bestimmung des Wassers und der Kohlensäure in Mineralien und Gesteinen*. Die Vff. haben eine Methode ausgearbeitet, die die gleichzeitige Best. von W. und CO_2 in einer Operation ermöglicht. Bei den ersten Verss. wurde die Substanz in einem Quarzglasrohr, das dem bei der verbesserten LUDWIG-SIPOCZschen Methode (S. 636) angewandten ähnlich war, möglichst stark erhitzt, während ein trockner, CO_2 -freier Luftstrom durchgeleitet wurde. Zur Aufnahme der Substanz diente ein Porzellan- oder Platinschiffchen, zum Zurückhalten von S, SO_3 etc. eine Schicht Bleioxyd-Bleisuperoxyd. Die Resultate zeigten, daß mit dieser Methode bei vielen Mineralien mit der SIPOCZschen Methode gut übereinstimmende Resultate erreicht wurden, daß sie aber für andere Mineralien nicht anwendbar war, weil die mit dem Gasgebläse erreichbaren Temp. nicht genügte, um das gesamte W. und die CO_2 auszutreiben. Es wurde daher statt des Gasofens ein elektr. heizbarer Platinwiderstandsofen von HERAEUS verwendet, der es gestattet, die Temp. bis 1400° zu steigern. Die Resultate zeigten, daß es mittels des elektr. Ofens möglich ist, mit Ausnahme stark fluorhaltiger Substanzen das W. u. die CO_2 in Mineralien u. Gesteinen durch direktes Glühen zu bestimmen. Die Quarzglasröhren werden beim Erhitzen bis etwa 1000° nur wenig angegriffen und halten ziemlich lange. Bei höheren Temp. entglasen sie und werden brüchig und undicht. Müssen daher Bestst. bei höheren Temp. ausgeführt werden, so muß ein Platiniridiumrohr verwendet und die Substanz dann auch in einem Platiniridiumschißchen erhitzt werden. Statt des Bleioxyd-Bleisuperoxydgemisches wird in dem Fall eine 4–5 cm lange Silberdrahtnetzspirale verwendet. Die nach diesem Verf. bei Temp. von 1250 – 1300° erhaltenen Resultate sind auch bei den schwerst zersetzlichen Mineralien und Gesteinen die gleichen, welche nach der verbesserten SIPOCZschen Methode gewonnen wurden. Weitere Unterss. über die Temp., bei welchen die einzelnen Mineralien ihr W. verlieren, ob teilweise bei niederen, teilweise bei höheren Temp. oder ob sie das ganze W. gleichzeitig abgeben, stellen die Vff. in Aussicht. (Ztschr. f. anorg. Ch. 77. 365 bis 376. 3/10. [15/8.] Lab. von Prof. DITTRICH. Heidelberg.) JUNG.

G. Lasègue, *Bestimmung der chlorigen Säure*. (Vgl. S. 1092.) Das Bleichlorit bildet gelbe, glänzende Blättchen, l. in W. von 17° zu $0,07\%$, so gut wie unl. in 80% ig. A., geht bei 100° langsam und ohne Gewichtsverlust in ein Gemisch von Chlorid u. Chlorat über, zers. sich beim raschen Erhitzen in Chlorid u. O, oxydiert A. langsam in der Kälte. — Enthält die Chloritlg. kein freies Alkali, so fällt man das Chlorit durch überschüssige Bleinitratlg., gibt 6 Vol. 85% ig. A. hinzu, läßt 1 Stde. stehen, filtriert das Bleichlorit auf einem gewogenen Filter ab, trocknet über H_2SO_4 und wägt. Enthält die Chloritlg. überschüssiges freies Alkali, so entfernt man letzteres durch Magnesiumnitrat, welches sich mit dem Alkali zu Alkalinitrat und $\text{Mg}(\text{OH})_2$ umsetzt, füllt auf ein bestimmtes Volumen auf, läßt absetzen und führt die Best. mit einem aliquoten Teil der klaren Fl. wie oben aus. — Diese Methode ermöglicht auch die Trennung der chlorigen S. von den übrigen Sauerstoffsäuren des Chlors und selbst von geringen Mengen Chlorid. Man bestimmt zuerst das Chlorit wie angegeben, versetzt dann eine zweite Probe mit KJ u. HCl , titriert das durch Chlorit und Hypochlorit freigemachte Jod mit Thiosulfat und berechnet aus der Differenz das Hypochlorit. Die Fl. muß hierbei so verd. sein, daß 500 ccm nicht mehr als 0,3 g Chlorat enthalten, um eine Einw. des letzteren auf die HJ auszuschließen. In einer dritten Probe reduziert man das Chlorit und Hypochlorit durch die berechnete Menge Alkaliarsenit, bestimmt das Chlorid durch AgNO_3 , zieht von dem gefundenen Wert das aus dem Chlorit und Hypochlorit stammende Chlorid ab u. erhält so das ursprünglich vorhanden gewesene Chlorid. Das Filtrat vom AgCl -Nd. liefert durch Reduktion mittels NaNO_2 das als Chlorat

vorhandene Chlor in Form von Chlorid. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 11. 884 bis 886. 20/8.—5/9. Sorbonne.)

DÜSTERBEHN.

Wolfgang Schirmer, Über einige Methoden zur Bestimmung von Jodiden. Eisenchloridverfahren. Beruht auf der Rk.: $\text{KJ} + \text{FeCl}_3 = \text{FeCl}_2 + \text{KCl} + \text{J}$. Man macht das überschüssige FeCl_3 und das gebildete FeCl_2 durch Phosphorsäure unschädlich, wobei sich weder mit Jod, noch mit Jodion reagierende, komplexe Eisenphosphate bilden, und titriert das freigemachte Jod in üblicher Weise. Die bis zu 0,4 g Jodid in 5 bis höchstens 20 ccm W. enthaltende Lsg. wird mit 5 g offizineller FeCl_3 -Lsg. vermischt und eine Stunde stehen gelassen. Dann verdünnt man mit 100—120 ccm W. und gibt 10 ccm 25%ig. Phosphorsäure hinzu. Das ausgeschiedene Jod wird durch 0,5 g KJ in Lsg. gebracht und mit $\frac{1}{10}$ -n. Thioisulfat titriert. 1 ccm = 0,0166 g KJ. — Nitritverfahren. Beruht auf der Rk.: $\text{N}_2\text{O}_5 + 2\text{HJ} = 2\text{J} + 2\text{NO} + \text{H}_2\text{O}$. Die überschüssige salpetrige S. und das gebildete NO werden durch Harnstoff unschädlich gemacht, worauf das freigewordene Jod in üblicher Weise titriert wird. Höchstens 0,5 g Jodid werden in 50 ccm W. gel., mit 10 ccm verd. H_2SO_4 und 10 ccm 1%ig. NaNO_2 -Lsg. versetzt. Nach 1—2 Minuten setzt man 1 g Harnstoff zu, schüttelt 5 Minuten kräftig durch, bringt das ausgeschiedene J mit 0,5 g KJ in Lsg. und titriert. — Jodatverfahren. Beruht auf der Rk.: $5\text{HJ} + \text{HJO}_3 = 6\text{J} + 3\text{H}_2\text{O}$. Das überschüssige Jodat wird durch saures Borat unschädlich gemacht, welches weder Jod bindet, noch mit einem Jodid-Jodatgemisch innerhalb 15 Minuten reagiert. 20 ccm einer ca. 1%ig. Lsg. von Jodsäure oder KJO_3 säuert man mit 5 ccm verd. H_2SO_4 an und verd. mit ca. 50 ccm W. Dazu bringt man die Lsg. von ca. 0,4 g des zu bestimmenden Jodids in 5—10 ccm W. hinzu. Nach 1—2 Minuten neutralisiert man durch Zusatz von 5 g Borax. Nach Verlauf von 5 Minuten setzt man ca. 1 g KJ hinzu und titriert. Chloride stören diese Bestat. nicht, wohl aber Bromide. (Arch. der Pharm. 250. 448—51. 7/9.)

DÜSTERBEHN.

Armand Gautier und Paul Clausmann, Nachweis und Bestimmung sehr kleiner Fluormengen in Wässern, Mineralien und lebenden Geweben. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 11. 872—84. 20/8.—5/9. — C. 1912. II. 280. 867. 868.) DÜSTERBEHN.

E. Kohn-Abrest, Die Verwendung von aktiviertem Aluminium zum Nachweis des Arsens (vgl. S. 413). Vf. stellte zunächst fest, daß die Schnelligkeit der Zers. des W. durch aktiviertes Al von 3 Faktoren abhängt, nämlich von der Form, in welcher das Al zur Anwendung gelangt, von der Stärke der Aktivierung des Metalles und dem Flüssigkeitsvolumen, in welchem die H-Entw. vor sich geht. Zum Zwecke der *H-Entw. im Marshschen App.* verwendet man am besten 0,5 bis 1 mm dicke Stückchen von Aluminiumblech im Gesamtgewicht von 3—4 g, die durch 3 Minuten langes Einlegen in eine 1%ig. HgCl_2 -Lsg. aktiviert worden sind. Die Flüssigkeitsmenge im MARSHschen App. betrage nicht mehr als 220 ccm; die fragliche Arsenlsg. ist am besten vorher zu neutralisieren, keinesfalls darf sie aber stark sauer sein. Das Al muß Cu-frei sein. — Das aktivierte Al eignet sich zur H-Entw. im MARSHschen App., wenn es sich nicht um den Nachweis von Spuren von As handelt; bei Mengen von weniger als 0,0005 g As ist diese Methode der H-Entwicklung nicht zu empfehlen. (Ann. des Falsifications 5. 384—88. August.)

DÜSTERBEHN.

G. Cornalba, Borsäure in Butter und ihr Nachweis. Das italienische Gesetz verbietet den Gebrauch von Borsäure zum Konservieren von Butter, während die Anwendung von Borax erlaubt ist. In Frankreich und der Schweiz sind beide Konservierungsmittel verboten. In neuerer Zeit nimmt der Import australischer, mit Borsäure konservierter Butter in Italien immer mehr zu. Wenn diese vor

ihrem Übergang in den Kleinverkauf auch durch Auskneten mit Wasser gereinigt wird, so bleiben doch leicht Spuren von Borsäure zurück. Zum Nachweis eignen sich folgende Methoden: 30—50 g Butter werden auf dem Wasserbade geschmolzen, mit einigen Tropfen HCl und 30—40 ccm W. gut durchgerührt, 20—30 g der unter der Schmelze stehenden Lsg. mit einer Pipette entnommen und filtriert. Stark konzentrieren und mit Curcumapapier prüfen. Schärfer ist die Rk., wenn man die Lsg. mit 8—10 Tropfen Curcumatinktur zur Trockne verdampft wird. Bei Anwesenheit von $B(OH)_3$ ist der Rückstand ziegelrot, sonst gelb. — Bei Anwesenheit von Albumin, Milchsäure etc. empfiehlt es sich, den Nachweis in der Butterscheibe zu führen. 20 g Butter werden mit wasserfreier Soda vorsichtig verascht und dann weißgebrannt. Asche mit w. W. aufnehmen, mit 10% ig. HCl leicht ansäuern und nach dem Filtrieren Lsg. auf dem Wasserbade abdampfen. Mit 6—7 Tropfen verd. HCl anfeuchten, trocknen, mit 10 Tropfen Curcumatinktur gut verreiben und abermals trocknen. Vf. konnte so noch 1%₀₀ Borsäure nachweisen. (Boll. Chim. Farm. 51. 433—35. Juli. Lodi.)

GRIMME.

Wilhelm Biltz und Werner Mecklenburg, *Über einen qualitativen Nachweis des Zirkoniums*. Die von HILLEBRAND (Analyse der Silicat- und Carbonatgesteine, Leipzig 1910) angegebene Best. geringer Mengen Zirkoniums in Gesteinen durch Natriumphosphat in saurer Lsg. ist auch für qualitative Zwecke sehr geeignet. Säuert man eine zirkoniumhaltige Lsg. mit HNO_3 oder HCl stark an, fügt einige Tropfen Natriumphosphatlsg. hinzu und erwärmt, so fällt ein weißes Hydrogel, das Zr und Phosphorsäure enthält, aus. Die Empfindlichkeit der Probe ist außerordentlich groß, ohne Säurezusatz geringer, bei Anwesenheit von H_2SO_4 verlangsamt die Rk. sich wesentlich. Man schmilzt die auf Zr zu untersuchende Substanz am besten in einer Platindrahtspirale mit Soda in der Lötrohrflamme, löst die Perle in HCl, kocht, filtriert und prüft auf Zr mit Natriumphosphatlsg. Die Zirkonerdephosphorsäureniederschläge sind wahrscheinlich als Analoga der Zinnsäurephosphorsäureniederschläge aufzufassen. Ein Ersatz der Zinnsäure durch saure Zirkonlsg. bei der Phosphorsäureabscheidung im Gange der Analyse ist, wie Verss. ergeben haben, möglich. (Ztschr. f. angew. Ch. 25. 2110—11. 11/10. [29/7.] Chem. Lab. der Bergakademie. Clausthal i. H.)

JUNG.

C. James und T. O. Smith, *Die quantitative Trennung des Lanthans vom Yttrium*. (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 1171—74. — C. 1912. II. 1064.)

STEINHORST.

G. Mars und F. Fischer, *Die Bestimmung der Schlackeneinschlüsse im Stahl*. (Chemikerkommission des Vereins deutscher Eisenhüttenleute.) (Metallographischer Teil von G. MARS, chemischer von F. FISCHER.) Die Vff. geben eine zusammenfassende Darst. der Best. von Schlackeneinschlüssen. Dem Bericht sind Mikrophotogramme und Literaturzusammenstellungen beigegeben. (Stahl u. Eisen 32. 1557—65. 19/9. Düsseldorf-Rath und Bruckhausen.)

GROSCHUFF.

H. L. Ward, *Das Oxalatpermanganatverfahren zur Bestimmung von Kupfer neben Cadmium, Arsen, Eisen oder Blei*. (Ztschr. f. anorg. Ch. 77. 257—68. — C. 1912. II. 382.)

JUNG.

H. L. Ward, *Die Bestimmung von Blei, Nickel und Zink durch Fällung als Oxalate und deren Titration mit Kaliumpermanganat*. Eine Anzahl von in Tabellen zusammengestellten Versuchsergebnissen zeigen, daß Blei durch Fällung mit Ammoniumoxalat oder Oxalsäure in Ggw. großer Mengen Essigsäure und Titration des gebildeten Oxalats mit Permanganat bestimmt werden kann. Dabei muß die Hälfte

des Vol. der Fl. aus Eisessig bestehen. *Nickel* wurde durch Fällung mit Oxalsäure in wss. Lsg., Zusatz von Essigsäure zur Abscheidung des in Lsg. verbleibenden Nickels u. Titration mit Permanganat bestimmt. Bei diesem Verf. können durch Inklusion des Fällungsmittels Fehler entstehen. Auch muß zur Erzielung eines scharfen Endpunktes bei der Titration ein von GIBBS vorgeschlagenes Verf. angewendet werden, daß in einer großen Verd. der Lsg. von Nickeloxalat in verd. H_2SO_4 u. Zusatz von Kobaltsulfat bis zur schwach rötlichen Färbung besteht, da sonst die grüne Farbe des Nickels das komplementäre Rot des Permanganats verdeckt. *Zink* kann sehr genau nach der beim Ni angewendeten Methode best. werden. (Ztschr. f. anorg. Chem. 77. 269—74. 3/10. [6/6.] New Haven. U. S. A. The Kent Chem. Lab. of Yale Univ.) JUNG.

A. Cavazzi, *Über die quantitative Bestimmung des Kupfers in Handelssulfat mit Alkalihypophosphit*. Zur Ausführung der Best. sind folgende Lsgg. notwendig: A. Sodalg., hergestellt durch Auflösen von 10 g wasserfreier Soda in 100 ccm W. — B. Natriumhypophosphitlg., 100 ccm Lsg. sollen 4 g Salz enthalten. — C. Verd. H_2SO_4 , 5 Vol. konz. S + 95 W. — 2 g feingepulvertes $CuSO_4$ in 5 ccm sd. W. lösen, durch ein möglichst kleines Filter filtrieren unter Nachwaschen mit 20 ccm W., hinzufügen von 12 Tropfen verd. H_2SO_4 (Lsg. C) und 10 ccm der Lsg. B = 4 g Na-hypophosphit. Unter Bedecken mit einem Uhrglase im lebhaft sd. Wasserbade kochen. Nach einigen Minuten trübt sich die Fl. unter Graufärbung (Beginn der Rk.), nimmt aber bald die Färbung des Hydroxyduls an unter Entw. von H, metall. Cu scheidet sich schwammig aus. Nach 20 Minuten ohne Unterbrechung des Kochens vorsichtig mit Lsg. A neutralisieren, nach 10 Min. erhitzen. Cu auf kleinem Filter sammeln, mit sd. W. und absol. A. waschen und bei 100° trocknen. Im Porzellanschiffchen veraschen und unter Überleiten von H-Gas glühen und erkalten lassen. (Boll. Chim. Farm. 51. 437—39. Juli.) GRIMME.

W. A. Jacobs, *Die Entfernung von Phosphorwolframsäure aus wässrigen Lösungen*. Zwecks Entfernung von überschüssiger Phosphorwolframsäure aus wss. Lsg. nach dem Ausfällen von phosphorwolframsauren Salzen empfiehlt es sich, die Lsg. mit Amylalkohol auszuschütteln, in welchen die Phosphorwolframsäure sehr leicht übergeht. (Journ. of Biol. Chem. 12. 429—30. Sept. New York. ROCKEFELLER Institute.) HENLE.

H. Herzfeld, *Über die Bestimmung des Titans neben Eisen*. Die von THORNTON (S. 956) angegebene Methode zur Trennung von Titan und Eisen ist bereits von WDWISZEWSKI (Stahl und Eisen 27. 781; C. 1907. II. 268) beschrieben worden. (Chem.-Ztg. 36. 1203. 12/10. [16/19.] Berlin.) JUNG.

Adolfo Bono, *Zur Ermittlung des Methylalkohols in Äthylalkohol und in alkoholischen Getränken*. Das Verf. beruht auf der Verwandlung von Methylalkohol in Formaldehyd. In einem Kolben werden 25 ccm der zu untersuchenden Fl. und 30 ccm W. zum Sd. erhitzt. Die entwickelten Dämpfe gelangen in einen anderen Kolben, der 50 ccm einer kalt gesättigten Kaliumbichromatlg. mit 60 ccm H_2SO_4 im Liter enthält. Zunächst wird nur Äthylalkohol zu Aldehyd oxydiert, der Methylalkohol wird zum größeren Teil von der Mischung als Zwischenprod. (vielleicht als Acetal) zurückgehalten, so daß in den ersten 25 ccm der Dest. wohl Acetaldehyd, kaum aber Formaldehyd nachweisbar ist. Die aus dem zweiten Kolben entweichenden Dämpfe kondensieren sich in einem Kugelkühler; das Destillat wird in graduierten Vorlagen aufgefangen. Die ersten 25 ccm werden vernachlässigt in den dann folgenden 10 ccm wird auf Formaldehyd geprüft. 2 ccm werden mit

10 Tropfen einer wss. 2%ig. Phenylhydrazinchlorhydratlsg., 1 Tropfen einer $\frac{1}{2}$ %ig. Natriumnitroprussidlsg. und 10 Tropfen einer 10%ig. Natronlauge versetzt. Bei Ggw. von Formaldehyd tritt Blaufärbung ein, die bald in eine grünliche, dann gelblichrote Farbe übergeht. Die Empfindlichkeit des Nachw. erreicht 2—1% Methylalkohol. (Chem.-Ztg. 36. 1171. 8/10.) JUNG.

Carl Neuberg, *Kleinere Mitteilungen verschiedenen Inhalts*. 1. Über Jodoformreaktion der Milchsäure. Die in verschiedenen Lehrbüchern vorhandene Angabe, daß d-Milchsäure (Fleischmilchsäure) mit J und KOH kein Jodoform gibt, trifft nicht zu. — Außer Milchsäure geben Brenztraubensäure, Aldol, β -Oxybuttersäure, Quercit, Inosit ebenfalls die Jodoformreaktion. — 2. Darstellung von d-Glucosamin. Empfehlenswert ist die Darst. durch Erhitzen der mit konz. HCl und gut entkalkten Hummerschalen beschickten Glaskolben im sd. Wasserbade. Nach erfolgter Lsg. wird der in eine Schale entleerte Inhalt auf dem Wasserbade fast völlig eingeeengt, die abgeschiedenen Krystalle nach 24 Stdn. mit A. verrührt. Durch einmaliges Umkrystallisieren unter Zugabe von Knochenkohle erhält man reines Glucosaminchlorhydrat. Ausbeute: 30 g HCl-Glucosamin auf 50 luft-trockenen, entkalkten Hummerschalen. — 3. Polarimetrische oder reduktions-analytische Bestimmung von Zucker? In erster Reihe kommt die Polarisation als Bestimmungsmethode in Betracht. — 4. Über die Substanzen, die am Zustandekommen der sogenannten CAMMIDGESchen Reaktion beteiligt sind. Eine einheitliche Muttersubstanz kann für die Osazonkrystalle der CAMMIDGESchen Rk. nicht existieren. Von 7 Fällen von menschlichem Harn mit positiver CAMMIDGEScher Rk. erwies sich in 5 Fällen das Osazon durch den positiven Ausfall der Naphthoresorcinprobe als *Glucuronsäureverb.*, ein Fall mit positiver Orcinprobe spricht für ein Pentosazon, in einem lag Hexosazon vor. Auch bei Rind und Pferd konnte das Osazon der Glucuronsäure nachgewiesen werden. Aus einem Kälberharn konnte eine Phenylhydrazinverb. vom F. 141° isoliert werden, und zwar auch aus dem nativen Harn. N-Gehalt (17,07%), F. und Eigenschaften der Verb. entsprechen den für Glyoxylsäurephenylhydrazon, $C_8H_8N_2O_3$, gemachten Angaben. (Biochem. Ztschr. 43. 500—7. 31/8. Berlin. Chem. Abt. des Tierphysiol. Inst. der Landwirtschaft. Hochschule.) RONA.

M. Kochmann und W. Strecker, *Gasvolumetrische Bestimmung der Äther- und Chloroformdämpfe in atmosphärischer Luft*. Die von den Vff. vorgeschlagene Methode der Best. der Ä- u. Chlf.-Dämpfe in atmosphärischer Luft beruht darauf, daß das Ä- bzw. Chlf.-Luft (oder O_2)gemisch in eine 100 cem fassende, graduierte Bürette gebracht wird, die an beiden Enden durch Glashähne verschließbar ist. Der Inhalt der Bürette wird nur mit A. von 96% in Berührung gebracht. Aus der Volumenverminderung des Büetteninhaltes nach Wiederherstellung des Atmosphärendruckes ist die Menge des absorbierten Narkotikums abzulesen. Näheres vgl. Original. Die ganze Prozedur dauert ca. 20 Minuten, die Analyse selbst 10 Minuten. Wie die mitgeteilten Verss. zeigen, liefert die Methode sehr brauchbare Resultate. Mengen unter 0,4% lassen sich nur schwer bestimmen. (Biochem. Ztschr. 43. 410—17. 31/8. [2/6.] Greifswald. Pharmakol. Inst. d. Univ.) RONA.

André Kling und D. Florentin, *Über eine neue allgemeine Methode zur Bestimmung der Weinsäure*. (Vgl. KLING, Bull. Soc. Chim. de France [4] 7. 567; C. 1910. II. 691.) Die von KLING ausgearbeitete sog. *Racematmethode* (l. c.) versagt, wenn die Fl. beträchtliche Mengen von Metallen enthält, welche fähig sind, mit der Weinsäure Brechweinsteine zu bilden. Dieser Übelstand wird beseitigt, wenn die Fällung des Racemats in Ggw. von Diammoniumcitrat erfolgt, voraus-

gesetzt, daß die Menge an störenden Metallen (Al, Fe, Cu, Sb) 50—60% der vorhandenen Weinsäure nicht übersteigt. Sind diese Metalle in großer Menge vorhanden, so müssen sie zuvor entfernt werden; es geschieht dies in folgender Weise. Enthält die Lsg. Tonerde, so versetzt man sie mit einem Überschuß an Ammoniumsulfat und einigen Tropfen HCl, engt sie auf 25—30 ccm ein und verd. sie mit dem gleichen Volumen 95%ig. A. Den sich abscheidenden Ammoniakalaun filtriert man ab und wäscht ihn mit 55—60%ig. A. aus, worauf man das Filtrat durch Eindampfen vom größten Teil des A. befreit und nach geeigneter Verdünnung durch W. in der weiter unten angegebenen Weise fällt. Liegen größere Mengen von Fe, Cu oder Sb vor, so entfernt man sie in schwach essigsaurer (Fe), bezw. salzsaurer (Cu und Sb) Lsg. durch H_2S . — Der erwähnte Zusatz von Diammoniumcitrat hat nicht nur den Zweck, die störenden Metalle unschädlich zu machen, sondern auch den Vorteil, die bei der ersten Fällung des Racemats mitgerissenen Mengen von l-Tartrat beträchtlich zu verringern.

Man führt die Best. nunmehr wie folgt aus. Benutzt werden die nachstehenden 6 Lsgg. Lsg. A: 5%ig. Diammoniumcitratlsg. Lsg. B: 2%ig. Lsg. von l-Ammoniumtartrat, welche völlig frei von d-Tartrat sein muß, und pro l einen Zusatz von 5—6 ccm Formol enthält. Lsg. C: eine essigsäure Calciumacetatlsg., erhalten durch Auflösen von 16 g $CaCO_3$ in 120 ccm Eg. und Auffüllen der Lsg. mit W. auf 1000 ccm. Lsg. D: eine Lsg. von 40 g HCl von 22° Bé. pro l. Lsg. E: eine Lsg. von 5 g $CaCO_3$ in 20 ccm Eg. und 100 g Na-Acetat in W. ad 1000 ccm. Lsg. F: eine ca. 1,6%ig. $KMnO_4$ -Lsg., die gegen reine Weinsäure eingestellt ist. — Man gibt zu der fraglichen Weinsäurelsg., die auf 100 ccm gebracht worden ist, ca. 10—15 ccm der Lsg. A, sodann nacheinander 25 ccm der Lsg. B und 20 ccm der Lsg. C, mischt und läßt einige Stunden stehen. Enthält die Lsg. beträchtliche Mengen von Al, Fe oder Sb, so muß die Fl. 12 Stdn. stehen bleiben. Man filtriert sodann den Nd. ab, wäscht ihn mit k. W. aus, durchstößt das Filter, spült den Nd. in ein Becherglas, setzt 20 ccm der Lsg. D hinzu, mit welcher man das Filter nachwäscht, verdünnt nach eingetretener Lsg. auf 150 ccm und gibt 40—50 ccm der Lsg. E hinzu. Man erwärmt die Fl. auf 80°, läßt sie darauf erkalten, filtriert den Nd. nach einigen Stunden ab, wäscht ihn aus, löst ihn auf dem Filter mit Hilfe von h. 10%ig. (Vol.-%) H_2SO_4 und titriert die Lsg. in der Siedehitze durch $KMnO_4$ (Lsg. F). Die auf diese Weise gefundene Weinsäuremenge gibt, durch 2 dividiert, die in der analysierten Lsg. enthaltene Menge von d-Weinsäure an.

Zur Ausführung der Best. in Weinsteinen u. Hefen löst man eine etwa 0.200 g Weinsäure entsprechende Menge Weinstein oder Weinhefe in h., schwach salzsaurem W., läßt erkalten, filtriert, verd. auf 150 ccm, gibt 10—15 ccm der Lsg. A hinzu, neutralisiert den größten Teil der HCl durch NH_3 , setzt die Na-Acetatlg. zu und fällt das Racemat in der oben angegebenen Weise. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 11. 886—95. 20/8.—5/9. [26/7.] Paris. Städt. Lab.)

DÜSTERBEHN.

L. Berczeller, *Kritisch-Experimentelles über die Bestimmung der Fette und Lipide des Blutes und über die sogenannte „Lipolyse“*. Bei der Prüfung verschiedener Methoden der Fettbest. am Blut ergab sich, daß durch Verseifung des alkoholischen Extraktes stets mehr Ätherlösliches gewonnen wird als ohne Verseifung. Ferner zeigt Vf., daß jene Stoffe, die nach dem Durchleiten der Luft durch das Blut bei der SOXHLETSchen Extraktion in den Ä. nicht mehr übergehen, durch die Alkoholwrgk. wieder l. werden. (Biochem. Ztschr. 44. 193—200. 9/9. [21/5.] Budapest. Physiol.-chem. Inst. d. Univ.)

RONA.

G. Seiffert, *Über die Verwendbarkeit der Komplementbindungsreaktion zum Nachweis von Pferdefleisch in Würsten*. Bei Ggw. von Pferdefleisch kann in jedem

Falle, wo die Präcipitation positiv ist, auch mit der Komplementbindungsmethode der Nachweis des Pferdefleisches geführt werden (vgl. auch WEIDANZ u. BORCHMANN, Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 28. 477; C. 1908. II. 832). Bei Austitrierung des komplementbindenden Grenzwertes erweist sich die Komplementbindungsreaktion der Präcipitation an Feinheit überlegen. Die Gefahr, daß bei den zu feinen Ausschlägen der Rk. unter Umständen ein falsches Resultat erhalten wird, läßt sich durch eine exakte Methodik und Anwendung aller Kautelen und Kontrollen und Wiederholung mit anderen Reagenzien vermeiden. Diese Feinheit ist dann kein Nachteil mehr, sondern bietet die Möglichkeit, noch entscheidende Rkk. mit sehr wenig Material zu erhalten, oder in den Fällen, wo aus der Wurst nur wenig Eiweiß extrahiert werden kann. Besonders beim Nachweis der Herkunft des Fleisches in gekochten Würsten zeigt sich die Komplementbindung überlegen. Je mehr den Herstellern der Würste bekannt wird, daß der Nachweis des Pferdefleisches mittels der Präcipitation durch längeres Kochen unmöglich gemacht werden kann, desto länger werden sie die Würste kochen oder direkt gekochtes Fleisch zur Herst. verwenden. Dann wird in den meisten Fällen die Präcipitation versagen, wogegen die Komplementbindung bei nicht allzu langem Erhitzen noch sicher ein entscheidendes Resultat geben kann. Die Eigenhemmung des Wurstextraktes war in keinem Falle so stark, daß sie nicht durch Verdünnung beseitigt werden konnte; letztere war niemals so groß, daß nicht mehr genügend Eiweiß für die Komplementbindung in Lsg. enthalten war. Die Komplementbindung erfordert keine klaren Lsgg. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 71. 547—60. 25/4. Bremen. Städt. hygien. Inst.) PROSKAUER.

Curt Moewes, *Quantitative Skatol-Indolbestimmung in den Faeces*. Die Best. beruht auf der chromophotometrischen Messung des in der Faecesdestillation aus Indol + Skatol mit Dimethylaminobenzaldehyd erhaltenen Farbstoffs. Die Faeces werden im Verhältnis 30 : 200 mit W. verd., zerrieben und mit 1 l W. im Dampfstrom destilliert. Vom gemessenen Destillat werden 200 ccm mit Lg. (50 ccm) ausgeschüttelt und 10 ccm des Lignoextraktes mit 1 ccm einer 2%ig. Dimethylaminobenzaldehyd in 20% HCl gefällt. Der in 4 ccm W. gel. Farbstoff wird im PLESCHSchen Kolbenkeilchromophotometer mit einer aus gleichen Teilen Indol-Skatol hergestellten Testlsg. 1 : 100000 verglichen. Die erhaltenen Werte schwanken zwischen 0,008—0,024 g Indol-Skatol pro 100 g Kot. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 11. 555. 31/8. Berlin. II. Med. Klinik d. Charité.) GUGGENHEIM.

C. A. Jacobson, *Eine empfindliche Methode zur Bestimmung kleiner Mengen von Chlorophyll*. Zur Best. der Art des Chlorophylls genügen außerordentlich geringe Mengen. So wird durch Extraktion eines halben Blattes von *Aspidistra elatior* eine zur Unters. genügende Menge Chlorophyll extrahiert in einer Konzentration von ca. 0,000045 g per ccm. Aus der Photographie des Spektrums folgt die Zus. zu 64% aus Neo- u. 36% aus Allochlorophyllan. (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 1266—69. September. [1/7.] Nevada. Agric. Exp. Stat.) STEINHORST.

H. Linke, *Über das Insektenpulver und seine Prüfung*. Vf. berichtet aus der Literatur und auf Grund eigener Verss. über Herst., mkr. und chem. Prüfung von Insektenpulver. Die chemische Unters. hat vor allem den W.-Aschen- u. Extraktgehalt zu berücksichtigen, sowie Farbe und Geruch des Extrakts. Die erhaltenen Werte sind in einer Tabelle zusammengestellt, betreffs derer auf das Original verwiesen wird. (Apoth.-Ztg. 27. 775—76. 2/10. Berlin. Apotheke des städt. allgem. Krankenhauses im Friedrichshain.) GRIMME.

Technische Chemie.

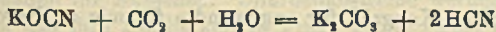
Salomon, *Hygienische Bemerkungen zum heutigen Wasserversorgungswesen*. Vf. behandelt in seinem Vortrage zunächst die Frage der Wasserreserven namentlich für solche großen Werke, die Quell- oder Grundwasser beziehen, so die Filtration von Oberflächenwasser, die Infiltration der Bodenschichten, aus denen das Grundwasser herrührt, durch Oberflächenwasser (Grundwasseranreicherung), die Desinfektion nicht einwandfreien W. mittels Chlorkalk u. Ozon. Letztere beiden Mittel werden hinsichtlich ihrer Vorteile und Nachteile abgewogen. (Journ. f. Gasbeleuchtung 55. 959—65. 28/9. [14/4.*] Berlin-Westend. 38. Jahresvers. d. Märk. Ver. von Gas-, Elektriz. u. Wasserfachmännern. Berlin.)
PROSKAUER.

Rohland, *Die Verwertung der Magnesiumsalze aus den Endlaugen der Kaliwerke*. Der Vf. bespricht die Zus. der Endlaugen und die bisher angestellten Vers., das *Chlormagnesium* der Endlaugen praktisch zu verwerten, und kommt zu dem Schluß, daß wenig Aussicht für eine technische Verwendung in irgendwelchen nennenswerten, größeren Mengen vorhanden ist. (Chem.-Ztg. 36. 1169—70. 8/10. Stuttgart.)
JUNG.

Rohland, *Die Wasseraufnahmefähigkeit der Tone*. Vf. kritisiert die Unters. von EHRENBURG u. PICK (VAN BEMMELEN-Festschrift 194; C. 1911. I. 1526). Bei der Trocknung und Wasseraufnahme der Tone spielt die Zeitdauer der Trocknung und die Temp. eine große Rolle infolge des Gehaltes der Tone an Kolloidstoffen, Sand und Quarz sind als Beimengungen, nicht als Hauptbestandteile der Tone aufzufassen. (Arch. Physikal. Chem. d. Glases u. d. Keram. Massen 1. 30. August. Stuttgart.)
GROSCHUFF.

E. Zschimmer, *Die thermischen Ausdehnungskoeffizienten der optischen Gläser*. Vf. teilt tabellarisch Messungen des *Brechungsvermögens* (mittlere Brechung der D-Linie und relative Brechung) und des *Ausdehnungskoeffizienten* (15—100°) in der optischen Werkstätte von C. ZEISS in Jena an *Jenaer optischen Glästypen* mit. (Arch. Physikal. Chem. d. Glases u. d. Keram. Massen 1. 29—30. Aug.) GROSCHUFF.

Hugo Ditz, *Über Kohlenstoffabscheidung in Hochofensteinen*. Der Vf. bespricht die von KINDER angegebenen drei Gleichungen (Stahl u. Eisen 32. 231; C. 1912. I. 1059) für die B. von *Cyanwasserstoff* mit Hilfe der durch die Erze u. durch den Koks in den Ofen eingeführten Alkalien u. kommt zu dem Ergebnis, daß die von KINDER für die C-Abscheidung versuchte Erklärung nicht als zutreffend angesehen werden kann, da die dritte Gleichung:



stöchiometrisch unrichtig u. überdies die B. von Cyanwasserstoff aus Cyanat durch Einw. von W. u. CO_2 an u. für sich ganz unwahrscheinlich ist. Die C-Abscheidung in *Koksofensteinen* (KOSMANN, Stahl u. Eisen 31. 730; C. 1911. II. 58) u. ihre dadurch bewirkte Zerstörung ist jedenfalls eine ganz ähnliche Erscheinung wie die in Hochofensteinen, und es werden hierfür auch ähnliche Ursachen in Betracht kommen. Die Abscheidung wird jedenfalls durch verschiedene Rkk. hervorgerufen, die noch nicht vollständig klargelegt sind. (Stahl u. Eisen 32. 1659—63. 3/10. [April.] Deutsche Techn. Hochschule, Prag.)
JUNG.

J. Milbauer, *Beitrag zur Einwirkung von Sauerstoff auf Eisen unter Druck und erhöhter Temperatur*. Zur Beobachtung der Rk. von PbO u. O bei erhöhter

Temp. und unter Druck benötigte der Vf. ein Material, das im Sauerstoff bei 300–600° einen Druck von 12 Atm. gut vertragen kann. Als hierzu geeignet erwies sich *Schmiedeeisen*. Ein blankgeputztes Eisenblech unterliegt in trockener Sauerstoffatmosphäre auch bei hoher Temp. keiner Veränderung und ändert auch sein Gewicht nicht. Die Tatsache läßt sich dadurch erklären, daß verschiedene Substanzen in absolut trockenem Zustand nicht reagieren. (Chem.-Ztg. **36**. 1170 bis 1171. 8/10. Prag.) JUNG.

Fr. Pacher, *Über verschiedene Arten von Schlackeneinschlüssen im Stahl, ihre mutmaßliche Herkunft und ihre Verminderung*. Die mehr oder weniger große Gleichmäßigkeit im Gefügebau eines Stahles ist die Folge der thermischen Verhältnisse bei der Erzeugung, dem Erkalten u. Wiedererwärmen des Stahles. Die mkr. Betrachtung des Kleingefüges zeigt oft *Schlackeneinschlüsse*. Zwischen unregelmäßigen Bruchformen und ungünstigen physikalischen Eigenschaften einerseits und dem Vorhandensein von Schlackeneinschlüssen andererseits ist ein bestimmter Zusammenhang zu finden. Die Einschlüsse rühren erstens von der Verschlackung des feuerfesten Materials her, mit dem der fl. Stahl in Berührung kommt, u. sind abhängig von der Güte des Materials, der Temp. u. Zus. des Stahls. Eine zweite Quelle von Einschlüssen ist die Ofenschlacke, u. eine dritte Entstehungsart für die gelblichweißen sogen. „Sandstellen“ ist die B. von Kieselsäure durch die Reduktion mit Ferrosilicium und Tonerde, die von verwendetem Al herrührt. Ebenso kann auch das Mn des Ferromangans an der B. mkr. kleiner Schlackeneinschlüsse schuld sein. Außerdem werden noch taubengrau erscheinende Einschlüsse erwähnt, die bisher als Sulfide angesprochen wurden, deren Herkunft aber nicht mit Sicherheit erkannt ist. Schöpfproben, die unmittelbar aus dem Ofen vor dem Abstich entnommen wurden, erwiesen sich fast alle frei von Schlackeneinschlüssen, wodurch die Ansicht gestützt wird, daß die Fehler nicht im Ofen, sondern erst nach dem Verlassen des Ofens im Stahl entstehen, wobei eine niedrige Temp. der Schmelzung allen durch die Schlackenteilchen hervorgerufenen Fehlern Vorschub leistet. (Stahl u. Eisen **32**. 1647–53. 3/10. Stahlwerkskommission d. Vereins dtsh. Eisenhüttenleute. Düsseldorf-Rath.) JUNG.

G. Erhard, *Über die Darstellung von Wolframmetall*. Vf. schildert die Darst. von metallischem Wolfram aus Wolframerz unter besonderer Berücksichtigung des Verf. in der Wolframbütte Schmiedeberg. (Metallurgie **9**. 441–46. 22/7.) GROSCHUFF.

Stockmeier, *Chemische Metallbearbeitung und verwandte Zweige*. Bericht über Fortschritte im Jahre 1911. (Chem.-Ztg. **36**. 1165–66. 8/10. 1206–7. 15/10. Nürnberg.) BLOCH.

E. Parow, *Die Herstellung des Dextrins und seine Verwendung*. In dem auf dem 8. Internationalen Kongreß für angewandte Chemie zu New York gehaltenen Vortrage bespricht Vf. die technische Darst. u. Verwendung des Dextrins. (Ztschr. f. Spiritusindustrie **35**. 507–8. 19/9. 519. 26/9.; Chem.-Ztg. **36**. 1085–87. 21/9.; Dtsch. Essigind. **16**. 346–48. 27/9. 355–56. 4/10. Berlin.) KEMPE.

J. J. Weiss, *Das Weichen bei Keimversuchen*. Zweck des Weichens ist, die Oberfläche des Kornes zu reinigen und dem Samen W. und O zuzuführen. Ein Entzug von für die Keimung wichtigen Nährstoffen findet nach BROWN (Ztschr. f. ges. Brauwesen **31**. 177; Journ. of the Inst. of Brew. **1908**; C. **1908**. I. 1996) beim Weichen nicht statt. Durch zu langes Weichen wird die Keimfähigkeit, insbesondere die Keimkraft, gefährdet, sobald während des Weichens keine kräftige Lüftung stattfindet; es beginnt dann zur Befriedigung des, infolge der während des

Weichens im Samen einsetzenden Lebensvorgänge, stärkeren O-Bedarfs die unerwünschte „intramolekulare Atmung“. Bei kräftiger Lüftung schadet dagegen ein Überschuß an aufgenommenem W. nichts. In letzter Zeit wird mit Erfolg das Weichen in h. W. (90°) nach SAMLÓ vorgenommen. MOUFANG (Wchschr. f. Brauerei 26. 345; C. 1909. II. 942) fand, daß, je höher die Temp. des Weichwassers, desto kürzer die notwendige Weichdauer ist, daß die günstigsten Keimerfolge durch Weichen in W. von 40—50° erzielt wurden, und daß durch warmes Weichen die Keimkraft bedeutend angeregt, die Keimfähigkeit nur unbedeutend gehoben wird (vgl. Vf., S. 1070). (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 37. 22—25. Okt.) RÜHLE.

Ernst Gips, *Einiges über Öl- und Fettgewinnung nach dem Preß- und Extraktionsverfahren, unter besonderer Berücksichtigung der kolonialen Verhältnisse*. Vf. beschreibt eine kleine Kolonialmühlensanlage und schildert dann mit Abb. eine große Anlage für die Verarbeitung von Coprah. Nach Besprechung des Preßverf. erörtert Vf. das Extraktionsverf., wobei er besonders Trichloräthylen als Extraktionsmittel empfiehlt. Zum Schlusse erwähnt Vf. kurz die Knochenfettextraktion und deren Rentabilität. (Seifensieder-Ztg. 39. 411—13. 17/4.; 433—35. 24/4.; 473—75. 1/5. und 495. 8/5.) ROTH-Cöthen.

L. Ubbelohde, *Zur Theorie der Reibung geschmierter Maschinenteile*. Vf. diskutiert die Theorie der Reibung geschmierter Maschinenteile und die Best. dieser Reibung, und teilt eigene Forschungsergebnisse mit. Dabei bespricht Vf. auch ausführlich die *Messung der inneren Reibung*. Für die *Schmierfähigkeit der Öle* kommt lediglich die innere Reibung (Zähigkeit) und die Kapillarität des Öles in Betracht. Nur benetzende Fl. sind zum Schmieren geeignet. Der sogenannte „Adhäsionsfaktor“ hat keine Existenzberechtigung. Die Kapillarviskosität ist nichts anderes als die Zähigkeit der betreffenden Fl. im Verhältnis zur Zähigkeit des W. bei derselben Temp. Alle Öle gleicher Zähigkeit haben denselben Reibungskoeffizienten. Zuletzt wird auch die kombinierte Öl- und Graphitschmierung besprochen. — Bezüglich der Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Petroleum 7. 773—79. 17/4. 882—88. 15/5. 938—40. 5/6.; Seifensieder-Ztg. 39. 1009—10. 18/9. 1045—46. 25/9. Karlsruhe, Chem.-techn. Inst. der Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

L. E. Andrés, *Das Verhalten von Öl- und Emailfarben-(Lackfarben)-Anstrichen unter dem Einflusse von Wasser*. Die öligen Bindemittel der Anstrichfarben ebenso wie die lackartigen (mit Ausnahme der spirituösen Harzlgg., solange sie nicht völlig erhärtet sind) widerstehen der Einw. von atmosphärischen Ndd. gut, die rein öligen besser als die lackartigen. Anstrichfarben, bezw. Lackfarben, die als Bindemittel einen Außenlack enthalten, werden unter dem Einflusse des W. nicht weiß und behalten ihr Aussehen. Ölfarbenanstriche werden durch Ndd. niemals so angegriffen, daß ihre Haltbarkeit in Frage käme; selbst erweichte Farbenhäute adhäreren, sobald sie trocken geworden sind, wieder an der Unterlage und erscheinen ebenso fest, wie vor der Erweichung. Auch Emailfarben sind gegen zeitweise Angriffe des W. völlig unempfindlich; irgendwelche elektrische Einww. sind ebenfalls (bei Eisen) ganz ausgeschlossen, da diese ja nur dann auftreten können, wenn auch das Metall mit in Aktion treten kann. Harzlgg. widerstehen der Einw. von W. auch auf die Dauer, ebenso haben auch Ölfarbenanstriche, wenn sie etwa 3 Tage bei 90° im Ofen getrocknet werden, ihre Empfindlichkeit gegen W. fast ganz eingebüßt und bleiben unverändert. Jede Harzlgg. ist in geringerem oder höherem Maße befähigt, Metall dauernd vor Korrosion zu schützen und elektrischen Einww. entgegenzuwirken. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 19. 245—46. Oktober.) ROTH-Cöthen.

R. Kobert, *Wann hat die Stärkeappretur des Papiers aufgehört?* Nach WIESNER sind die orientalischen Papiere noch im 15. Jahrhundert mit Stärkekleister appretiert worden, während dieser in Europa, z. B. bei italienischen Papieren, seit dem Ende des 13., bezw. Anfang des 14. Jahrhunderts durch Leim ersetzt wurde. Dies dauerte bis zum Beginn des 19. Jahrhunderts, von welcher Zeit ab wieder Stärke, in Verb. mit Harzleimung, verwendet wurde. Vf. hat 148 Papiere verschiedenster Herkunft, aus der Zeit vom 14.—17. Jahrhundert stammend, untersucht und bei 8 Papieren davon (5,4%) Stärkeappretur nachgewiesen. Somit hat mit der Einführung der Tierleimappretur am Ende des 13. Jahrhunderts die Kleisterung der Papiere in Europa nicht völlig aufgehört, sondern läßt sich noch zwei Jahrhunderte später vereinzelt nachweisen. Zum *Nachweise von Stärkekleisterappretur auf Papier* legt Vf. das Papier in dünne, ganz schwach mit HCl angesäuerte Jodjodkaliumlg., bis eine auch einem ungeübten Auge auffallende Bläuung über die ganze Papierfläche hin entstanden ist. Alkal. Rk. des Papiers u. Mikroorganismen beeinträchtigen nach WIESNER die Jodrk. der Stärke sehr, die aber nach Zusatz einiger Tropfen verd. HCl eintritt. Eiweiß und Tierleim hindern auch diese Rk., weshalb Vf. das Reagens 24 Stdn. lang einwirken läßt. Stark tierisch geleimte Papiere lassen ihren etwaigen Kleistergehalt sofort erkennen, wenn sie mit Jod u. starker HCl, besser mit Jodchlorzink und nachfolgendem Wasserzusatz, bis zum Farbloswerden der Fasern, behandelt werden. (Der Papierfabrikant. Fest- u. Auslandsheft 1912. 9/10. Sep. v. Vf. 4 SS.) RÜHLE.

Patente.

Kl. 8m. Nr. 252575 vom 9/2. 1911. [21/10. 1912].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Erzeugung von roten Färbungen auf der Faser*, darin bestehend, daß man die mit Farbstoffen aus einem Molekül des diazotierten *m*-Amino- γ -5-oxy-7-sulfo-2-naphthylbenzimidazols und einem Molekül eines Acidylderivats der 2,5,7-Aminonaphthol-sulfosäure behandelte Baumwolle mit Nitrodiazobenzol nachbehandelt. Das verwendete Benzimidazolderivat kann aus der 2',4'-Diaminophenyl-2-amino-5-naphthol-7-sulfosäure gewonnen werden. Diese Diaminverb. geht durch Erwärmen mit Ameisensäure in das *m*-Formylamino- γ -5-oxy-7-sulfo-2-naphthylbenzimidazol über, aus dem die freie Aminosäure durch Erhitzen in mineral-saurer Lsg. erhalten wird.

Kl. 8m. Nr. 252576 vom 9/4. 1911. [22/10. 1912].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zum Färben von Baumwolle mit Cörulein oder seinen Derivaten aus der Küpe*, darin bestehend, daß man die gefärbte Baumwolle nach dem Oxydieren mit Metallsalzen nachbehandelt. Das Verf. hat vor dem üblichen Verf. des Färbens mit Cörulein auf vorgebeizte Baumwolle den Vorteil, daß man das Cörulein in sehr leicht löslicher Form — der Leukoverb. — anwenden und deshalb die Baumwolle auf App. sowie im Stück färben kann.

Kl. 12a. Nr. 252640 vom 13/4. 1912. [23/10. 1912].

(Die Priorität der österreichischen Anmeldung vom 24/4. 1911 ist anerkannt.)

Oskar Molenda und Josef Wunsch, Skřivan b. Neubidschow, *Verfahren zur Gewinnung und Wiederbelebung von Entfärbungskohle*. Kohlenstoffhaltige Substanzen vegetabilischer oder tierischer Herkunft werden während der trockenen Dest. einer gleichzeitigen Einw. von Chlor unterzogen. Hierbei werden die ent-

stehenden fl. und gasförmigen Destillationsprodd. durch das Chlor zersetzt. In gleicher Weise wird erschöpfte *Entfärbungskohle* unter Luftabschluß in einer Chloratmosphäre, die durch Zuleiten von Chlorgas oder durch Zusatz von in der Wärme Chlor abgebenden Stoffen geschaffen werden kann, erhitzt, wodurch ihre ursprüngliche Entfärbungskraft nahezu wieder hergestellt wird. Zweckmäßig erfolgt vor oder nach dem Erhitzen in der Chloratmosphäre ein Extrahieren mit SS. oder anderen Reagenzien.

Kl. 12g. Nr. 252372 vom 9/1. 1912. [22/10. 1912].

Gesellschaft für Elektrosmose m. b. H., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Herstellung von Metalladsorptionen*, dadurch gekennzeichnet, daß man die Metalle zusammen mit den als Adsorbentien dienenden Kolloiden fällt, während diese sich in Suspension befinden. Als Suspensoide, die für die Metalle als Träger dienen können, kommen feinverteilte Körper, wie Karborund, reiner Ton, feinverteilte Kohle, Kaolin, amorphe Kieselsäure u. a., in Betracht. Das Verf. läßt sich zur Herst. von *Kontaktkörpern* und zur Fabrikation therapeutischer, bezw. pharmazeutischer Präparate verwenden. In der Patentschrift sind *Gold-, Silber- und Platinadsorptionen* angeführt.

Kl. 12i. Nr. 252374 vom 23/4. 1911. [21/10. 1912].

Fredrik W. de Jahn, New York, *Verfahren zur Herstellung von Salpetersäure aus einem Nitrat und Schwefelsäure im Vakuum*. Die Dest. des Gemisches wird unter Umrühren und allmählicher Steigerung des Vakuums bei einer unter der Schmelztemp. des sich bildenden Bisulfats, bezw. Sulfats liegenden Temp. vorgenommen. Die Temp. braucht nur bis etwa 150° gesteigert zu werden, so daß bei fast quantitativer Ausbeute eine starke, gar nicht oder nur spurenweise durch Zersetzungsprodd. verunreinigte *Salpetersäure* erhalten wird.

Kl. 12k. Nr. 252276 vom 12/9. 1909. [22/10. 1912].

(Zus.-Pat. zu Nr. 237524 vom 3/8. 1909; früheres Zus.-Pat. 246017; C. 1912. I. 1597.)

Julius Bueb und **Deutsche Continental-Gas-Gesellschaft**, Dessau, *Verfahren zur Herstellung von festem, kohlenausem Ammoniak*, dadurch gekennzeichnet, daß man die Menge des zugeführten Wasserdampfes verringert oder vermehrt, je nachdem man ein an Ammoniak höher- oder niedererprozentiges Salz erhalten will.

Kl. 12i. Nr. 252278 vom 24/5. 1911. [22/10. 1912].

Chemische Fabrik Rhenania, Aachen, und **Anton Messerschmitt**, Stolberg, Rheinland, *Verfahren zur Gewinnung reiner Kali- und Natronverbindungen aus Silicaten und zur Aufarbeitung der hierbei entstehenden Rückstände*. Die durch Aufschließen von Silicatgesteinen mit Kalk- oder Kalkverbb. erhaltenen Gemische von Alkaliverbb. werden durch Behandeln mit Nitraten, deren Basen in alkal. Lsg. ausfallen, wie beispielsweise Calciumnitrat, oder durch Behandeln mit Salpetersäure oder nitrosen Gasen in Alkalinitrate übergeführt. Zur Gewinnung von reinem *Kaliumnitrat* neben *Ätznatron* werden nur so viel Calciumnitrat oder anderes Nitrat (Natriumnitrat), freie Salpetersäure oder nitrose Gase zugesetzt, als dem vorhandenen Kaligehalt äquivalent ist.

Kl. 12o. Nr. 252375 vom 20/7. 1911. [21/10. 1912].

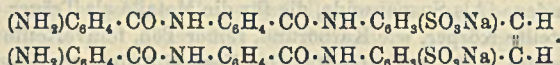
Wilhelm Steinkopf, Karlsruhe, und **Georg Kirchoff**, Zürich, *Verfahren zur Darstellung von Thiophen und anderen geschwefelten Kohlenwasserstoffen aus Acetylen*, dadurch gekennzeichnet, daß man *Acetylen* bei etwa 300° über Pyrit und ähnliche

beim Erhitzen Schwefel abspaltende Sulfide leitet. Man erhält neben *Thiophen* ein Öl, Kp. 36—38°, das 60% S und 30% C enthält, sowie höher sd. schwefelhaltige KW-stoffe.

Kl. 12o. Nr. 252376 vom 6/5. 1911. [21/10. 1912].

(Zus.-Pat. zu Nr. 250342 vom 15/3. 1910; C. 1912. II. 1168.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Darstellung von Aminobenzoylaminoverbindungen, darin bestehend, daß man auf die gemäß dem Verf. des Hauptpatents erhältlichen Prodd. Nitrobenzoylhalogenide einwirken läßt und die so erhältlichen Prodd. reduziert. — Die Patentschrift enthält ein Beispiel für die Darst. der *Diaminobenzoylverb.* der *Diaminobenzoyldiaminostilbendisulfosäure* in Form des Natriumsalzes:



Der Körper zieht farblos auf die Faser und gibt diazotiert u. mit β -Naphthol entwickelt ein sehr wasch- und lichtechtes Rot. Mit Methylphenylpyrazolon entwickelt, entsteht ein grünstichiges Gelb, welches sehr lichtecht, wasch- und vollkommen überfärberecht ist.

Kl. 12o. Nr. 252499 vom 23/5. 1911. [23/10. 1912].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zur Darstellung von α, γ -Butadien und seinen Derivaten, darin bestehend, daß man hydrierte KW-stoffe der Benzolreihe, welche mindestens eine Doppelbindung enthalten, oder solche Substanzen, welche in diese KW-stoffe übergeführt werden können, nach ihrer Überführung in diese, oder *Cyclopentene* für sich oder in Mischung mit indifferenten Gasen bei gewöhnlichem oder besser vermindertem Druck auf höhere Temp. erhitzt. — Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. von *Isopren* aus Δ_1 -Tetrahydrotoluol oder *Hexahydro-o-kresol*, von α, γ -Butadien (*Erythren*) aus *Tetrahydrobenzol* und von *Piperülen*, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$, aus *1-Methyl- Δ_2 -cyclopenten*.

Kl. 12o. Nr. 252578 vom 27/6. 1911. [23/10. 1912].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zur Darstellung von α -Chloranthrachinonen, deren Homologen u. Derivaten, darin bestehend, daß man Chlor auf α -Nitroanthrachinone, deren Homologe oder Derivate, eventuell in geeigneten Lösungs- oder Suspensionsmitteln — mit Ausnahme von W. — einwirken läßt. Dieses Verf. ermöglicht eine glatte u. leichte Darstellung von Chloranthrachinonen von bestimmter Stellung der Chloratome, die bisher z. T. nur auf umständlichere und kostspieligere Weise, z. B. aus den entsprechenden Aminanthrachinonen, erhalten werden konnten. Bei Anwendung homologer α -Nitroanthrachinone kann mit dem Ersatz der Nitrogruppe gleichzeitig eine Chlorierung in der Seitenkette eintreten. So erhält man aus dem *1-Nitro-2-methylanthrachinon* je nach der Chlorierungsdauer ω -Mono-, Di- oder Trichloride des *1-Chlor-2-methylanthrachinons*. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. von *1-Chloranthrachinon* aus *1-Nitroanthrachinon* bei 160—165°, von *1,5-Dichloranthrachinon* aus *1,5-Dinitroanthrachinon* bei 190° u. von ω -Dichlor-2-methyl-1-chloranthrachinon aus *Nitromethylanthrachinon*.

Kl. 18b. Nr. 252504 vom 1/12. 1911. [21/10. 1912].

Armand François dit Armand Pasquier, Dijon, Verfahren zur Entphosphorung des Eisens beim Bessemern unter Verwendung von Eisenoxyd und Kalk.

Unter unmittelbarer Einführung der Mischung von Eisenoxyd und Kalk in den Gebläsewind erfolgt eine periodische Abführung der gebildeten Schlacken während des Verf., so daß sämtlicher Phosphor des Eisens als phosphorsaurer Kalk in den Schlacken gebunden und mit denselben ohne Notwendigkeit des Nachblasens und Rückkohlens entfernt werden kann.

Kl. 21b. Nr. 252707 vom 13/5. 1911. [23/10. 1912].

(Zus.-Pat. zur Nr. 250385 vom 13/7. 1910; C. 1912. II. 980.)

Rndolf Pörscke und Erwin Achenbach, Hamburg, *Verfahren zur Herstellung von Cadmiumelektroden für elektrische Sammler mit alkalischem Elektrolyt*, dadurch gekennzeichnet, daß fein verteiltes Cadmium durch Eintragen von Magnesium- oder Aluminiumpulver in eine Cadmiumsalzlg. hergestellt wird.

Kl. 22c. Nr. 252658 vom 3/9. 1911. [23/10. 1912].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Gallocyaninreihe. Gallocyanine* und verwandte Verb., z. B. Gallaminblau, Prune, Cölestinblau, setzen sich mit *Phenylpyrazolon* und dessen Derivv. um. Die Kondensationsprodd. sind Farbstoffe, welche für die Zwecke der Färberei und Druckerei wertvoll sind.

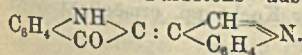
Kl. 22a. Nr. 252659 vom 16/6. 1911. [23/10. 1912].

(Zus.-Pat. zu Nr. 242621 vom 8/3. 1911; C. 1912. I. 454.)

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Küpenfarbstoffen der Anthracenreihe*, dadurch gekennzeichnet, daß man das *Mononitromethylbenzanthron* statt mit Schwefel mit Schwefel und Schwefelalkali bezw. mit Polysulfiden erhitzt. Man erhält Prodd., welche die vegetabilische Faser in echten grauen bis schwarzen Tönen anfärben.

Kl. 22c. Nr. 252387 vom 9/12. 1911. [21/10. 1912].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von halogenierten Derivaten indigoider Farbstoffe*. Die Bisulfitverb. von indigoiden Farbstoffen werden durch Halogen oder halogenabspaltende Mittel zweckmäßig in wss. Lsg. oder Suspension glatt halogeniert. Je nach der Menge des angewandten Halogens werden verschiedene hoch halogenierte Prodd., z. B. Mono-, Di-, Tri- und Tetrahalogenbisulfitverb., und durch aufeinanderfolgende Einw. verschiedener Halogene gemischt halogenierte Bisulfitverb. erhalten. Die halogenierten Bisulfitverb. der indigoiden Farbstoffe sind meist in W. l. u. aussalzbar; sie gehen leicht und glatt durch Erhitzen oder beim Behandeln mit Alkalien oder SS. oder Reduktionsmitteln in die halogenierten Farbstoffe oder in deren Leukoverbb. über. Die halogenierten Bisulfitverb. eignen sich zum Bedrucken und Färben der Gewebe und zur Darst. der halogenierten indigoiden Farbstoffe. Die Halogenderivate der Farbstoffe lassen sich auch in den Fällen glatt erhalten, in denen die indigoiden Farbstoffe selbst sehr halogenempfindlich sind und daher nach den üblichen Methoden nicht oder nur unter besonderer Vorsicht halogeniert werden können. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Anwendung des bordeauroten Farbstoffs aus Isatinchlorid und Carbazol und von *Indoxylrot*,



Kl. 29b. Nr. 252661 vom 6/8. 1911. [23/10. 1912].

(Zus.-Pat. zu Nr. 245575 vom 10/1. 1911; C. 1912. I. 1411.)

Wilhelm Traube, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Celluloselösungen*,
XVI. 2.

dadurch gekennzeichnet, daß man *Cellulose* oder ihr nahestehende Umwandlungsprodd. mit Kupferhydroxyd-Alkylendiaminlsgg. behandelt, die einige Prozente Ammoniak enthalten.

Kl. 39b. Nr. 252705 vom 6/7. 1910. [24/10. 1912].

Chemische Fabrik Flörsheim Dr. H. Noerdlinger, Flörsheim a. M., *Verfahren zur Herstellung von kautschukähnlichen Produkten*, dadurch gekennzeichnet, daß man oxydierte Öle in Ggw. von Kondensationsmitteln mit Formaldehyd oder Formaldehyd entwickelnden Substanzen behandelt. Unter oxydierten Ölen werden solche Öle verstanden, die z. B. durch Einblasen von Luft oder Sauerstoffgas oder durch längeres Aussetzen an der Luft Sauerstoff aufgenommen haben, und zwar kommen unter anderem in Betracht: oxydiertes Rüböl, Ricinusöl, Sesamöl, Mohnöl, Olivenöl, Leinöl und Tran.

Kl. 40b. Nr. 252664 vom 25/6. 1911. [23/10. 1912].

(Zus.-Pat. zu Nr. 251414 vom 16/3. 1911.)

Charles Frederick Burgess, Madison, V. St. A., *Verfahren zur Herstellung einer körnigen Zink-Eisenlegierung zur Verwendung bei dem Verfahren gemäß Patent 251414*. Es wird zinkhaltiges Material, besonders galvanischer Zinkabfall, mit Eisen in einer umlaufenden Trommel unter Erhitzung auf höhere Temp., zweckmäßig Rotglut, durchgemischt.

Kl. 42e. Nr. 252606 vom 5/3. 1911. [23/10. 1912].

Jean Billiter, Wien, *Verfahren und Vorrichtung zum Teilen von Gas- oder Flüssigkeitsströmen in bestimmte Teilmengen*. Von der Hauptleitung werden mehrere Leitungen von hohem Reibungswiderstande abgezweigt, deren Eingangsöffnungen sämtlich den gleichen Druck in der Hauptleitung haben und deren Reibungswiderstände den aus den Zweigleitungen austretenden Mengen entsprechen.

Kl. 42i. Nr. 252733 vom 12/4. 1912. [24/10. 1912].

Gustav Richard Fischer, Ilmenau i. Th., *Verfahren zur Herstellung einer Qualitätsprüfungstabelle für Glas* durch Photographieren der der Einw. von hochgespanntem Dampf ausgesetzten Gläser, deren Alkaligehalt und somit deren Güte dadurch veranschaulicht wird.

Kl. 48a. Nr. 252546 vom 17/2. 1911. [21/10. 1912].

Leo Levinger, Frankfurt a. M., *Elektrolyt für galvanische Metallätzungen unter Benutzung einer Cyankalilösung*. Es werden Salze bzw. Doppelsalze des Aluminiums oder der Alkali- oder Erdalkalimetalle zugesetzt.

Kl. 55b. Nr. 252321 vom 23/2. 1911. [22/10. 1912].

D. Rosenblum, Leon Brech und Edmund Tyborowski, Warschau, *Verfahren und Einrichtung zur Herstellung von Zellstoff aus Holz, Stroh, Gräsern, Hanf usw.* Der Rohstoff wird unter Druck mit Ammonsulfitlauge behandelt, die freies Ammoniak enthalten, durch welches der Druck in den Kochern eine erhebliche Erhöhung erfährt und die Anwendung niedriger Kochtemp. ermöglicht wird.

Kl. 55b. Nr. 252411 vom 30/9. 1910. [23/10. 1912.]

Theodor Knösel, Neustadt i. Westpr., *Verfahren zur Gewinnung von Zellstoff aus Stroh und anderen Faserpflanzen nach dem Natron- oder Sulfatverfahren*. Das Rohmaterial wird mit etwa der 5–10fachen Gewichtsmenge stark verd. Lauge,

die mindestens 25% Soda (berechnet auf den Gesamtalkaligehalt) enthält, bei etwa 100° einige Stunden gekocht.

Kl. 55b. Nr. 252412 vom 21/7. 1911. [21/10. 1912].

Heinrich Achenbach, Hausen-Andelsbach, Hohenzollern, *Verfahren und Vorrichtung zum Wiederge winnen der schwefligen Säure aus Sulfitzelluloseablaugen*. Es wird die Ablauge während ihres Abfließens aus dem Zellstoffkocher in einem geschlossenen Behälter durch ihren eigenen Druck zerstäubt und die sich dabei abspaltende schweflige S. abgefangen.

Bibliographic.

- Aberhalden, E., Schutzfermente des tierischen Organismus. Beitrag zur Kenntniss der Abwehrmaßregeln des tierischen Organismus gegen körper-, blut- u. zellfremde Stoffe. Berlin 1912. 8. XII und 110 SS. mit 8 Figuren. Mark 3,20.
- Auerbach, F., Physik in graphischen Darstellungen. Leipzig 1912. 4. 213 Tafeln (1373 Figuren) mit 28 SS. Text. Mark 9.
- Benrath, A., Lehrbuch der Photochemie. Heidelberg 1912. 8. Mark 5,50.
- Billiter, J., Die elektrolytische Alkalichloridzerlegung mit starren Metallkathoden. (2 Teile.) Tl. I. Halle 1912. gr. 8. VII und 284 SS. mit 189 Figuren. Mark 16,50.
- Bugge, G., Strahlungserscheinungen, Ionen und Elektronen und Radioaktivität. 3. Auflage. Leipzig 1912. 12. 143 SS. mit 4 Tafeln u. 30 Figuren. Mark 0,40.
- Dietrich, K., Die wichtigsten medizinischen Drogen, ihre pharmazeutische Verarbeitung und Nutzenanwendung für die menschliche Gesundheit. Berlin 1912. 8. Mark 1.
- Eder, J. M., Ausführliches Handbuch der Photographie. (4 Bände.) Band I. 3., umgearbeitete und vermehrte Auflage. Teil 3: Photographie bei künstlichem Licht, Spektrumphotographie, Aktinometrie und chemische Wirkungen des farbigen Lichtes. Halle 1912. gr. 8. VIII u. 675 SS. mit 10 Tafeln (1 coloriert) und 409 Figuren. Mark 28.
- Band I, jetzt vollständig in 4 Teilen, 1907—1912. 500, 583, 683 u. 336 SS. mit 22 Tafeln (2 color.) und 880 Figuren. Mark 67.
- Gattermann, L., Die Praxis des Organischen Chemikers. 11., vermehrte Auflage. Leipzig 1912. gr. 8. mit 95 Figuren. Leinenband. Mark 8.
- Haenle, O., Die Chemie des Honigs. Chemisch-analytische Prüfungsmethode zur Erkennung von echten und mit Invertzucker und Glykose oder Rohrzucker (Rübenzucker) verfälschten Honigen. 5. Auflage. Straßburg 1912. gr. 8. 79 SS. Mark 5.
- Halphen, G., Huiles et Graisses Végétales comestibles: Olive, Coton, Oeillette, Arachide, Coco. Paris 1912. 8. av. figures. cart. Mark 6,60.
- Heuser, E., Der Alchimist STAHL im Herzogtum Pfalz-Zweibrücken. Neustadt a. H. 1911. gr. 8. 84 SS. Mark 2.
- Hirth, G., Parerga zum Elektrolytkreislauf. München 1912. 8. Mark 1.
- Hollemann, A. F., Lehrbuch der Anorganischen Chemie. Deutsche Ausgabe. 10. Auflage. Leipzig 1912. gr. 8. mit 2 Tafeln und Figuren. Leinenband. Mark 10.
- Hübl, A. v., Die Dreifarbenphotographie, mit besonderer Berücksichtigung des Dreifarbendruckes und ähnlicher Verfahren. 3., umgearbeitete Auflage. Halle 1912. 8. VIII u. 212 SS. mit 4 Tafeln (3 coloriert) u. 40 Figuren. Mark 8.

Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften. Begründet von J. LIEBIG und H. KOPP, herausgegeben von J. Troeger u. E. Baur. Für 1905—1908. Heft 38—40. Braunschweig 1912. gr. 8. Organischer Teil SS. I—XVI und 5761—6094 und Anorganischer Teil SS. I—XL und 3121—3672.

Jahresbericht für 1905—1908, jetzt vollständig in 2 Teilen, 6110 und 3712 SS. Mark 488.

Jellinek, K., Das Hydrosulfit. Teil II: Anorganische, organische und technische Chemie des Hydrosulfits. Stuttgart 1912. gr. 8. 224 SS. mit 2 Figuren. Mark 9.

Die jetzt vollständige Abhandlung, 2 Teile, 1911—1912, 194 u. 224 SS. mit 20 Figuren. Mark 15.

John, G., Lehrgang der Chemie für Land- und Gartenbauschulen. Berlin 1912. 8. 48 SS. mit Figuren. Gebunden. Mark 1,20.

Joseph, M., Handbuch der Kosmetik. Mit 304 Rezepten. Leipzig 1912. gr. 8. VIII u. 749 SS. mit 164 Figuren. Mark 22.

Klockmann, F., Lehrbuch der Mineralogie. 6., vermehrte Auflage. Stuttgart 1912. gr. 8. XI, 628 u. (Bestimmungstabellen) 41 SS. mit 562 Figuren. Mark 15.

Kobell, F. v., Tafeln zur Bestimmung der Mineralien mittels einfacher chemischer Versuche auf trockenem und nassem Weg. 16., neubearbeitete und vermehrte Auflage, von K. Oebbeke. München 1912. 8. XXX u. 128 SS. Mark 2,50.

Kobert, B., Kompendium der praktischen Toxikologie. 5., umgearbeitete u. vermehrte Auflage. Stuttgart 1912. 8. XII u. 328 SS. Mark 7,40

Krontowsky, A., Zur Frage über die Beziehungen der Autolyse zur Fett- und lipoiden Metamorphose. Morphologische Erforschung der lipoiden Substanzen autolyzierter und fettentarteter Organe. (Russisch.) Kiew 1912. 8. 317 SS. mit 2 Tafeln.

La Rosa, M., Der Äther. Geschichte einer Hypothese. Aus dem Italienischen übersetzt von K. Muth. Leipzig 1912. 8. 116 SS. Mark 2,50.

Magnus, A., Eine Prüfung der Grundhypothese des NERNST'schen Wärmethorems. Tübingen 1910. 8. 27 SS. Mark 2.

Meurice, A., Cours d'Analyse quantitative des Produits des Industrie chimiques. Paris 1912. 8. VIII et 480 pg. av. 53 figures. relié. Mark 10.

Mitteilungen aus dem Kgl. Materialprüfungsamt zu Groß-Lichterfelde. Ergänzungsheft 2. Berlin 1911. 4. 54 SS. mit 1 Tafel und Figuren. Mark 3.

Inhalt: HERZBERG, W., Neues auf dem Gebiete der Papierprüfung im Jahre 1910.

Molinari, E., Trattato di Chimica Organica generale e applicata all'industria. 2. edizione. Milano 1912. 12. XXIV e 1087 pg. Mark 15.

Neumann, B., Lehrbuch der Chemischen Technologie und Metallurgie. Unter Mitwirkung hervorragender Fachleute. Leipzig 1912. gr. 8. mit 5 Tafeln und Figuren. Mark 18.

Oppenheimer, C., Grundriß der Biochemie. Leipzig 1912. gr. 8. VII u. 399 SS. Leinenband. Mark 9.

Schulz, W., Zur Kenntnis der Cellulosearten. Darmstadt 1911. 8. 100 SS.

Steuer, P., Die Wasserversorgung der Städte und Ortschaften, ihre wirtschaftliche Entwicklung und Analyse. Berlin 1912. gr. 8. 171 SS. Mark 4,60.

Timmermans, J., Recherches expérimentales sur les phénomènes de démixtion des Mélanges liquides. Bruxelles 1911. gr. in-8. 211 pg. av. 34 figures. Mark 6.