

## Apparate.

Rudolph Krech, *Dephlegmator*. Der in Verb. mit einer 8-teiligen YOUNG-schen Kolonne benutzte *Dephlegmator* (Fig. 53) dient zur Trennung komplizierter Gemische durch eine einzige Dest. Der innere aus Al, Cu oder Ag gearbeitete Teil *A* wird von der auf konstante Temp. gehaltenen Heizflüssigkeit umspült, die bei *B* einströmend den inneren Heizraum bei *C* verläßt, um über *D*, *E*, *F* für gleichmäßige Heizung von außen zu sorgen. Das durch eine gute Kolonne schon möglichst weitgehend getrennte Dampfgemisch tritt bei *G* ein, nimmt seinen Weg durch die spiralgige Röhre *H*, an deren Ende der Dampf sich bei der Erweiterung *J* frei ausdehnen kann, und in die zweite, engere und im entgegengesetzten Sinne laufende Spirale *K* gelangt, um nach nochmaliger Ausdehnung in *L* in der dritten,

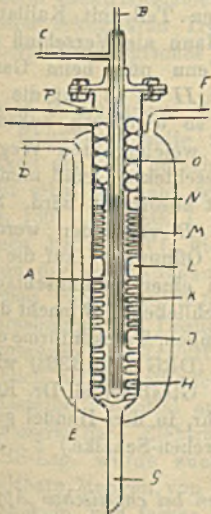


Fig. 53.

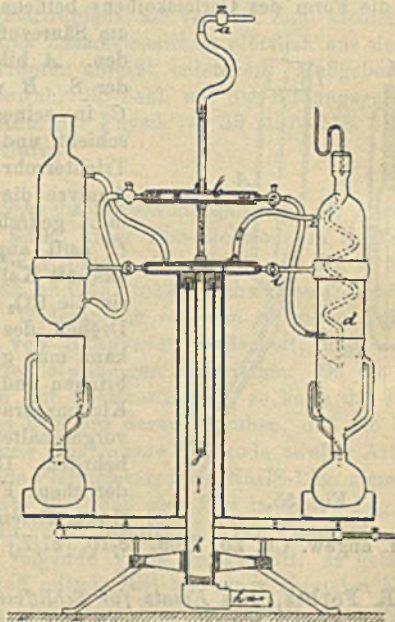


Fig. 54.

engsten Spirale *M* wieder im ursprünglichen Sinne den inneren Heizkörper zu umlaufen. Nach nochmaliger Ausdehnung in *N* durchstreichen die Dämpfe den Raum *O*, in dem eine aus dünnen Drähten bestehende, um das innere Heizrohr gewickelte Metallschnur, die der Wand gut anliegt, für eine letzte Durchwirbelung



der Dämpfe und ihre innige Berührung mit der Heizfläche sorgt. Bei *P* verläßt der Dampf den App. mit der Temp. der Heizflüssigkeit, um kondensiert zu werden. Alle höher als bei der Temp. der Heizfläche siedenden Anteile fließen in die Kolonne zurück. Nach Beendigung der ersten Dest. erhöht man die Heizflüssigkeitstemp. und schreitet zur Abnahme der nächsten Fraktion. Der App. wird von den Ver. Fabr. f. Lab.-Bedarf, Berlin, geliefert. (Chem.-Ztg. 36. 1152. 3/10. Hamburg.)

JUNG.

**J. Möllinger, Kühlerbatterie für Soxhlet- und ähnliche Destillationsapparate.** Bei der Kühlerbatterie (Fig. 54) mit zentraler Wasserzu- und -ableitung kann jeder einzelne Destillationsapp. ohne Unterbrechung des Gesamtbetriebes von einem Standplatz aus kontrolliert und ausgewechselt werden, indem man die Batterie um ihre senkrechte Achse dreht. Das Kühlwasser tritt durch *a* in das Gefäß *b*, durch den Hahn *c* in den Kühler *d*, durch den oberen Abfluß *e* nach dem Gefäß *f* und durch das Rohr *g* in die Abwasserleitung *h*. Wenn ein App. ausgeschaltet werden soll, wird die Batterie gedreht, die Klemmschraube *i* gel. und nach Hochschieben des Kühlers samt Unterteil wieder angezogen, worauf das Unterteil herausgenommen und frisch beschickt werden kann. Die Kühlerbatterie gestattet den Betrieb von 24—32 Extraktions- oder Destillationsapparaten auf 1 qm Grundfläche. Die Batterie (DRGM. 516822) ist durch C. GERHARD, Bonn, zu beziehen. (Chem.-Ztg. 36. 1171. 8/10.)

JUNG.

**G. Preuß, Kohlenstoffbestimmungsapparat.** Bei dem Kohlenstoffbestimmungsapp. ist die Form des Corleiskolbens beibehalten und nur eine kleine Änderung

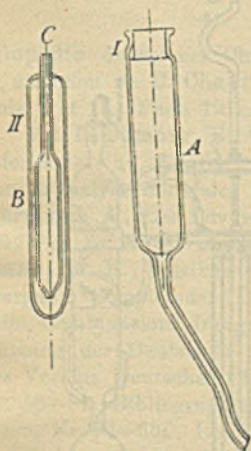


Fig. 55.

am Säurezuflußrohr (Fig. 55) vorgenommen worden. *A* bildet das Trichterrohr für den Zufluß der *S*. *B* wird durch die Öffnung des Rohres *C* in seinem unteren Teil mit Kalilauge beschickt und dient dann als Verschuß in dem Trichterrohr *A*. Wenn nun beim Gang der Analyse die Öffnung *II* in *B* auf die Nute *I* in *A* gedreht wird, so wird von außen durch *C* Luft angesogen, welche ihren Weg durch das mit Kalilauge beschickte Gefäß nimmt, worin die  $\text{CO}_2$  der Luft absorbiert wird. Soll ein Drehen des Gefäßes *B* vermieden werden, so kann man gleich die Öffnung *II* auf die Nute *I* bringen und *C* durch einen Gummischlauch mit Klemmschraube verschließen. *B* macht die sonst vorgeschalteten Schlangen, Trockentürme etc. entbehrlich. Der App. (DRGM. 513363) wird von der chem. Fabr. und Glasbläserei Dr. REININGHAUS, Essen a. d. Ruhr, in den Handel gebracht.

JUNG.

(Ztschr. f. angew. Ch. 25. 2159. 18/10. [27/7.] Gelsenkirchen-Schalke.)

**W. R. Forbes, Ein Ersatz für Schliffverbindungen bei chemischen Apparaten.** Um bei Apparaten, bei denen die Verb. zweier Röhren durch einen Schliff oder durch Zusammenschmelzen nicht angebracht ist, diese Schwierigkeit zu überwinden, nimmt man eine kurze Glasröhre von weiterem Durchmesser als dem der zu vereinigenden Röhren. Dieses Glasrohr wird mit Wachs ausgegossen, mit einer Durchbohrung versehen und dann über die zu dichtende Stelle geschoben. Mit Hilfe eines heißgemachten Eisendrahts wird dann das Wachs in dem Rohre geschmolzen u. die Dichtung herbeigeführt. (Chem. News 106. 215. 1/11.) MEYER.



## Allgemeine und physikalische Chemie.

M. d'A. Albuquerque, *Wertigkeit und Evolution der Elemente*. Hypothetische Betrachtungen über den Zerfall und die Entw. der Elemente. (Chem. News 106. 202—3. 25/10.) MEYER.

Gouy, *Über eine besondere Klasse von elektrischen Strömen*. Betrachtungen über die Bewegungen einer glühenden Gasmasse in einem magnetischen und elektrischen Felde, in dem die verschiedenen Geschwindigkeiten und Weglängen der Gasionen und Elektronen einen elektrischen Strom hervorrufen können. (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 608—11. [30/9.\*]) MEYER.

Koloman von Bernolák, *Über die Elektrizitätsentwicklung bei abreißenden Flüssigkeitstropfen*. Nach LENARD führt das Auftreffen von Flüssigkeitstropfen oder das Abreißen von Flüssigkeitsstrahlen zu einer Elektrizitätserzeugung derart, daß Fl. und Gas elektrische Ladungen verschiedenen Vorzeichens erhalten. Zur weiteren Aufklärung dieses Effektes hat der Vf. Verss. über den Abreißeffekt mit möglichst reinem W. angestellt. Die Versuchsanordnung, die auch von TRÜBI (Dissertation, Heidelberg 1912) benutzt wurde, kann im Referat nicht wiedergegeben werden. Die Ergebnisse werden folgendermaßen zusammengefaßt: Die Größe des Effektes hängt wesentlich von der Art der Tropfenbildung ab, und zwar weniger von der Größe des abfallenden Primärtropfens, als von der Zahl kleinerer sekundärer Tropfen, welche durch capillares Zusammenziehen plötzlich aus der Wassersehnur, von welcher der primäre Tropfen abreißt, entstehen. Maßgebend für die entwickelte Elektrizitätsmenge ist sowohl die Zahl, wie die Bildungsgeschwindigkeit dieser sekundären Tropfen. (Ann. der Physik [4] 39. 497—518. 15/10. [3/7.] Heidelberg. Radiologisches Inst. d. Univ.) SACKUR.

Peter P. Lebedew, *Über die Schwefelbleielektrode und über die Passivität des Bleies*. BERNFELD hatte aus der EMK. einer PbS-Elektrode in NaHS-Lsg. die Löslichkeit des PbS berechnet (Ztschr. f. physik. Ch. 25. 65; C. 98. I. 547); doch steht die erhaltene Zahl, wie BRUNER und ZAWIDZKI nachweisen (Ztschr. f. anorg. Ch. 65. 136; C. 1910. I. 506), im Widerspruch mit den sonstigen Erfahrungen. Deswegen hat der Vf. die Verss. von BERNFELD wiederholt, und zwar unter Variation der zum Aufbau der Kette notwendigen Materialien. Da die Resultate mit denen von BERNFELD ziemlich gut übereinstimmen, so kann der Fehler bei der Berechnung der Löslichkeit des PbS nur darauf beruhen, daß die PbS-Elektrode entgegen den Erwartungen keine umkehrbare Elektrode zweiter Art darstellt. Tatsächlich wurde gefunden, daß eine Platinelektrode in NaHS-Lsg. ziemlich rasch ganz dasselbe Potential annimmt wie Blei, daß also Blei in dieser Lsg. sich wie eine unangreifbare Elektrode verhält, d. h. passiv ist. Die Passivität des Bleies in NaHS-Lsg. wurde auch durch folgende Verss. festgestellt: es gelang nicht, nachweisbare Mengen von Wasserstoff mittels Blei aus einer normalen NaHS-Lsg. zu entwickeln, und ferner gelang es nicht, eine Bleianode durch anodische Polarisation in NaHS-Lsg. mit Sulfid zu überziehen, und zwar auch nicht durch Anwendung von Wechselstrom. Es bleibt also nichts anderes übrig, als anzunehmen, daß an Blei- und Platinelektroden in mit  $H_2S$  gesättigten NaHS-Lsgg. ein bisher noch unbekannter, gut reproduzierbarer Elektrodenvorgang eintritt. (Ztschr. f. Elektrochem. 18. 891—96. 15/10. [11/9.] Zürich. Lab. für Physik. Chemie u. Elektrochemie. Techn. Hochschule u. Moskau. Ingenieur-Hochschule.) SACKUR.



R. Wachsmuth, *Die Leitfähigkeit der Gase bei dem „elektrodenlosen Ringstrom“*. Eine elektrodlose Vakuumkugel zeigt nach HITTORF in einem schnell wechselnden elektrischen Felde bekanntlich ein helles Aufleuchten. Zur Aufklärung dieser bisher noch wenig studierten Erscheinung bestimmt der Vf. die Leitfähigkeit des Gases vor und während des Aufleuchtens. Hierzu diente folgende Versuchsanordnung: In die Pole einer evakuierbaren Glaskugel wurden zwei Elektroden aus Al eingeschmolzen, die durch eine Galvanometer mit einer Akkumulatorenbatterie verbunden waren. Um die Ebene des Äquators der Kugel wurde eine Spule gelegt, durch welche die oszillierenden Entladungen einer Batterie Leydener Flaschen hindurchging. Während des Auspumpens wurde die Stromstärke bei konstanter Spannung gemessen (meist 60 Volt). Mit abnehmendem Druck nimmt die Leitfähigkeit, z. B. in Sauerstoff zunächst zu, erreicht bei 0,5 mm ein Maximum, sinkt dann bis zu einem Minimum bei 0,16 mm, steigt dann sehr rasch bis zu einem höheren Maximum unterhalb 0,1 mm an und verschwindet bei etwa 0,03 mm. Im Gebiet des ersten Maximums ist keine Lichterscheinung zu sehen. Sie setzt kurz vor dem Minimum ein u. erlischt gleichzeitig mit dem Aufhören der Leitfähigkeit. In einigen anderen Gasen wurden ganz analoge Erscheinungen beobachtet. Das starke zweite Ansteigen der Stromstärke geht parallel mit dem Auftreten der Quecksilberlinien, die beim Einsetzen der Lichterscheinung fehlen.

Zur Erklärung der Erscheinung kann man annehmen, daß der rasche Wechselstrom auf den Gasinhalt der Kugel ionisierend wirkt, und zwar wächst bei nicht zu kleinen Drucken die Zahl der von der Spule produzierten Ionen nahezu proportional dem Druck. Diese Theorie ließ sich auch quantitativ bestätigen, da es gelang, die Lage des Maximums aus der bekannten Ionenbeweglichkeit, der Zahl der in der Sekunde produzierten Ionen und dem Wiedervereinigungskoeffizienten zu berechnen. Der zweite Anstieg der Kurve sowie das Leuchten sind an die Anwesenheit von Quecksilberdampf geknüpft. Mit abnehmendem Druck wächst die Stoßenergie der ursprünglichen Ionen, bis die Molekeln des aus der Pumpe stammenden Quecksilberdampfes zum Leuchten gebracht werden. Durch weiteres Pumpen wird schließlich die Zahl der Zusammenstöße so weit vermindert, bis Ionenproduktion und Leuchten gleichzeitig aufhören. (Ann. der Physik [4] 39. 611—24. 15/10. [2/8.] Frankfurt a. M. Physik. Inst. d. Physik. Vereins.) SACKUR.

W. Wien, *Über positive Strahlen*. (Vgl. Ann. der Physik [4] 33. 871; C. 1911. I. 114.) In Bestätigung einer früher ausgesprochenen Hypothese wird zunächst der Nachweis erbracht, daß die Kanalstrahlen des Sauerstoffs durch die Anwesenheit von Quecksilberdampf eine Umladung erfahren u. einen Überschuß von negativen Ionen erhalten. Auch in Wasserstoff tritt die Erscheinung auf, doch ist sie hier weniger deutlich als in Sauerstoff.

Da die Kanalstrahlen aus Atomen oder Molekeln bestehen, die ihre Ladung längs ihres Weges beständig abgeben und wieder aufnehmen, so ist der Begriff der freien Weglänge in die Theorie der Kanalstrahlen einzuführen. Der Vf. entwickelt dies ausführlich und beschreibt Verss., die die Best. dieser freien Weglänge ermöglichen, u. zwar in Stickstoff, Sauerstoff u. Wasserstoff. Die erhaltenen Werte sind von derselben Größenordnung wie sie in der kinetischen Gastheorie bekannt sind. (Ann. der Physik [4] 39. 519—44. 15/10. [11/7.]) SACKUR.

George W. Todd, *Über die Beweglichkeit des negativen Ions bei niederen Drucken*. (Vgl. Philos. Magazine [6] 22. 791; C. 1912. I. 196.) Der Vf. hat früher gezeigt, daß die Beweglichkeit positiver Ionen bei niederen Drucken nur bis zu einem gewissen kritischen Druck umgekehrt dem Druck des Gases proportional ist. Für verschiedene Gase scheint der kritische Druck annähernd der Beweglichkeit



des Ions in dem Gas bei gewöhnlichem Druck proportional zu sein; je dichter das Gas ist, um so niedriger ist der Druck, bei dem die anormale Zunahme der Beweglichkeit beginnt. Neue Vers. über die Änderung der Beweglichkeit des *negativen Ions* in Gasen (Luft,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ) mit dem Druck ergaben, daß unter den gleichen Versuchsbedingungen für das negative Ion eine ähnliche Beziehung zwischen kritischem Druck und der normalen Beweglichkeit besteht, wie für das positive Ion. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 16. 653—57. 9/10. [29/7.] Cambridge, EMMANUEL Coll.)

BUGGE.

Besson, *Über die Dissymmetrie der positiven und negativen Ionen bezüglich der Kondensation von Wasserdampf in einer Atmosphäre von Kohlensäure.* Kohlensäure wurde 2 Sekunden lang der Einw. von X-Strahlen unterworfen und die Kondensation von Wasserdampf auf den gebildeten Ionen unter Anwendung eines umkehrbaren Feldes von 4 Volt beobachtet. Es zeigt sich, daß die aus der Kondensation resultierenden Nebel bei den negativen Ionen deutlicher sichtbar waren als bei den positiven Ionen. Die Nebel wurden wenige Sekunden nach ihrer Bldg. photographiert. Folgende Fälle wurden untersucht: 1. die negativen Ionen sind im Überschuß, 2. die positiven Ionen überwiegen, 3. das Gas ist ionisiert, aber es kommt kein Feld zur Anwendung. Die im letzteren Falle erhaltenen Nebel sind anscheinend identisch mit denjenigen, die beobachtet werden, wenn die negativen Ionen vorherrschen. Mit Luft dagegen sind die ohne Feld auftretenden Nebel intensiver, als die von überschüssigen negativen Ionen erzeugten. Zu etwas abweichenden Ergebnissen kommt man, wenn man als Ionisationsmittel Radium benutzt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 711—13. [14/10.\*])

BUGGE.

Sir J. J. Thomson, *Die Einheitentheorie des Lichtes.* Nach der „Einheitentheorie“ besitzt die strahlende Energie eine Molekularstruktur u. besteht aus einer endlichen Zahl von Einheiten, deren Größe (nach PLANCK) beim Licht proportional der Frequenz des Lichtes ist. Diese Theorie erklärt die Beziehungen zwischen der Strahlung eines schwarzen Körpers und der Temp. des Körpers, sowie alle Fälle, in denen es sich um Energieumwandlungen handelt; sie versagt aber nach Ansicht des Vf. bei allen rein optischen Phänomenen (Interferenz etc.). Der Vf. modifiziert die Theorie durch die Annahme, daß die strahlende Energie zwar nicht kontinuierlich über den Raum, durch den das Licht geht, verteilt ist, aber auch nicht aus unveränderlichen Einheiten besteht; er nimmt vielmehr an, daß der Mechanismus, durch den Umwandlung von strahlender Energie in Wärme u. umgekehrt erfolgt, ein diskontinuierlicher Prozeß ist, der sich sprungweise vollzieht. Ein genaueres Eingehen auf die Theorie ist im Ref. nicht möglich. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 16. 643—52. 9/10. [6/5.]

BUGGE.

L.-G. Droit, *Über die Undurchlässigkeit von Geweben, die in geeigneter Weise mit Bleisalzen imprägniert sind, gegenüber X-Strahlen.* Zur Verbesserung der Schutzmittel gegen Verbrennungen durch X-Strahlen macht der Vf. von der Eigenschaft der *Seide*, Schwermetallverb. aufzunehmen, Gebrauch. Ein von GUICHERD und SISLEY, Lyon, geliefertes Gewebe, das sich für die Herst. von Schutzhandschuhen bewährte, enthielt 68% Mineralstoffe (Bleiphosphostannat; 8% Phosphorsäure, 24% Zinnoxid, 34% Bleioxid, 2% Calciumoxyd etc.) und wog 266 g pro qm. Sechs Lagen dieses Gewebes sind praktisch undurchlässig für X-Strahlen, von denen besonders die weichen Strahlen völlig unschädlich gemacht werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 706—8. [14/10.\*])

BUGGE.



## Anorganische Chemie.

R. W. Wood, *Resonanzspektren des Jods durch „Multiplexerregung“*. (Vgl. Philos. Magazine [6] 22. 469; C. 1911. II. 1414.) Der Vf. fand, daß das Resonanzspektrum des Jods verschieden ist, je nachdem es durch die grüne Linie der COOPER-HEWITT-Quecksilberlampe (Glaslampe) oder durch dieselbe Linie des Quecksilberbogens in Quarz erregt wird. Das Resonanzspektrum erfährt also tiefgehende Änderungen, wenn in der Struktur der erregenden Linie nur geringe Veränderungen vorgenommen werden. Das Jodabsorptionsspektrum ist viel komplexer, als man bisher angenommen hat. So konnte z. B. die grüne Hg-Linie, die vom Hg-Bogen in Quarz emittiert wird, vom Vf. mittels eines kräftig wirkenden Gitters in sieben scharfe Absorptionslinien aufgelöst werden. Es ist daher verständlich, daß unbedeutende Änderungen in der Struktur eines in Wirklichkeit sehr komplizierten Liniensystems, wie es die grüne Hg-Linie darstellt, das Resonanzspektrum beträchtlich beeinflussen können. Erregung von Resonanzspektren durch Linien, die breit genug sind, um eine kleine Anzahl von nahe zusammenliegenden Frequenzen zu erregen, nennt Vf. „Multiplexerregung“, im Gegensatz zu einer Erregung durch Linien, die so schmal sind, daß sie nur eine einzige Absorptionslinie zur Deckung bringen. Änderungen des Resonanzspektrums konnten auch in der Weise herbeigeführt werden, daß die Struktur der erregenden Hg-Linie durch Strahlenfilter (z. B. Bromdampf) modifiziert wurde, die gewisse Frequenzen aus der komplexen Linie eliminierten. (Philos. Magazine [6] 24. 673—93. Okt.) BUGGE.

A. Becker, *Über die Diffusion von Alkalisalzdämpfen in Flammen und über die Geschwindigkeit von Flammen*. Zu der Arbeit von WILSON, S. 1000, bemerkt der Vf.: Die von WILSON gegebene Behandlung der Frage ist nicht neu. Schon 1905 machte LENARD (vgl. Ann. der Physik 17. 198) die Möglichkeit, die Masse der Licht emittierenden Teilchen zu finden, zum Ausgangspunkt seiner Unterss. über Flammendiffusion. Die vom Vf. verbesserte Methode besteht darin, die Verteilung der Lichtintensität unter dem Behälter des verdampfenden Salzes zu bestimmen; hieraus läßt sich, wenn man noch die Geschwindigkeit der Flamme kennt, der Diffusionskoeffizient berechnen. Der für Natrium gefundene Wert ist 1,0 und stimmt besser mit theoretischen Erwägungen überein als der höhere, von WILSON ermittelte Wert. (Philos. Magazine [6] 24. 707—8. Okt. [29/7.] Heidelberg. Univ. Phys. Lab.) BUGGE.

A. Terni, *Über Aluminiumperoxyd*. (Gazz. chim. ital. 42. II. 379—84. 9/10. — C. 1912. II. 806.) GRIMME.

John Satterly, *Über die Zahl der  $\alpha$ -Teilchen, die ausgetrieben werden, wenn ein Atom Thoriumemanation zerfällt*. (Vgl. S. 143.) Der Vf. verglich das Ionisationsvermögen solcher Mengen von Radium- und Thoriumemanation miteinander, die im Gleichgewicht mit bekannten Mengen Radium und Thorium standen. Kennt man die Zerfallskonstanten und das Ionisationsvermögen der verschiedenen  $\alpha$ -Teilchen, so läßt sich das Verhältnis der Zahl der von einem zerfallenden Atom Radiumemanation abgegebenen  $\alpha$ -Teilchen zur Zahl der pro Atom Thoriumemanation emittierten  $\alpha$ -Teilchen berechnen. Der Vf. fand, daß ein Atom Thoriumemanation, wenn es sich in ein Atom Thorium A umwandelt, nur ein  $\alpha$ -Teilchen abgibt, und daß ein Atom Thorium A beim Übergang in ein Atom Thorium B ebenfalls nur ein  $\alpha$ -Teilchen emittiert (vgl. LESLIE, Le Radium 8. 356; C. 1912. I. 12). (Proc. Cambridge Philos. Soc. 16. 667—73. 9/10. [9/8.] Toronto. Univ.) BUGGE.



May Sybil Leslie, *Ein Vergleich der Diffusionskoeffizienten der Thorium- und Aktiniumemanation und eine Mitteilung über ihre Umwandlungsperioden.* (Vgl. S. 1012.) Der Diffusionskoeffizient der Thorium- und der Aktiniumemanation in Luft bei 760 mm Druck und  $15^{\circ}$  wurde zu 0,085, bzw. 0,098 gefunden. Die Verfasserin weist nach, daß die Abweichungen der bisher gefundenen Werte für die Diffusionskoeffizienten der Emanationen voneinander dadurch bedingt sind, daß die angewandten Emanationsmengen und infolge dessen die Ionisationsbeträge in den Diffusionsgefäßen verschieden waren. Die oben angegebenen, unter nahezu identischen Bedingungen erhaltenen Werte lassen den Schluß zu, daß die Mol.-Geww. der beiden Gase ebenfalls sehr angenähert gleich sind. — Zur Berechnung obiger Werte war es nötig, genaue Bestst. der Umwandlungsperioden beider Emanationen auszuführen. Die Periode der Thoriumemanation ergab sich zu 54 Sek. ( $\lambda = 1,29 \times 10^{-2}$  Sek. $^{-1}$ ), die der Aktiniumemanation zu 3,9 Sek. ( $\lambda = 1,8 \times 10^{-1}$  Sek. $^{-1}$ ). (Philos. Magazine [6] 24. 637—47. Okt. Manchester. The Victoria Univ.)

BUGGE.

H. Geiger und J. M. Nuttall, *Die Reichweiten der  $\alpha$ -Teilchen aus Thorium- und Aktiniumprodukten.* (Vgl. Philos. Magazine [6] 23. 439; C. 1912. I. 1655.) Die folgende Tabelle enthält die von den Vf. bestimmten Werte für die Reichweiten der  $\alpha$ -Teilchen radioaktiver Prodd. (die Werte für Radiumemanation, Ra A und Ra C sind von BRAGG u. KLEEMAN ermittelt worden). Die beigefügten Anfangsgeschwindigkeiten wurden nach der Gleichung:  $v^3 = a \cdot R$  berechnet, in der  $R$  die Reichweite und  $a$  eine Konstante bedeuten; die Anfangsgeschwindigkeit der  $\alpha$ -Teilchen aus Ra C wurde zu  $2,06 \times 10^9$  cm/Sek. angenommen:

Substanz	Reichweite bei		Anfangsgeschwindigkeit
	$0^{\circ}$	$15^{\circ}$	
Uran 1 . . . . .	2,37 cm	2,50 cm	$1,47 \times 10^9$ cm/Sek.
Uran 2 . . . . .	2,75 "	2,90 "	$1,54 \times 10^9$ "
Ionium . . . . .	2,85 "	3,00 "	$1,56 \times 10^9$ "
Radium . . . . .	3,13 "	3,30 "	$1,61 \times 10^9$ "
Ra-Emanation . . . . .	3,94 "	4,16 "	$1,74 \times 10^9$ "
Radium A . . . . .	4,50 "	4,75 "	$1,82 \times 10^9$ "
Radium C . . . . .	6,57 "	5,94 "	$2,06 \times 10^9$ "
Radium F . . . . .	3,58 "	3,77 "	$1,68 \times 10^9$ "
Thorium . . . . .	2,58 "	2,72 "	$1,51 \times 10^9$ "
Radiothorium . . . . .	3,67 "	3,87 "	$1,70 \times 10^9$ "
Thorium X . . . . .	4,08 "	4,30 "	$1,75 \times 10^9$ "
Th-Emanation . . . . .	4,74 "	5,00 "	$1,85 \times 10^9$ "
Thorium A . . . . .	5,40 "	5,70 "	$1,93 \times 10^9$ "
Thorium C <sub>1</sub> . . . . .	4,55 "	4,80 "	$1,82 \times 10^9$ "
Thorium C <sub>2</sub> . . . . .	8,16 "	8,60 "	$2,21 \times 10^9$ "
Radioaktinium . . . . .	4,36 "	4,60 "	$1,80 \times 10^9$ "
Aktinium X . . . . .	4,17 "	4,40 "	$1,77 \times 10^9$ "
Akt.-Emanation . . . . .	5,40 "	5,70 "	$1,93 \times 10^9$ "
Aktinium A . . . . .	6,16 "	6,50 "	$2,02 \times 10^9$ "
Aktinium C . . . . .	5,12 "	5,40 "	$1,89 \times 10^9$ "

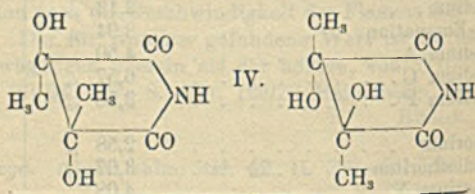
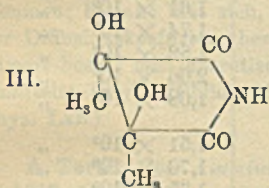
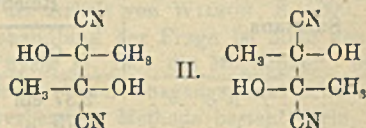
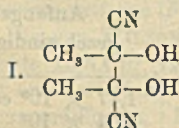
(Philos. Magazine [6] 24. 647—54. Okt. Manchester. The Victoria Univ. Phys. Lab.)

BUGGE.



## Organische Chemie.

Otto Diels und Paul Straumer, *Über isomere Diacetylcyanhydrine und ihre Umwandlung in die Imide der Dimethylmesoweinsäure und Dimethyltraubensäure*. I. Nach FITTIG, KELLER und DAIMLER (LIEBIGS Ann. 249. 200; C. 89. I. 212) gibt das Diacetyl mit Blausäure ein Cyanhydrin vom F. 110°, das sich zu einer Säure verseifen läßt, die wegen ihrer Ähnlichkeit mit Traubensäure von den genannten Autoren als Dimethyltraubensäure bezeichnet wurde. Beim kurzen Erwärmen mit starker HNO<sub>3</sub> oder HCl geht das Diacetyldicyanhydrin vom F. 110° in ein Isomeres vom F. 162° über, das gleichfalls als Cyanhydrin zu betrachten ist. Es läßt sich leicht in die Verb. von FITTIG zurückverwandeln, ist an sich beständiger, etwas schwerer l., aber im chemischen Verhalten ihr völliges Analogon. Mit Acetylchlorid geben beide Cyanhydrine dieselbe Acetylverb., da das niedrig schmelzende Isomere durch die frei werdende HCl zunächst in das hochschmelzende umgelagert und erst dann acetyliert wird. Von diesen beiden Cyanhydrinen ist das eine als das Nitril der Dimethylmesoweinsäure (I.), das andere als Nitril der Dimethyltraubensäure (II.) aufzufassen, jedoch kann zurzeit den Verb. keine bestimmte Konfiguration erteilt werden. — Unter bestimmten Bedingungen kann die Verseifung der beiden Cyanhydrine so geleitet werden, daß, wie es scheint, keine Umlagerung stattfindet; es lassen sich dann zwei verschiedene Verseifungsprod. aus den beiden Cyanhydrinen gewinnen. In den Verseifungsprod. liegen cyclische Imine vor, da sie nicht mehr die Eigenschaften von Cyanhydrinen besitzen und beim Erhitzen mit Zinkstaub starke Pyrrolreaktion geben; ihnen dürften die beiden Raumformeln III. und IV. entsprechen.



*Niedrigschmelzendes Diacetylcyanhydrin* (F. 110°). Aus Diacetyl und wasserfreier Blausäure in Ä. in Ggw. von etwas konz. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. Krystalle aus Ä., schm. gegen 110° (Zers.); ll. in W., Ä., Ä.; wird von Alkalien unter B. von p-Xylochinon zers. — *Hochschmelzendes Diacetylcyanhydrin*, C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (F. 162°). Beim Kochen des niedrigschmelzenden Cyanhydrins mit konz. HNO<sub>3</sub> (D. 1,4). Krystalle aus Ä., F. gegen 162°, sl. in W. und Ä. Beim Erhitzen über den F. destillieren Diacetyl und HCN, die sich in der Vorlage teilweise wieder zu dem niedrigschmelzenden Cyanhydrin vereinigen. Letzteres entsteht auch beim Auflösen der hochschmelzenden Verb. in h. W. und darauffolgendem Abkühlen. — *Acetylverb. aus den beiden Cyanhydrinen*, C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Aus den Cyanhydrinen u. Acetylchlorid in Ggw. von konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Krystalle aus Methylalkohol, F. 172°. — *Verseifungsprod. des niedrigschmelzenden Cyanhydrins, Dimethylmesoweinsäureimid* (?) (III.).



Neben dem hochschmelzenden Cyanhydrin u. einer bei ca. 245° schm. Verb. beim Erhitzen des bei 110° schm. Cyanhydrin mit rauchender HCl auf 40–42°. Körnige Krystalle aus W., F. 171°; ll. in k. W., A., fast unl. in PAe., Lg. und Bzl. — *Verseifungsprod. des hochschmelzenden Cyanhydrins, Dimethyltraubensäureimid* (?) (IV.). Aus dem bei 162° schm. Cyanhydrin analog der eben beschriebenen Verb. Krystalle aus W., F. 160°; sl. in h. W., unl. in PAe., Lg. und Bzl. Beide Imide lösen sich in Alkalien zu gelb gefärbten Lsgg., die durch SS. entfärbt werden. — Beide Imide werden in der Kälte durch 33%ig. KOH verseift. Die aus dem bei 171° schm. Imid erhaltene Lsg. gibt nach dem Ansäuern mit Essigsäure auf Zusatz einer CaCl<sub>2</sub>-Lsg. keinen Nd. und nach dem Übersättigen mit Eg. keine Krystalle eines sauren K-Salzes. Die aus dem bei 160° schm. Imid gewonnene Lsg. gibt mit CaCl<sub>2</sub> in schwach essigsaurer Lsg. sofort den Nd. eines Ca-Salzes und nach dem Übersättigen mit Eg. Krystalle, die wahrscheinlich identisch sind mit dem von FITTIG, KELLER und DAMLER beschriebenen sauren K-Salz der vermutlichen Dimethyltraubensäure. Demnach weisen die bei der Verseifung der Imide erhaltenen Lsgg. ähnliche Unterschiede auf, wie sie von den beiden inaktiven Weinsäuren bekannt sind. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2946–53. 26/10. [4/10.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.)

SCHMIDT.

Kurt H. Meyer, *Über den Zusammenhang zwischen Konstitution und Gleichgewicht bei keto-enol-desmotropen Verbindungen. (Über Keto-Enol-Tautomerie. VI.)* (V.: Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2729; C. 1911. II. 1588.) Der Nachweis, daß Acetessigester ein Gemenge von Keto- u. Enolform darstellt, daß beide desmotrope Formen sich getrennt erhalten und chemisch und physikalisch einzeln charakterisieren lassen, ist zuerst vom Vf. erbracht worden. Für die Unters. keto-enol-desmotroper Verb. kommen neben der Titrationsmethode des Vfs. (Titration mit alkoh. Bromlsg.) folgende chemische Methoden in Betracht: Die colorimetrische Unters. der Eisenchloridrk. (WISLICENUS), eine Methode, die auf Verb. beschränkt ist, die sich sehr langsam umlagern, da FeCl<sub>3</sub> sowohl das Gleichgewicht verschiebt, wie auch die Umlagerungsgeschwindigkeit katalytisch erhöht. Auch die Methode von CLAISEN, das Enol mit verd. Sodalsg. herauszulösen, ist in ihrer Anwendung sehr beschränkt, da sie bei Lsgg., sowie bei fl. Verb. versagt. Qualitativ u. annähernd stimmen übrigens die Ergebnisse dieser beiden Methoden stets mit der Titration überein. Dagegen ist die Rk. mit tertiären Basen (MICHAEL, SMITH) unbrauchbar zur Erkennung von Enolen u. Ketonen. — An physikalischen Methoden stehen zur Verfügung: Das Verhalten gegen elektrische Wellen, die nur von Enolen absorbiert werden (unzuverlässig). Gute Dienste leistet die Molekularrotation und -refraktion. Schließlich wird noch die Best. des Absorptionsspektrums benutzt (HANTZSCH). Obwohl diese Methode bei fl. Verb. versagt, ist sie doch sehr gut brauchbar zu Best. des Gleichgewichtes in Lsgg.; die gefundenen Werte stimmen mit den durch Titration gefundenen überein. Wertvoll ist die Methode besonders bei Verb., die sich sehr rasch umlagern und dadurch die chemischen Bestst. vereiteln; leider ist sie auf Lösungsmittel beschränkt, welche im Ultraviolett keine Lichtabsorption zeigen. — Allen diesen Methoden gegenüber hat des Vfs. Bromtitration den Vorzug großer Einfachheit und Bequemlichkeit; sie liefert, besonders in ihrer verbesserten Form (Zufügen überschüssiger Br-Lsg., Entfärben mit  $\beta$ -Naphthol und Zurücktitrieren) sehr genaue Werte, was u. a. aus den im Original angeführten Analysenzahlen künstlicher Gemenge von  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Acetyldibenzoylmethan hervorgeht. — Bei seinen Unters. hat sich Vf. auf diese Methode beschränkt und nur festgestellt, daß die FeCl<sub>3</sub>-Rk. stets qualitativ gleiche Resultate gibt.

Bei der Titration einer großen Zahl desmotroper Verb. ergab sich, daß einheitlich kristallisierte Verb. stets einheitlich sind. Gleichgewichte in kristalli-



siertem Zustande kommen bei Keto-Enol-Desmotropen nicht vor; sie existieren nur in fl., gelöstem und gasförmigem Zustand. Aus der Formel der festen, stabilen Verb. kann man jedoch nicht auf das Gleichgewicht in Lsg. schließen. Die Ergebnisse der Unters. krystallisierter Verb. sind aus folgender Tabelle zu ersehen.

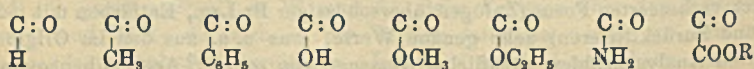
	% Enol	Gleichgew. in absol. A.	FeCl <sub>3</sub> -Rk.
<i>Benzoylacetone</i> . . . . .	98	94	somit intensiv
<i>Dibenzoylmethan</i> . . . . .	96	90—100	" "
<i>β-Acetyldibenzoylmethan</i> . . . . .	2	90	" langsam
<i>Oxallessigsäure</i> . . . . .	100	60	somit intensiv
<i>Benzoylessigsäure</i> . . . . .	98	40	" "
<i>Oxallessigsäuremethylester</i> . . . . .	100	23	" "
<i>Acetessigsäureanilid</i> . . . . .	1	18	" langsam
<i>Methylcyclohexanonlondicarbonsäureester</i>	0	—	sehr langsam

Den Einfluß des Lösungsmittels auf das Gleichgewicht untersuchte Vf. an einigen wenigen Verb.; bei den übrigen Verb. wurde dann die Feststellung des Gleichgewichtes nur in einem Mittel vorgenommen. Außer dem Schmelzfluß untersuchte man die Lsgg. in W., Ameisensäure, Eg., Methylalkohol, Chlf., A., Bzl. und Hexan. Aus der tabellarischen Zus. (im Original) ist ersichtlich, daß bezüglich des Enolgehaltes beim Gleichgewicht in 3—5%ig. Lsgg. für Acetessigester, Benzoylessigsäuremethylester u. Acetylacetone die gleiche Reihenfolge der Lösungsmittel wiederkehrt; sie findet sich auch beim Acetyldibenzoylmethan, beim Formylphenyllessigester und anderen Verb. Nur das Gleichgewicht im Schmelzfluß fügt sich oft nicht in diese Gesetzmäßigkeit ein. Eine andere Tabelle (im Orig.) zeigt,

daß die Gleichgewichtskonstanten  $\frac{C_{\text{Enol}}}{C_{\text{Keton}}}$  der Größenordnung nach proportional sind; die Werte für Benzoylessigsäuremethylester sind etwa 2,2 mal, die für Acetylacetone 30—50 mal so groß wie die für Acetessigester. Man kann also dadurch, daß man die Gleichgewichtskonstante des Acetessigesters in einem beliebigen Lösungsmittel mit 2,2 multipliziert, die Konstante des Benzoylessigesters im gleichen Lösungsmittel annähernd berechnen. Sicher gilt das Gleiche auch für die übrigen desmotropen Verb. von verwandter Konstitution und ähnlichen Löslichkeiten. Vf. hat sich darauf beschränkt, das Gleichgewicht im Schmelzfluß und in absol.-alkoh. Lsg. zu bestimmen.

Verb. mit einer Gruppe  $\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{R} \end{array}$ . Weder Acetaldehyd, noch Aceton, Acetophenon u. Brenztraubensäure enthalten nachweisbare Mengen Enol, auch nicht in A. bei Ggw. von Na-Äthylat; trotzdem dürften Spuren von Natriumenolaten existieren.

— Verb. mit zwei Gruppen  $\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{R} \end{array}$ . Man kann sich die hierher gehörigen Verb. aufgebaut denken aus einer Methylengruppe, die mit 2 Gruppen C(:O)·R verbunden ist. Als solche Gruppen kommen in Betracht:



Bei der Unters. hat sich gezeigt, daß man stets die gleiche Reihe erhält, wenn man irgend eine Gruppe mit der Methylengruppe und der Reihe nach mit den Gruppen C(:O)·R kombiniert und die entstandenen Verb. nach ihrem Enolgehalt ordnet.



Gruppe  $\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{OCH}_3$ .

	% Enolgehalt	
	flüssig	in abs. A.
Kombiniert mit:		
$\text{COOCH}_3$ , malonsaures Methyl . . . . .	0	0
$\text{COCH}_3$ , acetessigsäures Methyl . . . . .	4,8	12,6
$\text{COC}_6\text{H}_5$ , benzoylessigsäures Methyl . . . . .	16,7	26
$\text{COCOCH}_3$ , oxallessigsäures Methyl . . . . .	100 (fest)	23 (?)

Gruppe  $\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$ .

Kombiniert mit:		
$\text{COOC}_2\text{H}_5$ , malonsaures Äthyl . . . . .	0	0
$\text{COCH}_3$ , acetessigsäures Äthyl . . . . .	7,4	13
$\text{COC}_2\text{H}_5$ , benzoylessigsäures Äthyl . . . . .	29,2	27
$\text{COCOOC}_2\text{H}_5$ , oxallessigsäures Äthyl . . . . .	88	50

Gruppe  $\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{OH}$ .

Kombiniert mit:		
$\text{COOH}$ , Malonsäure . . . . .	0	0
$\text{COC}_6\text{H}_5$ , Benzoylessigsäure . . . . .	100 (fest)	40
$\text{COCOCH}_3$ , Oxallessigsäure . . . . .	100 (fest)	60

Gruppe  $\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ .

Kombiniert mit:		
$\text{COOCH}_3$ , acetessigsäures Methyl . . . . .	4,8	12,6
$\text{COOC}_2\text{H}_5$ , acetessigsäures Äthyl . . . . .	7,4	13
$\text{CONH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ , Acetessigsäureanilid . . . . .	0 (fest)	18
$\text{COCH}_3$ , Acetylaceton . . . . .	76	84
$\text{COC}_6\text{H}_5$ , Benzoylaceton . . . . .	100 (fest)	94

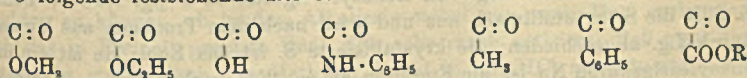
Gruppe  $\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ .

Kombiniert mit:		
$\text{COOCH}_3$ , benzoylessigsäures Methyl . . . . .	16,7	26
$\text{COOC}_2\text{H}_5$ , benzoylessigsäures Äthyl . . . . .	29,2	27
$\text{COOH}$ , Benzoylessigsäure . . . . .	100 (fest)	40
$\text{COCH}_3$ , Benzoylaceton . . . . .	100 (fest)	94
$\text{COC}_6\text{H}_5$ , Dibenzoylmethan . . . . .	100 (fest)	90–100

Gruppe  $\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{COOR}$ .

Kombiniert mit:		
$\text{COOCH}_3$ , oxallessigsäures Methyl . . . . .	100 (fest)	23
$\text{COOC}_2\text{H}_5$ , oxallessigsäures Äthyl . . . . .	88	50
$\text{COOH}$ , Oxallessigsäure . . . . .	100 (fest)	60

Nach ihrer Enolisierungstendenz bilden demnach die verschiedenen Gruppen  $\text{R}-\text{C}=\text{O}$  folgende feststehende Reihe:

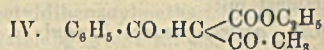
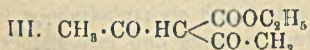
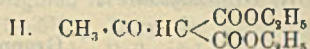
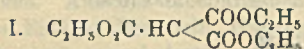


Aus dieser Zusammenstellung geht hervor, daß die Benzoylgruppe eine höhere Tendenz zur Enolisierung hervorruft als die Acetylgruppe, was mit den bisherigen Anschauungen nicht im Einklang steht. CLAISEN nimmt an, daß die Enolisierungstendenz der einzelnen Gruppen parallel zu ihrer Acidität läuft. Wie die Unters. der Dissoziationskonstanten von Kohlen säuremonomethylester,  $\text{OH}\cdot\text{COOCH}_3$ , Kohlen-



säure, OH·COOH, *Essigsäure*, OH·COCH<sub>3</sub>, *Benzoesäure*, OH·COC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, *Ameisensäure*, OH·COH und *Oxalsäure*, OH·CO·COOH, ergibt, ist tatsächlich ein Zusammenhang vorhanden; die Gruppen COR ordnen sich hier in der gleichen Reihenfolge wie nach ihrer Enolisierungstendenz.

Verbb. mit drei Substituenten. Bei diesen Verbb. scheint eine gesetzmäßige Beziehung zwischen Konstitution und Enolgehalt nicht zu herrschen. Ersatz eines H-Atoms der Methylengruppe durch Alkyl setzt den Enolgehalt herab. Man fand (die eingeklammerten Zahlen bedeuten % Enol im Schmelzfluß): *Methylacetessigsäuremethylester*, CH<sub>3</sub>·CO·CH(CH<sub>3</sub>)COOCH<sub>3</sub> (3,0), *Äthylacetessigsäureäthylester* (3,1), *Benzylacetessigester*, CH<sub>3</sub>·CO·CH(CH<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (5,0), *Acetylbernsteinsäureester*, CH<sub>3</sub>·CO·CH(CH<sub>2</sub>·COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (3,7), *Benzoylbernsteinsäureester*, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CO·CH(CH<sub>2</sub>·COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (4,1), *Methylacetylaceton*, CH<sub>3</sub>·CO·CH(CH<sub>3</sub>)CO·CH<sub>3</sub> (30). — Ist in diesen Verbb. der dritte der 3 Substituenten eine Gruppe CO·R, so wird im allgemeinen die Enolisierung verstärkt, wenigstens bei den Verbb., die verhältnismäßig wenig Enol enthalten. So ist der Methantricarbonsäureester bereits schwach enolisiert, der Acetylmalonester noch viel stärker. Ebenso wird Acetessigester durch Eintritt einer Acetyl- oder Benzoylgruppe in die hoch enolisierten Diacetyl- und Benzoylacetyllessigester verwandelt. — *Methantricarbonsäureester* (I., 0,2), *Acetmalonester* (II., 64, in absol. A. 71), *Diacetessigester* (III., 90—100;

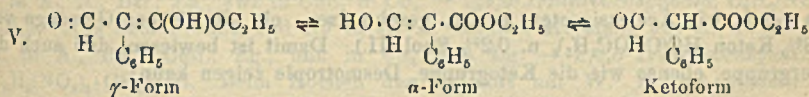


in absol. A. ebenfalls sehr hoch), *Benzoylacetyllessigester* (IV., ca. 60). — Dagegen erleiden die sehr hoch enolisierten Körper durch Eintritt einer weiteren Gruppe CO·R eine Einbuße am Enolgehalt: *Benzoylaceton*, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CO·CH<sub>2</sub>·CO·CH<sub>3</sub>, fest u. fl. Enolform stabil, in absol. A. ca. 94% Enol; *Benzoylacetyllessigester*, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CO·CH(COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)CO·CH<sub>3</sub>, 60% Enol im Schmelzfluß; *Acetyldibenzoylmethan*, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CO·CH(CO·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)CO·CH<sub>3</sub>, fest und flüssig Ketonform stabil, in absol. A. 90% Enol. Benzoylaceton ist krystallisiert ein Enol, während beim Acetyldibenzoylmethan, das aus ihm durch Eintritt der Gruppe CO·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> entsteht, die Ketonform im festen Zustande stabil ist.

Im experimentellen Teil der Arbeit gibt Vf. die Art der Titration in jedem einzelnen Falle genau an, da sie verschiedentlich modifiziert werden mußte. Wasserfreies Eisenchlorid ist katalytisch viel wirksamer als das Hydrat FeCl<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>. — Das krystallisierte Acetessigsäureanilid ist das Keton; gießt man die verd., alkal. gemachte, wss. Lsg. in eisgekühlte, verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, so fällt das Enol ölig aus, verwandelt sich aber nach kurzer Zeit in das krystallisierte Keton. — Diacetessigester ist sehr weitgehend enolisiert, desgleichen die alkoh. Lsg.; im Schmelzfluß ist die Dienolform nicht vorhanden. — Benzoylessigsäure (richtiger *β-Oxyzimtsäure*), C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CO·CH<sub>2</sub>·COOH ⇌ C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·C(OH):CH·COOH, wird am besten dargestellt durch 24-stdg. Stehenlassen einer Lsg. von Benzoylessigester in 3%ig. NaOH; beim Ansäuern fällt die S. krystallinisch aus und wird nach dem Trocknen aus lauwarmer Bzl. durch Lg. abgeschieden; die krystallisierte S. ist das Enol; sie ist einbasisch. Im benzoylessigsäuren Na ist die Enolform zu ca. 25% vorhanden. — Acetylaceton besteht zu 76% aus Enol; auch die Lsgg. enthalten beträchtliche Mengen davon; alkoh. und selbst wss. Lsgg. geben sofort intensive FeCl<sub>3</sub>-Rk. Vorher zum Sd. erhitztes Acetylaceton enthält etwas weniger Enol. — Benzoylaceton (*β-Oxybenzalaceton*) ist reines Enol; in absol. A. enthält es etwa 4—6% Keton. — Ebenso ist Dibenzoylmethan (*β-Oxybenzalacetophenon*) das Enol; auch in absol. A. ist der



Körper weitgehend enolisiert. — *Oxalessigsäure* (*Oxyfumar-* und *Oxymaleinsäure*),  $\text{COOH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH} \rightleftharpoons \text{COOH}\cdot\text{C}(\text{OH})\text{:CH}\cdot\text{COOH}$ ; die SS. vom F. 152 u. 182° sind beide Enole; die alkoh. Lsgg. enthalten etwa 60%, die wss. 20% Enol. In wss. Lsg. ist also die echte Oxalessigsäure, zu ca. 80% enthalten. Wahrscheinlich liegt in den Salzen ein Gleichgewichtszustand,  $\text{COONa}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{COONa}$  und  $\text{COONa}\cdot\text{CH}\text{:C}(\text{ONa})\cdot\text{COOH}$ , vor. — *Acetyldibenzoylmethan*,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{CO}\cdot\text{CH}_3)\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5 \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{OH})\text{:C}(\text{CO}\cdot\text{CH}_3)\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ . Zur Best. des Gleichgewichtes ließ man Lsgg. von Enol u. Keton bis zu 4 Wochen stehen; auch dann hatte sich in Chlf. das Gleichgewicht noch nicht eingestellt. Das feste Enol lagert sich allmählich in das Keton um; nach 4 Wochen enthielt ein Enolpräparat nur noch 18% Enol; die Umlagerung wird durch das Licht nicht beschleunigt, auch nicht durch



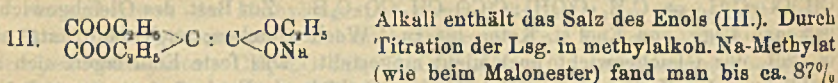
das der Quecksilberlampe. Das Keton wird gleichfalls durch Licht nicht verändert. — *Formylphenylessigester* (V.). WISLIGENUS (S. 253) fand, daß der feste  $\gamma$ -Ester die Aldoenolform, der flüssige  $\alpha$ -Ester die Oxymethylenform darstellt, während die Ketoform in verd. alkoh. Lösung vorhanden sein soll;  $\beta$ -Ester ist ein Gemenge von  $\gamma$ - und  $\alpha$ -Ester. Diese Ergebnisse werden im großen und ganzen durch die Titration bestätigt. Der aus der alkal. Lösung abgeschiedene  $\gamma$ -Ester (F. 80—108°) erwies sich als reines Enol; ebenso der aus dem  $\alpha$ -Ester auskristallisierte  $\beta$ -Ester. Die alkal. Lsgg. dürften  $\gamma$ -Ester enthalten (WISLIGENUS:  $\alpha$ -Ester). Der  $\alpha$ -Ester läßt sich titrieren; er ist jedenfalls zu einem großen Prozentsatz vorhanden in dem durch Schmelzen von  $\gamma$ - oder  $\beta$ -Ester erhaltenen Öl, das 76% titrierbares Enol enthält. Der Rest von 24% besteht aus dem Keton, dem echten Formylphenylessigester. Somit ist der von WISLIGENUS als einheitlicher  $\alpha$ -Ester angesprochene Körper, der Schmelzfluß, gerade wie der Schmelzfluß anderer desmotroper Verbb., ein allelotropes Gemenge von Enol (Enolen) und Keton. Auch in Lsg. bildet sich ein Gleichgewichtszustand zwischen Enol (vermutlich beiden Formen) und Keton; ebenso wie bei den anderen Desmotropen ist in Bzl. viel, in Methylalkohol wenig Enol vorhanden. In Lsg. sind beträchtliche Mengen des echten Formylphenylessigesters enthalten, der noch nicht isoliert wurde. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2843—64. 26/10. [14/8.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.)

JOST.

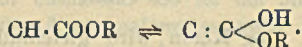
Kurt H. Meyer, *Desmotropie beim Malonester und Methantricarbonsäureester. (Über Keto-Enol-Tautomerie. VII.)* (Vgl. vorst. Ref.) Die Formel des Natriummalonesters ist bisher nicht sichergestellt. Vf. hat den Malonester mit Hilfe seiner Brommethode untersucht. Der freie Ester enthält sicher nicht mehr als 0,01%, vielleicht gar kein Enol. Löst man ihn dagegen in alkoh. Na-Äthylat und säuert an, so lassen sich sofort nach dem Ansäuern noch einige % Enol nachweisen, die jedoch sehr rasch verschwinden; nach 1 Min. ist kein Enol mehr festzustellen. Um entscheiden zu können, ob in dem Alkalisalz selbst nur wenig Enol vorhanden war, oder ob das in Freiheit gesetzte Enol sich sehr rasch ketisiert, ließ man die Lsg. des Esters in methylalkoh. Na-Methylat direkt in mit HCl angesäuerte, stark gekühlte, methylalkoh. Bromlsg. einfließen, so daß das Enol im Moment des Freiwerdens sofort bromiert werden konnte. Es ließen sich auf diese Weise bis zu 50% Enol nachweisen. Malonester ist also das Keton  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OOC}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$ ; Natriummalonester ist das Salz der Enolform  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OOC}\cdot\text{CH}\text{:C}(\text{OH})\text{OC}_2\text{H}_5$ , die im freien Zustande unbeständig ist und sich sehr rasch in das Keton verwandelt.



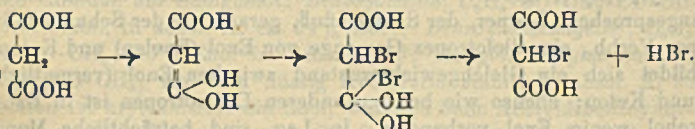
*Methantricarbonsäureester* (I, bezw. II.) ist im krystallinischen Zustande (F. 28°) reines Keton; der Schmelzfluß enthält 0,2% Enol. In alkoh. Lsg. gibt der Ester schwach rotbraune, allmählich etwas intensiver werdende  $\text{FeCl}_3$ -Rk., die durch wenig Br-Lsg. verschwindet, doch bald wiederkehrt. Die Lsg. des Esters in wss.



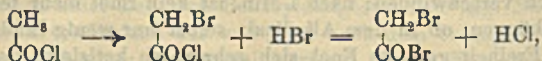
Enol; säuert man zuerst an und titriert dann, so lassen sich noch etwa 10, nach 1 Min. nur noch 0,74% Enol nachweisen. Methantricarbonsäureester verhält sich also genau wie Acetessigester; er ist, geschmolzen, ein allotropes Gemenge von 99,8% Keton  $\text{HC}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$  u. 0,2% Enol (II.). Damit ist bewiesen, daß auch die Estergruppe, ebenso wie die Ketogruppe, Desmotropie zeigen kann:



Nach des Vfs. Unterss. und denen von LAPWORTH verläuft die Bromierung von Aceton und Acetessigester in zwei Phasen: Der langsamen Umlagerung zum Enol u. der unmeßbar schnellen Addition von Brom an letzteres. Wenn die Rk. von Brom mit Malonsäure direkt als Bromierungsrk. verläuft, so muß sie in ihrer Geschwindigkeit von der Konzentration beider Teile, der S. und des Broms, abhängig sein. Besteht aber die Rk. aus der langsamen Umlagerung u. der schnellen Rk. mit Br, so muß die Geschwindigkeit von der Konzentration des Br unabhängig sein. Es hat sich gezeigt, daß letzteres der Fall ist; die Rk. ist abhängig nur von der Konzentration der Malonsäure. Demnach bildet sich bei dieser Rk. zunächst langsam das Enol, das dann im Augenblick der Entstehung sofort bromiert wird:



Durch Zusatz von starken SS. wird die Reaktionsgeschwindigkeit gesteigert; sie ist aber vollkommen unabhängig vom Licht. Wahrscheinlich verläuft auch bei manchen anderen Carbonsäuren die Halogenierung in der gleichen Weise. Allgemein ist der Vorgang aber nicht, da viele Rkk. durch das Licht beschleunigt werden, welches Umlagerungen nicht beeinflußt. — Mechanismus der *Hell-Volhardschens Rk.* Nach ASCHAN (S. 491) soll bei der Einw. von Halogen auf Säurehalogenide primär Enol gebildet werden. Der Beweis hierfür scheint nicht genügend stichhaltig. Die Verss. von ASCHAN lassen sich auch dadurch erklären, daß der bei der Substitution freiwerdende HBr sich sekundär mit dem Säurechlorid zu Bromid und HCl umsetzt:



ähnlich, wie sich Acetylchlorid sofort mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  umsetzt, oder wie man durch Umsetzung von Acetylchlorid mit KBr Acetylbromid und KCl erhält. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2864—69. 26/10. [14/8.]) JOST.

Siegmund Reich, Otto Wetter und Max Widmer, *Über das 2,4,6-Trinitrobenzylbromid und seine Derivate.* Das für die Darst. des 2,6-Dinitrobenzylbromids



von REICH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 804; C. 1912. I. 1372) beschriebene Verf. wird für die Gewinnung des 2,4,6-Trinitrobenzylbromids aus 2,4,6-Trinitrobenzol angewandt. Das Bromid läßt sich in sd. Bzl. mit aromatischen Aminen, den 3 Toluidinen, o- und p-Anisidin, m-Nitranilin und der Anthranilsäure kondensieren, reagiert aber weder mit o-, noch mit p-Nitranilin. Diese beiden Amine geben auch mit 2,4,6-Trinitrobenzaldehyd keine Rk., während die übrigen obengenannten Amine glatt die entsprechenden Benzalverbb. liefern. Bei der Einw. von alkoh. KOH gibt das 2,6-Dinitrobenzylbromid das 2,6,2',6'-Tetranitrostilben und das 2,4,6-Trinitrobenzylbromid das 2,4,6,2',4',6'-Hexanitrostilben.

2,4,6-Trinitrobenzylbromid,  $C_6H_2(NO_2)_3 \cdot CH_2Br$ . Beim Erhitzen von Trinitrotoluol mit Br im Rohr auf  $150^\circ$  neben Hexabrombenzol. Blättchen aus A., F.  $87^\circ$ , l. in A., Ä., Bzl., Lg., swl. in Chlf. u.  $CS_2$ . — 2,4,6-Trinitrobenzyljodid,  $C_6H_2(NO_2)_3 \cdot CH_2J$ . Aus dem Bromid und KJ in sd. A. Braune Krystalle aus A., F.  $86-87^\circ$ ; ll. in A., Bzl., Chlf., Eg., unl. in  $CS_2$  und Lg. — 2,4,6-Trinitrobenzylalkohol,  $C_6H_2(NO_2)_3 \cdot CH_2 \cdot OH$ . Beim Kochen des Bromids mit W. Braune Nadeln aus Bzl. + Lg., F.  $100^\circ$ ; zl. in W., ll. in A., Bzl., Ä., wl. in Chlf. und  $CS_2$ , unl. in Lg. — 2,6-Dinitrobenzylalkohol,  $C_6H_3(NO_2)_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ . Beim Kochen des 2,6-Dinitrobenzylbromids mit W. Schwach bräunliche Platten aus Ä., F.  $94^\circ$ . — 2,4,6-Trinitrobenzylanilin,  $C_6H_2(NO_2)_3 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$ . Braune Nadeln, F.  $151^\circ$ . — 2,4,6-Trinitrobenzyl-o-anisidin,  $C_6H_2(NO_2)_3 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . Rotgelbe Nadeln, F.  $183^\circ$ . — 2,4,6-Trinitrobenzyl-p-anisidin. Dunkelbraune Nadeln, F.  $143^\circ$ . — 2,4,6-Trinitrobenzyl- $\beta$ -naphthylamin,  $C_6H_2(NO_2)_3 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_{10}H_7$ . Braune Nadeln, F.  $150^\circ$ . — 2,4,6-Trinitrobenzyl-o-toluidin,  $C_6H_2(NO_2)_3 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . Orangefarbene Nadeln, F.  $140^\circ$ . — 2,4,6-Trinitrobenzyl-p-toluidin. Braune Nadeln, F.  $122^\circ$ . — 2,4,6-Trinitrobenzyl-m-nitranilin,  $C_6H_2(NO_2)_3 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . Rote Nadeln, F.  $153^\circ$ . — 2,4,6-Trinitrobenzyl-o-aminobenzoessäure,  $C_6H_2(NO_2)_3 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . Gelbe Nadeln, F.  $170^\circ$ . — 2,6,2',6'-Tetranitrostilben,  $C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CH : CH \cdot C_6H_2(NO_2)_2$ . Beim Hinzufügen von 10%ig. alkoh. KOH zu einer alkoh. Lsg. von 2,6-Dinitrobenzylbromid. Schwach gelbliche Nadeln aus Nitrobenzol, F.  $250^\circ$ ; sll. in Aceton, ll. in h. Nitrobenzol, wl. in Eg. und Bzl., spurenweise l. in Chlf. und  $CS_2$ , unl. in Lg., A. und Ä. Addiert kein Brom. Gibt bei der Reduktion mittels einer mit HCl gesättigten Lsg. von  $SnCl_2$  in Eg. ein bei  $164-166^\circ$  schm. Tetraaminostilben, welches sich jedoch nicht in ganz reinem Zustande isolieren läßt. — 2,4,6,2',4',6'-Hexanitrostilben,  $C_6H_2(NO_2)_3 \cdot CH : CH \cdot C_6H_2(NO_2)_3$ . Aus dem 2,4,6-Trinitrobenzylbromid in h. A. mittels alkoh. KOH. Gelbe Nadeln aus Nitrobenzol, F.  $211^\circ$  (Zers.); sll. in Aceton, in der Wärme ll. in Nitrobenzol, weniger l. in Eg. und Bzl., swl. in Chlf. und  $CS_2$ , unl. in A., Ä. und Lg. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3055-61. 26/10. [7/10.] Genf. Anorgan. u. organ. Lab. d. Univ.) SCHMIDT.

Paul Rabe und Ernest Pollock, Über das vermeintliche Auftreten von Isomerie bei 3-Methylcyclohexen-(2)-on-(I). Im Gegensatz zu früheren Auffassungen (vgl. KNOEVENAGEL, LIEBIGS Ann. 297. 142; RABE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2482; C. 97. II. 696; 1907. II. 332) haben Vf. in vorliegender Arbeit festgestellt, daß

$$\begin{array}{l} CO-CH=C \cdot CH_3 \\ | \\ CH_2-CH_2-CH_2 \end{array} \quad \text{es nur ein 3-Methylcyclohexen-(2)-on-(I), } C_7H_{10}O \text{ (nebenstehend), gibt. Die in W. wl. Präparate des Ketons enthielten einen oder mehrere in W. swl., durch Elementaranalyse noch nicht erkennbare Körper, wodurch die Existenz zweier isomerer Methylcyclohexenone vorgetäuscht wurde.}$$

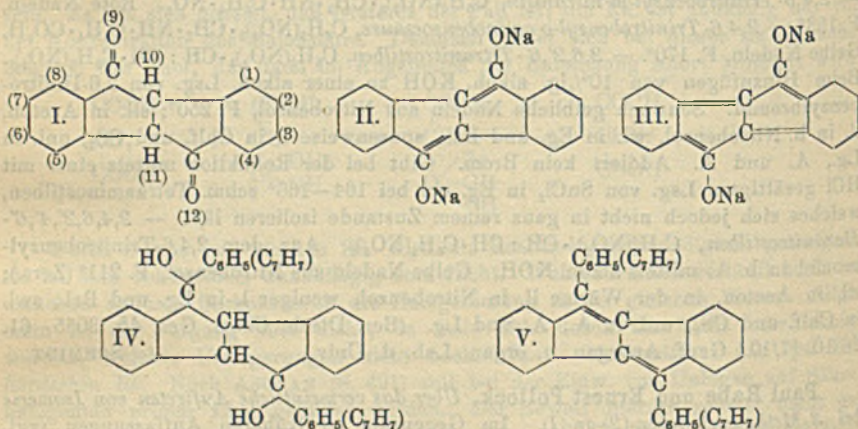
Zur weiteren Charakterisierung des Methylcyclohexenons wird aus der Dissertation Charles Roy (Jena 1910) folgendes mitgeteilt: B. aus Methylcyclohexanolondicarbonsäureester beim Kochen mit 20%ig. KOH; F. ca.  $-21^\circ$ ;  $n_D^{20} = 1,49475$ ;  $n_H^{20} = 1,49005$ ;  $n_{H\beta}^{20} = 1,50522$ ;  $n_{H\gamma}^{20} = 1,51465$ ; Viscosität:  $\eta^{20} 0,01763$ ;



DE.: D. 24,32; elektrisches Leitvermögen der reinen Substanz:  $K_{20} 2,321 \times 10^{-7}$ ; molekulare Verbrennungswärme (nach H. LANGBEIN) bei konstantem Volumen 942,9 Cal., bei konstantem Druck 944,0 Cal. Die Oxydation mit wss.  $\text{FeCl}_3$ , das vielleicht sich auch sonst zur Oxydation gewisser hydroaromat. Verb. zu aromat. eignet, führt zum *m*-Kresol, die Reduktion nach PAAL-SKITA zum 1,3-Methylcyclohexanon. Die früheren (l. c.) Bemerkungen über das Na-Salz des Methylcyclohexenons sind einstweilen aus der Literatur zu streichen. Denn bei der Wiederholung des Vers. gab das Salz, entstanden durch Einw. von metallischem Na auf Methylcyclohexenon, bei seiner Zers. nicht das ursprüngliche Keton, sondern ein viel höher sd. Öl. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2924—27. 26/10. [1/10.] Jena. Chem. Inst. der Univ.)

RUSCH.

K. Brand, *Über gefärbte Kohlenwasserstoffe der Diphensuccindenderreihe. I.* Das Diphensuccindandion-(9,12) (Diphensuccindon von ROSER, I.) löst sich in NaOH, wie ROSER fand, mit roter Farbe, nach den Beobachtungen des Vf. mit oranger Farbe. Dem hierbei entstehenden Na-Salz kommt, vorausgesetzt, daß beide Carbonylgruppen bei der Salzbildung beteiligt sind, eine der beiden Formeln II. oder III. zu, von denen die erste den Vorzug verdient. Gefärbte KW-stoffe, die eine diesem Na-Salz analoge Struktur besitzen, werden erhalten, wenn man das Diphensuccindandion mit Phenyl-, bezw. *p*-Tolylmagnesiumbromid umsetzt und die erhaltenen 1,4-ditertiären Glykole, das 9,12-Diphenyl-, bezw. 9,12-Ditolyldiphensuccindandiol-(9,12) (IV.), mit verd. Mineralsäuren, Ameisensäure etc. behandelt. Die so gewonnenen KW-stoffe, 9,12-Diphenyl-, bezw. 9,12-Ditolyldiphensuccindandien-(9,11) (V.) sind braun gefärbt.



9,12-Diphenyldiphensuccindandiol-(9,12) (IV.). Beim Eintragen einer Bzl.-Lsg. von Diphensuccindandion-(9,12) in eine äth. Lsg. von Phenylmagnesiumbromid. Nadeln aus säurefreiem Essigester, F. 232—234° unter Braunfärbung, wl. in A., leichter l. in Bzl. und Chlf. — 9,12-Diphenyldiphensuccindandien-(9,11) (V.). Beim Kochen einer Lsg. des Diols in Eg. mit Ameisensäure. Braune, glänzende Krystalle aus h. Essigester, Bzl. oder Chlf.; scheidet sich aus Bzl. bisweilen in zerben fast schwarzen Krystallen aus; F. 259—260°; gibt bei der Oxydation mit  $\text{KMnO}_4$  oder Chromsäure *o*-Benzoylbenzoesäure. — 9,12-*p,p'*-Ditolyldiphensuccindandiol-(9,12) (IV.). Aus Diphensuccindandion in Bzl. mittels *p*-Tolylmagnesiumbromid. Krystalle aus säurefreiem Essigester, F. 248—250° unter Braunfärbung. — 9,12-*p,p'*-Ditolyldiphensuccindandien-(9,11). Beim Kochen des Diols mit Eg. und Ameisensäure.



Dunkelbraune, glänzende Krystalle aus Essigester, fast schwarze, metallisch glänzende Krystalle aus Bzl., F. 271—272°, wl. in Eg. und A., leichter l. in Bzl. und Chlf. Die Lsgg. sind braun gefärbt. Gibt mit rauchender  $H_2SO_4$  eine Sulfosäure, deren wss. Lsg. Wolle braun anfärbt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3071—77. 26/10. [10/10.] Gießen. Phys.-chem. Lab. d. Univ.) SCHMIDT.

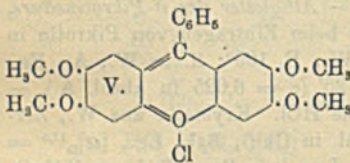
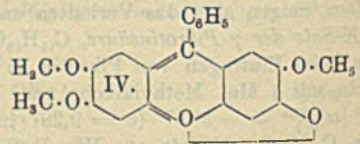
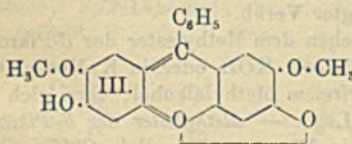
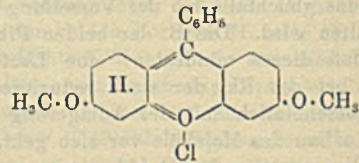
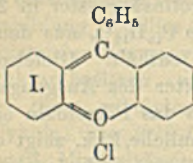
Paul Horrmann und Karl Seydel, *Zur Kenntnis des Pikrotins*. (Vgl. HORMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1904; C. 1910. II. 321; SIELISCH, S. 1283.) Bei der Einw. von methylalkoh. KOH oder von K-Methylatlg. auf Pikrotin entstehen das K-Salz der  $\gamma$ -Pikrotinsäure in 45% Ausbeute und der Methylester der  $\delta$ -Pikrotinsäure in 55% Ausbeute. Äthylalkoh. KOH oder K-Äthylatlg. liefert neben dem K-Salz der  $\gamma$ -Säure den Äthylester der  $\delta$ -Säure. Die  $\gamma$ - u.  $\delta$ -Pikrotinsäure haben die gleiche Zus.  $C_{15}H_{20}O_8$ , unterscheiden sich aber in chemischer und physikalischer Beziehung wesentlich voneinander. Neben dem K-Salz und den Estern entsteht bei den obigen Rkk. noch in geringer Menge das Pikrotinlacton,  $C_{15}H_{18}O_7$ , das gleichfalls bei der Verseifung der  $\delta$ -Pikrotinsäureester in 20% Ausbeute erhalten wird. Die B. der beiden Pikrotinsäuren  $C_{15}H_{18}O_7$ , aus dem Pikrotin beweist, daß dieses mindestens eine Lactonbindung enthält. Gleichzeitig verschwindet bei der Rk. der stark reduzierende Charakter des Ausgangsmaterials, so daß wahrscheinlich mit der Anlagerung von W. an das Pikrotoxin eine Änderung im Aufbau des Moleküls vor sich geht. Ganz ähnliche Rkk. zeigt das Pikrotoxinin. Die entstehenden Prodd. besitzen gleichfalls keine reduzierenden Eigenschaften, zeigen aber das Verhalten ungesättigter Verb.

K-Salz der  $\gamma$ -Pikrotinsäure,  $C_{15}H_{18}OK$ . Neben dem Methylester der  $\delta$ -Pikrotinsäure beim Eintragen von Pikrotin in methylalkoh. KOH oder in K-Methylatlg. Nadeln mit 1 Mol. Methylalkohol aus wasserfreiem Methylalkohol; zers. sich bei 260°,  $[\alpha]_D^{17.5} = -3^\circ 57'$  ( $c = 9,287$  in wss. Lsg.). — Methylester der  $\delta$ -Pikrotinsäure,  $C_{15}H_{20}O_8$ , Nadeln aus W., F. 239°; ll. in W., A., wl. in Bzl., Chlf., unl. in Lg.,  $[\alpha]_D^{17.5} = +77^\circ 11'$  ( $c = 5,960$  in absol. A.). — Äthylester der  $\delta$ -Pikrotinsäure,  $C_{17}H_{24}O_8$ . Neben dem K-Salz der  $\gamma$ -Pikrotinsäure beim Eintragen von Pikrotin in K-Äthylatlg. oder in alkoh. KOH. Nadeln aus W., F. 199°; ll. in W., A., Eg., l. in A., wl. in Bzl., Chlf., Lg.,  $[\alpha]_D^{17.5} = +74^\circ 25'$  ( $c = 6,025$  in absol. A.). —  $\gamma$ -Pikrotinsäure,  $C_{15}H_{20}O_8$ . Aus dem K-Salz mittels HCl. Krystalle aus W., Zersetzungspunkt 204—205°; l. in A., Essigsäure, unl. in Chlf., Bzl., Lg.,  $[\alpha]_D^{17.5} = +4^\circ 23'$  ( $c = 2,096$  in absol. A.). Addiert in wss. Lsg. kein Br. Wird von  $KMnO_4$  in schwach alkal. Lsg. in der Kälte langsam, beim Erwärmen sofort angegriffen. Reduziert weder FEHLINGSche Lsg., noch ammoniakal. Silberlsg. —  $\delta$ -Pikrotinsäure,  $C_{15}H_{18}O_8$ . Neben Pikrotinlacton beim Verseifen des Methylesters oder des Äthylesters in sd. wss. Lsg. mittels wss. KOH. Krystalle aus Essigester; Zersetzungspunkt 258°; sl. in W., A., Eg., unl. in Chlf., Bzl., Lg.,  $[\alpha]_D^{17.5} = +71^\circ 58'$  ( $c = 4,099$  in absol. A.). Ist beständig gegen  $KMnO_4$  in schwach alkal. Lsg., auch in der Wärme. Reduziert weder FEHLINGSche Lsg., noch ammoniakal. Ag-Lsg. Gibt mit Methylalkohol u. HCl den Methylester. — Pikrotinlacton,  $C_{15}H_{18}O_7$ . Krystalle aus A.; Zersetzungspunkt 338°; wl.; ist gegen FEHLINGSche Lsg. in der Wärme, gegen alkal. Permanganatlg. in der Kälte beständig. Neutralisiert 1 Mol. Alkali. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3080—86. 26/10. [11/10.] Kiel. Chem. Inst. der Univ.) SCHMIDT.

F. Kehrman und M. Günther, *Über Äther des Oxyhydrochinonbenzeins*. Wie frühere Unters. bewiesen haben, wird die Fähigkeit des Phenylxanthydrols zur B. von Oxoniumsalzen (I.) durch gewisse Substituenten in günstigem Sinne beeinflusst. In dieser Weise wirken Methyl u. Methoxyl in p-Stellung zum Fundamentalkohlenstoff in den Phenylresten. Die Wrkg. dieser Gruppen wird noch



wesentlich verstärkt durch den Eintritt einer Carbmethoxygruppe in den Phenylrest in o-Stellung zum Fundamentalkohlenstoff (vgl. GOMBERG, CONE, LIEBIGS Ann. 370. 142; C. 1910. I. 442; KEHRMANN, KNOP, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3505; C. 1912. I. 145; KEHRMANN, DENGLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 870; C. 1909. I. 1332; KEHRMANN, LIEBIGS Ann. 372. 328; C. 1910. I. 1926). — Das Chlorid von der Formel II. löst sich in W. in Ggw. von ganz wenig HCl klar auf, hat aber doch die Tendenz, beim Krystallisieren ein Molekül davon additionally aufzunehmen. — Die bisherigen Beobachtungen könnten zu dem Schlusse führen, daß die Ggw. einer esterifizierten Carboxylgruppe im Phenyl in o-Stellung zum Fundamentalkohlenstoff für die Existenz der normalen Haloidsalze wesentlich sei. Dies ist jedoch nicht der Fall. Die Vf. haben den *Di-, Tri- u. Tetramethyläther des Oxyhydrochinonbenzeins* dargestellt. Letzterer besitzt stark basische Eigenschaften. Sein Chlorid ist wie das vollkommen methylierte Fluorescein in W. ohne Hydrolyse löslich. Die Lsgg. schmecken bitter und bleiben auf Zusatz von Na-Acetat und  $\text{NaHCO}_3$  klar und bitter schmeckend.



*Phenyltrioxyfluoron, Benzein des Oxyhydrochinons*,  $\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{O}_6$  (LIEBERMANN, LINDENBAUM, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 1171; C. 1904. I. 1161). Wird erhalten, wenn man Benzotrichlorid und Oxyhydrochinon erst 24 Stdn. sich selbst überläßt, dann 18 Stdn. auf  $60-70^\circ$  und schließlich 1 Stde. lang auf  $100^\circ$  erhitzt. —

*Dimethyläther des Phenyltrioxyfluorons* (III.). Aus den Mutterlaugen des rohen Trimethyläthers (s. u.) durch Ansäuern mit Essigsäure. Dunkelrote, metallischblauschimmernde Krystalle aus Methylalkohol, schmilzt bei  $287-288^\circ$  etwas unscharf; unl. in W., ll. in A., Essigsäure und h. verd. NaOH. Die verd. alkal. Lsg. ist eosinartig und stark gelbgrün fluoreszierend. Bei Zugabe von konz. NaOH fällt das Na-Salz als zinnoberroter, flockiger Nd.; beim Erhitzen zum Sieden verwandelt sich der Nd. in flimmernde violette-schimmernde Blättchen. Die goldgelbe, grün-fluoreszierende Eg.-Lsg. enthält ein Acetat, das durch W. hydrolysiert wird. Konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  löst grünlichgelb mit grüner Fluoreszenz. — *Hydrochlorid*. Orangefarbene Blättchen. — *Trimethyläther des Phenylfluorons* (IV.). Neben dem Dimethyläther beim Erhitzen des Benzeins mit verd. NaOH und  $\text{CH}_3\text{J}$ . Goldglänzende Schuppen aus Methylalkohol + Bzl., F.  $277^\circ$ , unl. in W. u. Lauge, l. in organischen Lösungsmitteln mit goldgelber Farbe und gelbgrüner Fluoreszenz. Die basischen Eigenschaften sind etwas stärker entwickelt wie bei dem Diäther; die essigsäure Lsg. wird durch W. nicht gefällt. — *2,3,6,7-Tetramethoxy-9-phenylanthoniumsalze* (V.). Das Chlorid entsteht, wenn man eine  $150^\circ$  h. Lsg. des Trimethyläthers in Nitrobenzol mit Dimethylsulfat behandelt und das Reaktionsprod. mit NaCl umsetzt. —



*Chlorid*,  $C_{23}H_{31}O_5Cl$ . Ziegelrote, blättrige, glänzende Krystalle, aus Methylalkohol durch Ä. gefällt; ll. in W. mit orangeroter Farbe; schmeckt intensiv bitter. Wird durch W. nicht hydrolysiert. Wird in wss. Lsg. durch  $NaHCO_3$ ,  $Na_2CO_3$  u.  $NaOH$  unter B. des Carbinols zers. Beim Einleiten von  $CO_2$  in die äth. oder methylalkoh. Lsg. des Carbinols färbt sich diese gelb und fluoresciert unter B. des Carbonats. Bei längerem Erhitzen auf  $100^\circ$  zerfällt das Chlorid in  $CH_3Cl$  u. den Trimethyläther. — *PtCl<sub>4</sub>-Salz*,  $(C_{23}H_{31}O_5Cl)_2PtCl_4$ . Ziegelrote Krystalle, etwas l. in k. W. — *Bichromat*,  $(C_{23}H_{31}O_5)_2Cr_2O_7$ . Ziegelrote Krystalle. — *Carbinol*. Aus dem Chlorid durch verd.  $NaOH$ . Krystalle aus Methylalkohol, F.  $171-172^\circ$ . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2884—91. 26/10. [30/8.] Lausanne. Organ. Lab. d. Univ.) SCHMIDT.

Paul Rabe, *Über einen eigenartigen Zusammenhang zwischen Stärke und Wirkung von Säuren. II.* (In Gemeinschaft mit Eberhard Felle.) (I. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 3308; 45. 1447; C. 1911. I. 235; 1912. I. 2030. In einer Anmerkung erwidert Vf. auf die Polemik von BIDDLE, vgl. S. 1657.) Vf. teilen in vorliegender Arbeit die Resultate der Fortsetzung ihrer früheren Verss., die auch auf andere Verbb. ausgedehnt wurden, mit. Was ihre Erklärung anlangt, verweisen sie auf die erste Mitteilung. — Es ergab sich, daß auch bei anderen Chinaalkaloiden ebenso wie beim Cinchonin, beim Erhitzen mit 5 Mol. S. im Rohr auf ca.  $98^\circ$  die Umlagerung in ein Toxin wohl in essigsaurer, aber nicht in salzsaurer Lsg. erfolgt. Es ist danach hierbei der Unterschied im stereochemischen Bau oder die Substitution im Chinolinkern, endlich die Hydrierungsstufe in der Seitenkette der Chinuclidinhälfte ohne Bedeutung. — Die annähernde Menge des gebildeten Toxins betrug nach dem Erhitzen mit Essigsäure in %, beim *Cinchonin* 57,6, *Cinchonidin* 61,9, *Hydrocinchonin* 65,8, *Chinin* 51,2, *Chinidin* 34,5, *Hydrochinin* 30,9. Die nämliche Isomerisierung erfolgt, wenn auch äußerst langsam, beim Erhitzen in verd. A. und noch weit langsamer in Bzl.

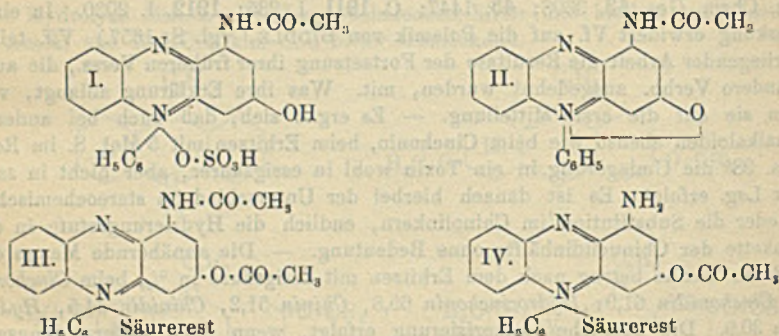
Beim *Narkotin* laufen 3 Rkk. nebeneinander: die Racemisierung zum *Gnoskopin* (*i-Narkotin*), der hydrolytische Umbau in das *Nornarcein* und der hydrolytische Zerfall in *Kotarnin* und *Mekonin* (vgl. RABE, MC MILLAN, LIEBIGS Ann. 377. 245; C. 1911. I. 564). In essigsaurer oder verd. alkoh. Lsg. treten alle drei angegebenen Rkk. ein, vollziehen sich aber in schwefelsaurer Lsg. nicht oder nur äußerst langsam. Für den Vorgang der Racemisierung ist daher nicht nur die Temp., sondern auch die Natur des Lösungsmittels oder der zur Salzbildung verwandten S. von Einfluß. — 12,39 g Narkotin lieferten mit 3-n. Essigsäure bei  $98^\circ$  (30 Stdn.) 8,1 g Narkotin, 0,53 g Gnoskopin, 0,54 g Nornarcein, 0,20 g Mekonin u. auch Kotarnin. — Festes Nornarcein gibt mit wenig frisch bereitetem Cl-Wasser und etwas  $NH_3$  sofort eine kirschrote Färbung, die nach einiger Zeit in Gelb übergeht. Bei gleicher Behandlung geben Narkotin, Mekonin, Gnoskopin und Kotarnin keine oder nur eine schwach gelbliche Färbung.

Verss. mit *Cholin*, bei denen einerseits das Hydrochlorid mit W. und n.  $HCl$ , andererseits die freie Base mit W. und n. Essigsäure auf ca.  $98^\circ$  erhitzt wurden, ergaben, daß 70, bzw. 66% Cholin zurückgewonnen wurden; Trimethylamin, das als Spaltprod. zu erwarten war, war nicht aufzufinden. Ein Teil des Cholins muß in noch unbekannter Weise verändert sein. Bei der *Ölsäure*, die sich in Berührung mit salpetriger S. in die feste Elaidinsäure umlagert, trat beim Erhitzen mit Eg. keine Umlagerung ein. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2927—32. 26/10. [4/10.] Jena. Chem. Inst. der Univ.) BUSCH.

F. Kehrmann und A. Masslenikow, *Über die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf 1-Aminoaposafranon.* (Vgl. KEHRMANN, KRAMER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 3074; C. 1900. II. 1246.) Das Sulfat des 1-Aminoaposafranons wird beim



Erwärmen mit Acetanhydrid ausschließlich in der Aminogruppe acetyliert u. gibt ein Salz von der Formel I., das mit Alkalien das *1-Acetaminoaposafranon* (II.) liefert. Erwärmt man das Sulfat des Aminoaposafranons mit Acetanhydrid und Na-Acetat oder freies Acetaminoaposafranon allein mit Acetanhydrid, so entsteht das orangefarbene Salz des Diacetylderivats von der Formel III., dessen freie Base violett ist und durch verd. Alkalien bei gewöhnlicher Temp. zu Acetaminoaposafranon verseift wird. Läßt man drittens auf das Sulfat oder auf die freie Base des Aminoaposafranons bei gewöhnlicher Temp. nur kurze Zeit Acetanhydrid und Na-Acetat einwirken, so erhält man die Lsg. eines Salzes des 1-Amino-3-acetoxyphe-  
nazoniums (IV.), das durch verd. Alkalien bei gewöhnlicher Temp. unter Abspaltung des Acetyls in Aminoaposafranon zurückverwandelt wird. Das Verhalten des 1-Aminoaposafranons gegen Acetanhydrid steht mit der Auffassung der Aposafrazone als Phenolbetaine in völliger Übereinstimmung.



*1-Acetaminoaposafranon* (II.). Aus Aminoaposafranonsulfat und Acetanhydrid auf dem Wasserbade. Glänzend grünschwarze Krystalle mit blauem Reflex aus A., swl. in k. W., etwas mehr l. in A. mit blaugrüner Farbe. Die gelblichgrüne Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  wird beim Verdünnen mit Eis rot und nach dem Neutralisieren blaugrün. Löst sich in verd. Essigsäure mit ponceauroter Farbe. — *Salze des 3-Acetoxy-1-amino-10-phenylphenazoniums* (IV.). Das Chlorid entsteht, wenn man Aminoaposafranonsulfat mit Na-Acetat u. Acetanhydrid schüttelt, bis eine fuchsinrote Lsg. entstanden ist, u. die mit W. versetzte Lsg. mit NaCl sättigt. — *Chlorid*. Dunkelbraunviolett Pulver; ll. in A. und W. mit violetter Farbe. Ä. nimmt aus der wss. Lsg. nichts auf; nach Zusatz von  $NaHCO_3$  färbt sich der Ä. hellrot. Beim Erwärmen der wss., mit  $NaHCO_3$  versetzten Lsg. oder beim Hinzufügen von  $NH_3$  zu der k. wss. Lsg. entsteht Aminoaposafranon. — *Chloroplatinat*,  $(C_{20}H_{16}N_3O_2Cl)_2 + PtCl_4$ . Dunkelviolettbraune Krystalle, unl. in W. — *Salze des 1-Acetamino-3-acetoxy-10-phenylphenazoniums* (III.). Man erwärmt Acetaminoaposafranon mit Na-Acetat u. Acetanhydrid auf dem Wasserbade, bis alles mit orangefarbener Farbe in Lsg. gegangen ist u. fällt nach dem Verdünnen mit W. das Chlorid mittels NaCl. — *Chlorid*. Ziegelrotes Krystallpulver; zwl. in k. W., l. in sd. W. mit dunkelorange-roter Farbe. Ä. bleibt beim Schütteln mit der wss. Lsg. ungefärbt. Nach Zusatz von  $NaHCO_3$  geht die Base mit violetter Farbe in den Ä. Schüttelt man dann einige Zeit, so wird der Ä. entfärbt und das entstandene Acetaminoaposafranon färbt das W. blaugrün. Die gelblichgrüne Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  wird durch Eis-zusatz ziegelrot. — *Chloroplatinat*,  $(C_{22}H_{18}O_3N_3Cl)_2 + PtCl_4$ . Ziegelrotes Krystall-pulver, unl. in W. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2891—95. 26/10. [30/8.] Lausanne. Schmidt.



## Physiologische Chemie.

**M. Raffo und G. Pandini**, *Koloquintensamen und ihr lipolytisches Vermögen*. Nach einer Zusammenstellung der Literatur über Lipase in Pflanzensamen schildern Vff. ihre eigenen Verss. Das alkoh.-glycerinige Extrakt der Koloquintensamen hat überhaupt kein lipolytisches Vermögen. Dagegen geben die gepulverten Samen alle Lipaserkk. Zur Feststellung der fettsplattenden Kraft wurden je 6 g der gepulverten Samen mit je 10 g Rizinus-, Oliven-, Mandel-, Sesam-, Baumwollsaat- oder Nußöl von vorher bestimmtem Säuregrade in 100 cem-Kolben mit möglichst wenig W. zu einer Emulsion geschüttelt und bei 35—40° stehen gelassen. Korrespondierende Verss. wurden unter Zusatz von wechselnden Mengen  $\frac{1}{10}$ -n.  $H_2SO_4$  und  $\frac{1}{10}$ -n. Sodalsg. angesetzt. Von Zeit zu Zeit wurde der Säuregrad bestimmt. Aus den beigegebenen Tabellen, betreffs derer auf das Original verwiesen wird, ergibt sich, daß die Lipase der Koloquintensamen am stärksten wirksam ist in Ggw. von Alkali. (Giorn. Farm. Chim. 61. 433—39. Oktober. Bologna. Chem. pharm. Inst. d. Univ.) GRIMME.

**Rudolf Höber**, *Über die Verteilung des Blutzuckers auf Körperchen und Plasma*. (Nach Verss. von cand. med. Felix Sperling.) Die von RONA (Biochem. Ztschr. 30. 99; 31. 215; C. 1911. I. 668. 1220) u. anderen gefundene äußerst wechselnde Verteilung des Blutzuckers auf Körperchen und Plasma muß auf eine wechselnde Durchlässigkeit der Körperchen für Zucker bezogen werden. In Ergänzung dieser Befunde wird die Verteilung des Blutzuckers bei einigen Formen der experimentellen *Glucosurie* studiert. In allen Fällen kann von parallelen Schwankungen des Plasmazuckers und des Blutkörperchenzuckers nicht die Rede sein. Die Blutkörperchen scheinen die Zufuhr und Ausfuhr des Zuckers von sich aus aktiv zu regeln. Bei der Adrenalinglykämie verschließen sie sich der Zuckerezufuhr in merklichem Grade, so daß die Zuckervermehrung fast allein das Plasma betrifft. Bei der alimentären Glykämie, sowie der Glykämie nach Pankreasexstirpation scheint das gleiche zuzutreffen. (Biochem. Ztschr. 45. 207—20. 30/9. [28/7.] Kiel. Physiol. Inst. d. Univ.) RIESSER.

**Philipp Eisenberg**, *Über die Formaldehydhämolyse*. Die Beeinflussung der Hämolyse durch Formaldehyd zeigt eine Reihe bemerkenswerter Eigentümlichkeiten. Während höhere Formaldehydkonzentrationen, über 5%, totale Aufslg. der roten Blutkörperchen bewirken, bleiben geringere Konzentrationen zunächst äußerlich wirkungslos, bis schließlich Fixierung, d. h. völlige Unempfindlichkeit gegen Hämolyse, eintritt. In dieser Zwischenzeit zeigen sich die Blutkörperchen osmotisch überempfindlich gegenüber dem Zusatz von dest. W. Dieser wirkt auf formalbehandelte Erythrocyten erheblich intensiver und schneller hämolytisch als auf die nicht vorbehandelten Körperchen. In diesem Stadium wirken auch isotonische NaCl-Lsgg. hämolytisch, und zwar um so stärker, je größer die Quantität der zugesetzten Lsg. ist. Erhöht man die Konzentration der Kochsalzlgg., so bleibt die Hämolyse aus. Wirkt in diesem Falle also konz. Salzlgg. dem Vorgang der Hämolyse, dem Austritt des Blutfarbstoffs, entgegen, so erhöht andererseits die Ggw. derselben hypertonischen Salzlgg. die Empfindlichkeit der Erythrocyten gegenüber Formaldehyd. Blutkörperchen, die in 8—12%ig. NaCl-Lsg. mit 2—4%ig. Formaldehyd behandelt wurden, sind gegen verd. Salzlgg. hinterher noch viel empfindlicher, als wenn der Formaldehyd bei isotonischer NaCl-Konzentration eingewirkt hätte. Man muß also bei der Salzwrgk. unterscheiden zwischen der Wrkg. auf die Empfindlichkeit gegen die Beeinflussung durch Formaldehyd und der Wrkg.



auf den Vorgang der Hämolyse selbst. Erstere wird durch konz. Salzlg. erhöht, letztere verhindert.

Vf. nimmt an, daß geringe Konzentrationen von Formaldehyd die Blutkörperchen in einen erhöhten Zustand der Quellbarkeit versetzen. In diesem Zustande ist die sonst isotonische NaCl-Lsg. hypotonisch, während höhere Konzentration des Salzes den Austritt des Farbstoffs verhindert. Eine besondere Erklärung erfordert die Erscheinung, daß eine Aufschwemmung von Blutkörperchen in isotonischer Kochsalzlg. + Formaldehyd an und für sich intakt bleibt, auf Zusatz von mehr isotonischer Salzlg. aber hämolysiert wird. Es hat den Anschein, als würde durch die Verdünnung die hemmende Wrkg. einer unbekanntenen Substanz aufgehoben. Es wird gezeigt, daß überschüssiger freier Aldehyd selbst hemmend wirken kann. Die Frage nach der Natur der hemmenden Substanz bedarf weiterer Klärung. — Die Kombination von Formaldehyd und anderen hämolytisch wirkenden Körpern zeigt zum Teil Summation, zum Teil einander aufhebende Wrkg. In mehreren Fällen ist die relative Konzentration der Bestandteile des Gemenges für die eine oder die andere Art der Wrkg. ausschlaggebend. Serum hemmt die Formaldehydhämolyse nicht. (Biochem. Ztschr. 45. 303—27. 30/9. [4/8.] Krakau. K. K. Hygien. Inst. d. Jag. Univ.)  
RIESSER.

Seweryn Cytronberg, *Über die Cholesterase der Blutkörperchen*. Cholesterinester werden vom Blut des Pferdes und Hundes gespalten. Die *Cholesterase* ist nur in den Blutkörperchen, nicht im Serum und Plasma enthalten. (Biochem. Ztschr. 45. 281—83. 30/9. [31/7.] Breslau. Chem. Lab. d. physiol. Inst.)  
RIESSER.

Heinrich Davidsohn, *Beitrag zum Studium der Magenlipase*. Die spaltende Fähigkeit des Magensaftes von Menschen und des wss. Extraktes von Pankreatin auf eine gesättigte wss. *Tributyrylsg.* wird, unter wechselnden Bedingungen, mit Hilfe der stalagmometrischen Methode bestimmt. Es ergibt sich, daß die Pankreaslipase dem hemmenden Einfluß des Natriumfluorids gegenüber viel empfindlicher ist, als die Magenlipase, und daß das Reaktionsoptimum der *Pankreaslipase* bei etwa  $1,0 \times 10^{-8}$  liegt, während das der Magenlipase sich bei etwa  $2,0 \times 10^{-6}$  befindet. Diese Unterschiede in den Eigenschaften der beiden Fermentlsgg. berechtigen zu der Annahme, daß eine besondere, von der Pankreaslipase verschiedene *Magenlipase* existiert. (Biochem. Ztschr. 45. 284—302. 30/9. [1/8.] Berlin. Biolog. Lab. d. Städt. Krankenhauses am Urban.)  
RIESSER.

Koshi Ohta, *Über Acetessigsäurebildung aus einigen Dicarbonsäuren mit 4 C-Atomen*. Im Anschluß an den Befund von J. WIRTH (Biochem. Ztschr. 33. 49; C. 1911. II. 382), daß *d*-Zuckersäure im Durchblutungsversuch an der überlebenden Leber *Acetessigsäure* zu bilden vermag, werden einige einfachere Dicarbonsäuren auf die gleiche Fähigkeit hin untersucht. *d*-Weinsäure, Traubensäure und Maleinsäure, in Mengen von 6,0 g dem *Durchblutungsblute* zugesetzt, erwiesen sich als kräftige Acetonbildner; die Verss. mit *Bernsteinsäure* führte zu keinem eindeutigen Resultat. Für den noch aufzuklärenden Mechanismus der beobachteten *Acetessigsäurebildung* ist vielleicht an eine intermediäre B. von Acetaldehyd zu denken; der Befund von aldehydartigen Substanzen neben Aceton, der mehrfach in den vorliegenden Verss. erhoben wurde, kann diese Annahme unterstützen. Die *acetessigsäure* bildende Eigenschaft der Weinsäure, läßt vermuten, daß sie als intermediäres Prod. beim *Abbau der d*-Zuckersäure zu *Acetessigsäure* zu betrachten ist. (Biochem. Ztschr. 45. 167—73. 30/9. [14/7.] Frankfurt a/M. Städt. Chem. physiol. Inst.)  
RIESSER.



**Ernst Pescheck**, *Über Einwirkung von Ammoniumsalzen und essigsauren Salzen auf den Stickstoffwechsel des Fleischfressers*. Die Verss. wurden an Hunden angestellt, die mit einem Grundfutter von bekannter Zus. und bekanntem Calorigehalt in Vorperioden auf positive resp. negative N-Bilanz oder auf N-Gleichgewicht gebracht waren. Der Zusatz von einigen Ammonsalzen und Acetaten führte zu folgenden Ergebnissen. Ammonlactat zeigt keinen Einfluß auf die N-Bilanz. Dagegen wirkt Ammonacetat im Sinne einer nicht unbeträchtlichen N-Retention. Dasselbe gilt vom Natriumacetat, das bei einem im N-Gleichgewicht befindlichen Tiere, in Mengen von 0,6 g dem Grundfutter zugesetzt, eine tägliche Retention von 0,22 g N bewirkte. Ein Gemisch von Na-, K-, Ca- und Mg-Acetat erwies sich als wirkungslos, Ca-Acetat allein wirkte direkt schädlich auf den N-Umsatz.

Die differente Wrkg. der Ammonsalze verschiedener S. zusammen mit der bemerkenswerten N-ersparenden Wrkg. des Natriumacetats, das dem Ammonacetat in dieser Hinsicht ganz gleichsteht, geben dem Vf. Anlaß, die Frage zur Diskussion zu stellen, ob die bekannten Ergebnisse von GRAFE (Ztschr. f. physiol. Ch. 77. 1; 78. 485; C. 1912. I. 1728; II. 530) sowie von ABDERHALDEN (S. 133) betreffend die N-Retention bei Fütterung mit Ammonsalzen als einziger N-Quelle, vielleicht auch mehr auf einer N-sparenden Wrkg. der Säurekomponente jener Salze, als auf eine Retention des Ammoniak-N beruhen. (Biochem. Ztschr. 45. 244—80. 30/9. [29/7.] Berlin. Zootechn. Inst. der Landw. Hochschule.)

RIESSER.

**Hans Langer**, *Über Heroinausscheidung und -gewöhnung*. Heroin (Diacetylmorphin) wird nach subcutaner Zufuhr von Hunden und Kaninchen zum größten Teil unverändert im Harn ausgeschieden. Die Dosis letalis beträgt bei beiden Tierarten 0,15 g pro kg Körpergewicht. In kleinen Dosen wirkt Heroin merklich narkotisch, in mittleren krampferregend. Der Tod wird durch die Krämpfe der Atemmuskulatur bedingt; verhindert man die Krämpfe durch Äthernarkose, so kann die Dosis letalis erheblich verstärkt werden. Hunde verlieren durch fortgesetzte Darreichung kleiner Dosen die Empfindlichkeit gegen die narkotische Wrkg. des Heroins durch Gewöhnung; die Empfindlichkeit gegen die krampferregende Wrkg. tritt jedoch nicht ein, so daß eine Gewöhnung nur an niedrige Gaben möglich ist. Hierbei verschwindet das Heroin völlig aus den Ausscheidungen. (Biochem. Ztschr. 45. 221—38. 30/9. [27/7.] Berlin. Pharmakolog. Inst. d. Univ.)

RIESSER.

**Hans Langer**, *Über Alkaloidausscheidung nach dem Magen unter dem Einfluß von in den Magen gebrachten Salzen*. Bringt man gleichzeitig mit einer subcutan beigebrachten mittleren toxischen Heroindosis einem Kaninchen Natriumbicarbonat- oder -chloridlg. in den Magen, so bleiben die sonst regelmäßig auftretenden Krämpfe aus. Dasselbe beobachtet man bei Kodeinvergiftung. Es handelt sich um eine Salzwrgk., die eine stärkere Flüssigkeitsabsonderung in den Magen bewirkt u. dadurch, wie am Morphin experimentell bewiesen wird, eine um das Doppelte vergrößerte Abscheidung des Alkaloids nach dem Magen herbeiführt. (Biochem. Ztschr. 45. 239—43. 30/9. [27/7.] Berlin. Pharmakolog. Inst. d. Univ.)

RIESSER.

## Gärungsschemie und Bakteriologie.

**Hans Euler und David Johansson**, *Über den Einfluß des Toluols auf die Zymasen und die Phosphatase*. Während freie Enzyme im allgemeinen durch Protoplasmagifte nicht in ihrer Wirksamkeit gehemmt werden, werden die Enzyme, solange sie an das Protoplasma gebunden sind, durch antiseptische Mittel außer Tätigkeit gesetzt. Die Enzyme der ersten Gruppe lassen sich aus der getrockneten



Hefe durch W. leicht extrahieren, die der zweiten Gruppe, im allgemeinen die Zymasen, gehen nur in sehr geringem Maße in die was. Lsg. über. Durch Zusatz von Protoplasmagiften zu gärenden Zuckerlsgg. wird infolge der Inaktivierung der Zymase die Geschwindigkeit der  $\text{CO}_2$ -Entw. gegen den Betrag des gebildeten organ. Phosphorsäureesters stark verschoben. Während bei Abwesenheit von Toluol überhaupt kein Phosphat durch Zucker gebunden wird, findet auf Zusatz von Toluol in  $6\frac{1}{2}$  Stdn. vollständige Bindung des anwesenden Phosphates statt. Wurden bei gewöhnlicher Temp. getrocknete Zellen mit angelegener Glucose in Ggw. und Abwesenheit von Toluol mit Phosphatlsgg. zusammengebracht, so trat im letzteren Fall nach anfänglichem Verschwinden wieder eine Vermehrung der freien Phosphorsäure auf, was wahrscheinlich auf Spaltung und Vergärung des gebildeten Phosphorsäureesters zurückzuführen ist. Die Verss. bilden einen neuen Beweis dafür, daß die Phosphate ein selbständiges, von den übrigen Gärungsenzymen abtrennbares Enzym ist. — Da eine Hefe, die Glykokoll vergärt, anorganisches Phosphat nicht zu verestern vermag, wird bei der alkoh. Gärung des Glykokolls kein Zwischenprod. gebildet, das dem bei Hexosengärung entstehenden entspricht. Die Vergärung von Glykokoll wird durch Zusätze von Toluol stark erniedrigt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 80. 175—81. 10/8. [1/7.] Biochem. Lab. der Hochschule Stockholm.)

FÖRSTER.

Hans Euler und Hermann Meyer, *Untersuchungen über die chemische Zusammensetzung und Bildung der Enzyme*. VI. Mitteilung. *Zur Kenntnis der Säurebildung bei einigen Mikroorganismen*. Es wurde untersucht, ob und durch welche Mittel die Zuckerspaltung durch *Bacterium coli*, die nach HARDEN (Journ. Chem. Soc. London 79. 625; C. 1901. I. 1061. 1210) nach der konstanten Formel:



vor sich geht, verändert werden kann. 2 ccm einer *Bacterium coli*-Kultur wurden in eine Nährlsg. gebracht, die 1 g Asparagin, 2 g Lactose, 0,5 g Kochsalz, u. 96,5 g W. enthielt. Die Fl. war im Anfang 0,016-n. alkal., und wurde dann 0,019-n. sauer. Gasbildung war so gut wie gar nicht aufgetreten; zweibasische SS. waren nicht gebildet. Infolge der Vorbehandlung wurden vom Bakterium SS. und  $\text{CO}_2$  in einem anderen Verhältnis als unter gewöhnlichen Bedingungen entwickelt.

Durch Vorbehandlungsverss. an *Mucor Mucedo*, die in einer Lsg. von der Zus.: 5 g NaCl, 2 g  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , 4 g Asparagin, 6 g Ammoniumlactat, 1000 g W. und verd. Natronlauge bis zur deutlich alkal. Rk., vorgenommen wurden, wurden die Resultate von TEICHERT (Milch-Ztg. 31. 801) bestätigt. Nach 145 Stdn. war die Lsg., in der *Mucor* gärte, 0,036-n. in bezug auf S. Bei Hinzufügung von 0,8 g Calciumcarbonat zur Lsg., um zu ermitteln, ob infolge Festlegung der S. durch  $\text{CaCO}_3$ , deren B. gesteigert werden kann, wurde festgestellt, daß 0,67 g  $\text{CaCO}_3$  durch organische SS. gebunden waren. — Die Angaben LINDNERS (Wechschr. f. Brauerei 28. 61; C. 1911. I. 832), daß der Soorpilz spezifisch Xylose angreife, Arabinose aber nicht, werden bestätigt. Eine B. fetter SS. findet bei der Vergärung der Arabinose oder Xylose durch Soorpilz nicht statt. In der Xyloselsg. trat ein Drehungsrückgang von über 100% ein. Es scheint also der Entw. der Kohlensäure eine Umwandlung in ein schwächer oder gar nicht opt.-aktiv. Molekül voranzugehen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 80. 241—52. 21/8. [12/7.] Biochem. Lab. der Hochschule Stockholm.)

FÖRSTER.

Hans Euler und David Johansson, *Versuche über die enzymatische Phosphatbindung*. (Vgl. EULER, KULLBERG, Ztschr. f. physiol. Ch. 74. 15; C. 1911. II. 1541.) Maltose und Natriumlactat werden ohne Vorbehandlung nicht oder in sehr ge-



ringem Grade zur Bindung von anorganischem Phosphat veranlaßt. Bei der Vergärung von Pepton mit lebender Hefe wird durch Ggw. von Phosphat keine Beschleunigung der Kohlensäureentw. hervorgerufen. Bei der Behandlung von Glucose mit schwachem Alkali entsteht intermediär eine Substanz, an welche anorganisches Phosphat mit Hilfe der Phosphatase gebunden wird. (Ztschr. f. physiol. Ch. 80. 205—11. 10/8. [7/7.] Biochem. Lab. d. Hochschule Stockholm.) FÖRSTER.

## Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

O. Allemann, *Die Bedeutung der Wasserstoffionen für die Milchgerinnung.* Der Einfluß der H-Ionenkonzentration auf die Labgerinnung der Milch wurde zunächst durch Zusatz äquivalenter Mengen von HCl einerseits, Essigsäure andererseits festzustellen gesucht. Es ergab sich, daß die Labgerinnung scheinbar nur vom Säuregrad und nicht von der H-Ionenkonzentration der angewandten S. abhing. Gleichzeitig wurde festgestellt, daß nach Zusatz äquivalenter Mengen der beiden SS. die Milch die gleiche, und zwar sehr geringe, H-Ionenkonzentration aufwies. Die Milch besitzt demnach, infolge ihres Gehaltes an Phosphaten, ein großes Vermögen, als Reaktionsregulator zu fungieren. Diese Regulierungsfähigkeit hat ihre Grenze bei dem Punkte, wo sämtliches sekundäres Phosphat in primäres umgewandelt ist, bei ca.  $2,0 \cdot 10^{-5}$ . Verss. mit anderen SS., sowie solche mit Gemischen von primärem und sekundärem Natriumphosphat von bestimmten Ionenkonzentrationen, ergaben ähnliche Resultate.

Schaltet man aber durch Anwendung des von MICHAELIS empfohlenen Natriumacetat-Essigsäuregemisches jene Regulationen aus, insbesondere bei Anwendung eines genügenden Säureüberschusses, so tritt die *Abhängigkeit der Labgerinnungszeit von der H-Ionenkonzentration* klar hervor. — Die optimale H-Ionenkonzentration für die Milchkoagulation ohne Lab liegt bei  $1,3 \times 10^{-5}$  u. entspricht der Konzentration, die eine spontan gerinnende Milch besitzt. Dieser Wert ist von dem *optimalen Koagulationspunkt des Caseins*, der bei  $2,0 \times 10^{-5}$  liegt, erheblich verschieden. Der Unterschied mag durch die Ggw. des Milchfettes oder durch einen Unterschied des natürlichen von dem ausgefallten und gereinigten Casein bedingt sein. (Biochem. Ztschr. 45. 346—58. 30/9. [4/8.] Liebenfeld-Bern. Schweizer. milchwirtschaftl. und bakteriol. Anstalt.) RLESSER.

A. Splittgerber, *Studien über die Trockensubstanz der Milch.* Veranlaßt durch die Ausführungen LÜHRIGS (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 23. 14; C. 1912. I. 950) hat Vf. durch Verss. das Verhalten der verschiedenen in der Milch vorkommenden Körper bei längerem Trocknen ermittelt. Er gelangt daraus zu dem Schlusse, daß der durch Trocknen bis zur Gewichtskonstanz erhaltene Trockenrückstand nicht mehr der Summe der in der Milch vorhandenen festen Einzelbestandteile entspricht, während der nach 1-stdg. Trocknen im SOXHLETSchen Trockenschranke nach dem Vf. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 22. 588; C. 1912. I. 377) erhaltene Trockenrückstand der Summe der festen Milchbestandteile am nächsten kommt. Im besonderen hat sich gezeigt, daß die Veränderungen, die bei mehr oder weniger langem Trocknen in der Milchtrockensubstanz vor sich gehen, fast ganz durch die Ggw. der Milchsäure bedingt werden; für sich allein abgedampft u. getrocknet, verflüchtigt sie sich schon nach kurzer Zeit (vgl. auch von DER HEIDE und SCHWENK, S. 287), in Verbindung mit Casein, Albumin, Milchzucker und in der Milch selbst bindet sie sich zum großen Teile ab und wird verhältnismäßig beständig (vgl. LONG, Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 1334; C. 1907. II. 1798, und LAXA, Milchwirtschaftl. Zentralblatt 1. 538



C. 1906. I. 249). Ein anderer Teil der Milchsäure zersetzt sich je nach dem Säuregrad der Milch u. der Trocknungsdauer mehr oder weniger; diese Gewichtsabnahme kommt indes bei normaler Milch und 1-stgd. Trocknen praktisch noch nicht in Frage. Von den anderen Milchbestandteilen wurde bei 1-stgd. Trocknen keiner merklich verändert; bei längerem Trocknen (2 Stdn. u. mehr) wurden außer Milchsäure mehr oder minder stark verändert: Casein, Mischungen von Milchzucker mit Phosphaten, sowie von Casein mit Milchzucker und Phosphaten; nicht oder nur unwesentlich wurden Milchfett und Citronensäure verändert. Durch das Verhalten der Milchsäure erklärt sich wohl die Tatsache, daß in saurer Milch die gewichtsanalytische Best. der Trockensubstanz gegenüber der Berechnung merklich niedrigere Werte gibt. (Ztschr. f. Unters. Nahrsgs.- u. Genußmittel 24. 493—507. 15/10. [10/9.] Frankfurt a. M. Chem.-hyg. Abt. [Abt.-Vorst.: J. TILLMANS] d. Städt. Hyg. Inst. [Direktor: M. NEISSER.] RÜHE.

W. Bremer, W. Greifenhagen und K. Sauerwein, *Beitrag zur Kenntnis der Zusammensetzung der Milch und des zugehörigen Serums*. Die untersuchten Sera sind ausschließlich durch freiwillige Säuerung gewonnen. Es sollte das von BREMER und SPONNAGEL (Milch-Ztg. 39. 73; C. 1910. I. 1160) gesammelte Material über den Aschengehalt der Spontansera vermehrt und festgestellt werden, wie sich das Spontanserum der Vollmilch zu dem der aus dieser hergestellten Magermilch verhält (vgl. auch BURR, BERBERICH und LAUTERWALD, Milchwirtschaftl. Zentralblatt 4. 145; C. 1908. II. 263, u. SPRINKMEYER u. DIEDRICH, Ztschr. f. Unters. Nahrsgs.- u. Genußmittel 17. 505; C. 1909. II. 69). Bei 16 Vollmilchproben betrug der Gehalt (%) an Asche im Mittel in der Milch: 0,7193 (0,6714—0,8146), im Serum: 0,7806 (0,7227—0,9191). Die Trockensubstanz dieser Milche betrug im Mittel (%): 12,00 (11,09—13,31), der Sera: 6,52 (6,07—6,96). Es empfiehlt sich, bei der Beurteilung von Milch nicht nur die D. ihres Serums, sondern auch die übrigen Werte dieses heranzuziehen. Durch Entrahmung wird die Zus. des Serums nur unbedeutend beeinflusst, so daß das Serum bei der Unters. von Vollmilch und Magermilch benutzt werden kann. (Ztschr. f. Unters. Nahrsgs.- u. Genußmittel 24. 507—12. 15/10. [1/9.] Harburg a. E. Chem. Unters.-Amt der Stadt.) RÜHE.

Rolf Bohlmann, *Über Himbeerrohsäfte*. Säfte (erhalten durch Vergären auf den Trestern), für deren Naturreinheit Gewähr geleistet wird, ergaben im Mittel:

	aus 1911	aus 1912		aus 1911	aus 1912
Freie Säure . . .	—	25,7	Alkalität der Asche	3,82	4,45
Gesamtasche . . .	0,3389	0,4257	Alkalitätszahl . . .	11,94	10,42.

Diese niedrigen Zahlen sind wohl aus den Bodenverhältnissen, für die Säfte des Jahres 1911 außerdem aus der Trockenheit des Sommers 1911 zu erklären. (Ztschr. f. Unters. Nahrsgs.- u. Genußmittel 24. 516—18. 15/10. [27/8.] Braunschweig. Lab. f. Nahrungsmittelchemie [Vorstand: H. BECKURTS] d. Herzogl. Techn. Hochschule.) RÜHE.

*Tätigkeitsbericht des chemischen Versuchs- und Hefereinzuchtlaboratoriums der K. K. höheren Lehranstalt für Wein- und Obstbau in Klosterneuburg für das Schuljahr 1911/12*. Aus dem Inhalte sei erwähnt: Analysen von 12 Mostobstsorten der Ernte 1911. Zur Gewinnung des Preßsaftes wurde etwa 1 kg Früchte in Stücke geschnitten, in der Tutti-Fruttipresse gemischt u. die Maische ausgepreßt. Die Säfte aus teigigen Früchten waren klar, dünnflüssig u. filtrierten leicht, während die Säfte aus zwar reifen, aber noch harten Früchten schlecht filtrierten. Bei beiderlei Arten von Früchten blieb der Gehalt an Gesamtextrakt zwar gleich, es trat aber eine auffallende Säure- und Gerbstoffabnahme ein; der







Gehalt an Rohrzucker verschwindet beim Teigigwerden völlig, der Gehalt an Invertzucker steigt. Es wurden gefunden (vgl. Tabelle I., S. 1883). (Die Gerbstoffbest. geschah nach NEUBAUER-LÖWENTHAL). — Fruchtsaftanalysen. Die Säfte wurden hergestellt, indem etwa 1 kg Früchte zerquetscht und die Maische sofort durch ein Tuch gepreßt wurde. Der abgelaufene Saft wurde gespindelt u. darauf, um ihn zur Abmessung mit der Pipette tauglich zu machen, mit W. im Verhältnisse 1:1, in einigen Fällen 1:2, verd. und filtriert. Der filtrierte Saft wurde in der Regel sofort untersucht, andernfalls mit 0,1 Raum-% Chlf. konserviert. Es wurde gefunden für (vgl. Tabelle II., S. 1883). (Sep. aus dem Jahresberichte der oben genannten Lehranstalt. 45 Seiten. 28/10.) RÜHLE.

## Pharmazcutische Chemie.

**A. Heiduschka und Josef Schmid**, *Über konzentrierte und frisch bereitete Infusa*. Vergleichende Unters. von Infusen aus Digitalis und Ipecacuanha und Verdünnungen aus konz. Extrakten. Bei beiden ergab die chemische Analyse die Überlegenheit des frischen Infuses über das verd. Extrakt, bei Digitalis ergab die physiologische Wertbest. nach FOCKE für das Extrakt eine Schwächung auf fast  $\frac{1}{10}$ . (Zentralbl. für Pharmazie 1912. Nr. 41. 17/10.; Sep. vom Vf.) GRIMME.

**A. Heiduschka**, *Über Gifte*. Ein Sammelreferat über Gifte, natürlich vorkommende wie synthetisch hergestellte, über Giftwrkg. und toxikologischen Nachweis von Giften. (Apoth.-Ztg. 27. 779—82. 5/10. München. Vortrag auf der 41. Hauptversamml. des Deutschen Apothekervereins zu Nürnberg.) GRIMME.

**C. Mannich und L. Schwedes**, *Fundal*. Die von der Concordia medica in den Handel gebrachte Salbengrundlage *Fundal* erwies sich bei der näheren Unters. als ein Gemisch von Wollfett, Vaseline und W. Der Wassergehalt betrug 6%, der Vaselinegehalt ca. 30%. (Apoth.-Ztg. 27. 795. 9/10. Göttingen. Pharm. Lab. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

**C. Mannich und L. Schwedes**, *Wurmpulver*. Die aus einer Medizinaldrogerie stammenden Wurmpulver enthielten neben Zucker je 0,07 g Santonin. (Apoth.-Ztg. 27. 795. 9/10. Göttingen. Pharm. Lab. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

**B. Delaunay und O. Bailly**, *Kritische Untersuchung der Prüfungsbedingungen der medizinischen Pankreatine* (vgl. S. 1576). Vf. kritisieren die von den verschiedenen Pharmakopöen erlassenen Vorschriften zur *Best. der proteolytischen Wrkg. der offizinellen Pankreatine*. Es ergab sich, daß die Untersuchungsmethoden der verschiedenen Arzneibücher beträchtlich voneinander abweichen und einer Vereinheitlichung bedürfen. Als Untersuchungsmaterial ist das trockene Fibrin des französischen Codex zu empfehlen. Die von diesem Codex vorgeschriebene Salpetersäureprobe ist dem Wortlaut nach unausführbar; sie ist außerdem unscharf und ungenau. Infolgedessen sollte man diese Methode durch eine genauere, am besten durch die SÖRENSENsche ersetzen. Vorteilhaft wäre es auch, wenn die für das Enzym günstigste Rk. des Milieus angegeben würde, z. B. durch einen Zusatz von Soda, der einer Alkalinität von  $\frac{1}{50}$ -n. Sodalsg. entspräche. Ein Zusatz von Alkaliphosphat ist zwecklos; die günstigste Wrkg. übt noch das Dinatriumphosphat aus. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 19. 540—46. Sept. Gentilly. Untersuchungsab. der Firma BYLA.) DÜSTERBEHN.

**C. Courtot**, *Über die Natur des wirksamen Bestandteiles der Jodtanninlösungen*. Aus dem Umstand, daß die mit Hautpulver gereinigte Jodtanninlg. des Codex in



einer Konzentration von 4% Rohrzucker nicht invertiert, hatte Vf. gefolgert (Journ. Pharm. et Chim. [7] 4. 299; C. 1911. II. 1547), daß das in dieser Lsg. enthaltene Jod sich in der Form einer neutralen, organischen Jodverb. befinde. Diese Ansicht des Vfs. hat A. GORIS (S. 141) kürzlich für unzutreffend erklärt, indem er behauptete, daß das Jod der Jodtanninlsg., in Form von HJ vorhanden sei. Vf. stellte nunmehr fest, daß in der kalt bereiteten, durch Hautpulver gereinigten Jodtanninlsg. eine krystallinische, aber sehr unbeständige Verb. von Jod und Gallussäure enthalten ist. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 6. 253—58. 15/9.) DÜSTERBEHN.

## Analytische Chemie.

Donald R. Staddon, *Eine neue Methode zur Entdeckung geringer Mengen von Arsen und Antimon.* Man löst 0,5—2 g der Substanz, die auf Spuren von Arsen und Antimon untersucht werden soll, in ungefähr 5 ccm W. auf, fügt 0,5—2 g Natriumhydrosulfit, im Handel als „Blankit“ bekannt, hinzu u. erwärmt. Es findet eine energische Reduktion statt und nach einigen Sekunden scheidet sich metallisches As und Sb in feiner Verteilung ab. Die Farbe des Nd. liegt zwischen Hell- und Dunkelbraun, je nachdem ob As oder Sb überwiegt. Eine Lsg. von Natriumhypochlorit löst das As leicht auf, während Sb zurückbleibt. Sollen SS. oder saure Salze untersucht werden, so müssen diese erst neutralisiert werden. Die Rk. ist sehr empfindlich, da noch ein Teil Natriumarsenit in 50000 Thn. W. nachgewiesen werden konnte, und kann die MARSHsche Probe ersetzen. (Chem. News 106. 199. 25/10.) MEYER.

H. Freundlich und J. Fischer, *Über den Einfluß von Kolloiden auf die elektrolytische Abscheidung des Bleies.* Bekanntlich wird die kathodische Abscheidung von Metallen, besonders von Blei, durch gewisse Fremdstoffe, die meist kolloider Art sind, begünstigt. Die Abscheidung selbst ist wahrscheinlich ein zusammengesetzter Vorgang und besteht aus Entladung, Enhydratisierung und Krystallisation. Es liegt nun die Annahme nahe, daß die Wrkg. der Kolloide auf die Metallabscheidung auf einer Verlangsamung der Krystallisationsgeschwindigkeit beruht, wie sie kürzlich von MARC vor allem nachgewiesen wurde. Dann müßte sich ein Parallelismus nachweisen lassen zwischen der Schutzwrg. der Kolloide, z. B. auf kolloidale Goldlsg., u. ihrer Fähigkeit, die kathodische Abscheidung von Blei zu begünstigen. Diese Hypothese wurde durch Verss. geprüft. Zu kiesel-fluorwasserstoffsäuren und überchlorsauren Lsgg. von Blei wurden während der Elektrolyse wachsende Mengen von Gelatine, Dextrin und einigen anderen organ. Kolloiden zugesetzt, und es wurde diejenige Menge bestimmt, die zur Erzeugung eines glatten, gut haftenden Nd. notwendig war. Dann wurde in ähnlicher Weise die Schutzwrg. derselben Kolloide auf Goldlsgg. untersucht, und zwar wurde diejenige Menge bestimmt, die das rote Sol in Violett umschlagen ließ. Ein deutlicher Parallelismus, wie ihn obige Hypothese verlangen müßte, konnte nicht gefunden werden. Trotzdem lassen die Verss. die Deutung zu, daß die Kolloide von Metallkeimen adsorbiert werden, daß sie dadurch die Krystallisationsgeschwindigkeit herabsetzen und die Kompaktheit der Abscheidung begünstigen; denn auch bei der Abscheidung des Bleies durch Zink wurde ein ähnlicher Einfluß von Kolloiden festgestellt wie bei der Elektrolyse. (Ztschr. f. Elektrochem. 18. 885—91. 15/10. [29/8.] Braunschweig. Phys.-chem. Inst. Techn. Hochschule.) SACKUR.

J. J. Lutschinsky, *Neue Reaktionen des Diphenylamins.* Schwefelsaure Diphenylaminlsg. gibt mit reinem Chlorwasser Blaufärbung wie Nitrate und Nitrite;



mit naszierendem Chlor lassen sich in Ggw. von HCl schon weniger als 0,01 mg  $K_2Cr_2O_7$  nachweisen. Mit reinstem KAHLBAUMSchem  $KClO$ ,  $KMnO_4$ ,  $KClO_3$  und Braunstein in Ggw. von HCl tritt eine ähnliche Rk. auf. Stärkere Bichromatlsgg. zeigen ohne HCl-Zusatz nur die grüne Färbung der Chromisalze. Permanganat bildet ohne HCl eine gelbe Lsg. Eine 0,01%ig. MERCKsche  $H_2O_2$ -Lsg. liefert ebenfalls eine Blaufärbung. Reinste KAHLBAUMSche  $H_2SO_4$  (1,84), welche bei  $-10^\circ$  mit Pt-Elektroden frisch elektrolysiert und mit reinstem W. verd. wurde, bringt die gleiche blaue Färbung hervor, nicht aber, wenn sie nach dem Elektrolysieren erwärmt wurde. (Chem.-Ztg. 36. 1239. 22/10.) JUNG.

**J. Gerum**, *Zur Untersuchung von Backwaren*. Es sollte in erster Linie der *Einfluß* der bei Backwaren verwendeten *Eier* auf die REICHERT-MEISZLSche Zahl und die VZ. des aus Backwaren gewonnenen *Fettes* ermittelt werden (vgl. SCHLEGEL, Bericht der Untersuchungsanstalt Nürnberg 1911. 21 und HOFSTÄDTER, Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel 17. 436; C. 1909. I. 2021). Zur Darst. möglichst reinen Fettes aus Backwaren empfiehlt Vf. folgendes Verf., das aber keineswegs quantitative Ausbeuten gibt: Das getrocknete u. möglichst fein zerkleinerte Backwerk wird in  $\frac{1}{3}$ —1 Liter sd. W. eingetragen, bis ein dicklicher Brei entstanden ist; füllt man dann den Kolben mit sd. W. bis in den Hals, so scheidet sich das Fett daselbst ab u. kann nach dem Erkalten unschwer abgehoben werden; es wird in wenig PAe. (Kp.  $45-50^\circ$ ) gel., nach längerem Stehen (über Nacht) filtriert, der PAe. abfiltriert u. getrocknet. Die erhaltenen Fette waren stets hellgelb bis gelb und ohne Rückstand zu verseifen. Trotzdem deuten die erhaltenen Analysenzahlen (vgl. Original) in Übereinstimmung mit SCHLEGEL (l. c.) und HOFSTÄDTER (l. c.) darauf hin, daß die Fette beim Backvorgang, zumal wenn eihaltige Backwaren vorliegen, sich doch so weit verändern, daß bei Beanstandung von Backwaren hinsichtlich der dazu verwendeten Fette nur mit größter Vorsicht zu verfahren ist. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel 24. 513—16. 15/10. [1/9.] Erlangen. Kgl. Unters.-Anst.) RÜHLE.

**Jilke und Pfister**, *Tabelle des berechneten Fettgehaltes der Milchtrockensubstanz nach der Fleischmannschen Formel*. Die Tabelle läßt den prozentischen Gehalt der Milchtrockensubstanz an Fett für Trockensubstanzen von 9,0—13,9% und Fettgehalte von 0,1—6,0 unmittelbar entnehmen. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 41. 609—16. 15/10.) RÜHLE.

**Paul Trübsbach**, *Beitrag zur Beurteilung des Wermutweines*. Vf. hat bezweckt, festzustellen, welchen Einfluß der Zusatz von Wermutkräutern auf die Zus. des Wermutweines ausübt. Nach seinen Unters. beeinflussen die aus den Wermutkräutern in den fertiggestellten Wermutwein hineingelangten Stoffe die Zus. des verwendeten Weines gar nicht oder nur unwesentlich, so daß das Ergebnis der Unters. eines Wermutweines, abgesehen von A. und Zucker, dem verwendeten Weine zugeschrieben werden kann. Weiterhin werden aus Anlaß der Erörterungen WOYS (S. 1240) einige italienische Rezepte zur Herst. von Wermutwein gegeben, die zeigen, daß in Italien Wermutwein anscheinend ohne Rücksicht auf die dort dafür gültigen gesetzlichen Bestat. hergestellt wird. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 18. 373—77. 15/10. [3/10.] Chemnitz.) RÜHLE.

**P. Berg**, *Noch Einiges über Pergamentpapier*. (Vgl. BURR, WOLFF und BERBERICH, S. 1070.) Ein Pergamentpapier, das zum Einschlagen von Butter gedient hatte, war an einigen Stellen auffallend rot verfärbt. Das Papier reagierte gegen Lackmus stark sauer, und die Butter war mit einem gelben Azofarbstoffe



ziemlich stark gefärbt. Die Rotfärbung der Butter war somit auf die Einw. der S. des Papiers auf den Azofarbstoff zurückzuführen. Bei der Beurteilung eines Pergamentpapiers hinsichtlich seiner Eignung zum Verpacken von Butter und Margarine ist demnach auch der Säuregehalt des Papiers zu berücksichtigen. (Ztschr. f. Unters. Nahrgr.- u. Genußmittel 24. 518—19. 15/10. [3/9.] Hamburg. Staatl. Hyg. Inst.) RÜHLE.

## Patente.

Kl. 22b. Nr. 253090 vom 7/11. 1911. [31/10. 1912].

**Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zur Trennung von Anthrachinonacridonen, sowie zur Reinigung von Anthrachinonacridonen von Nebenprodukten.** Die Acridone der Anthrachinonreihe, sowie ihre Derivate sind befähigt, mit starken Mineralsäuren Salze zu bilden, die sich zum Teil durch große Schwerlöslichkeit auszeichnen. Es ist möglich, in Fällen, in denen die Anthrachinonacridone nicht einheitlich entstehen, die im Reaktionsgemisch enthaltenen Anthrachinonacridone unter Ausnutzung der verschiedenen Löslichkeit ihrer Salze voneinander zu trennen; ferner kann man auf diese Weise die *Anthrachinonacridone* von Nebenprodd. befreien und dadurch reinigen. Von besonderer Wichtigkeit ist das Verf. für die Trennung der verschiedenen Derivate von Anthrachinonacridonen, die bei Behandlung der letzteren mit substituierenden Mitteln, z. B. Halogen, entstehen, indem auf diese Weise Prodd. von ausgezeichneter Reinheit der Nuance erhalten werden können. — Das aus *Anthrachinonacridon* dargestellte *Monobromanthrachinonacridon* gibt mit Schwefelsäure, 66° Bé., ein rotgelbes Sulfat, aus dem durch W. der reine Farbstoff wieder ausgeschieden wird; er schm. über 300°, ist l. in h. Pyridin, Anilin, Nitrobenzol mit blauroter, in konz. Schwefelsäure mit braungelber Farbe. — Das durch Behandlung von *Anthrachinonacridon* mit Sulfurylchlorid in Ggw. von Monochlorbenzol erhaltene Reaktionsprod. läßt sich mit Hilfe von Schwefelsäure, 66° Bé., in mehrere isomere *Chloranthrachinonacridone* zerlegen.

Kl. 22b. Nr. 253238 vom 15/11. 1910. [2/11. 1912].

(Zus.-Pat. zu Nr. 246085 vom 30/9. 1910; C. 1912. I. 1600.)

**Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Darstellung von stickstoffhaltigen Kondensationsprodukten der Anthrachinonreihe.** Es werden küpenfärbende Umwandlungsprodd. der  $\beta$ -Diazanthrachinone auch erhalten, wenn man sie mit Ammoniak oder Verbb. des Ammoniaks mit schwachen SS. in Rk. bringt. Das aus  $\beta$ -Aminoanthrachinon dargestellte  $\beta$ -Anthrachinonyldiazoniumsulfat gibt mit Ammoniak ein Prod., das sich in konz. Schwefelsäure mit olivgelber Farbe löst, die nach einigen Minuten grün wird; es enthält 6,11% N, läßt sich leicht verküpen und färbt Baumwolle in wasch- und chlorechten orangegelben Tönen an, die etwas rotstichiger sind, als die nach dem Beispiel des Hauptpatentes erhaltenen.

Kl. 22a. Nr. 253239 vom 21/1. 1912. [2/11. 1912].

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Köln a. Rh. und Elberfeld, Verfahren zur Darstellung von Schwefelfarbstoffen, darin bestehend, daß man Nitro-, bzw. Aminoderivate des Phthaloperinons in Ggw. von Kupfer oder Kupferverbindungen der Schwefelschmelze unterwirft. Es entstehen farbkraftige**



Schwefelfarbstoffe, die Baumwolle in satten, braunen Catechu- und Bordeauxtönen von guter Echtheit färben. Die Nitroprodd. des Phthaloperinons — das aus 1,8-Naphthylendiamin und Phthalsäureanhydrid in quantitativer Ausbeute entsteht — sind durch direkte Nitrierung leicht zugänglich. — Die Patentschrift enthält Beispiele für die Anwendung von *Mono-* und von *Dinitrophthaloperinon*.

**Kl. 22r. Nr. 253240** vom 2/6. 1911. [1/11. 1912].

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.,** Leverkusen b. Köln a. Rh. und Elberfeld, *Überführung von Indanthren und seinen Derivaten in eine für ihre Verwendung als Pigmentfarbstoffe besonders geeignete Form*, dadurch gekennzeichnet, daß man die Hydroverb. der *Indanthrene* mit Phenolen behandelt. — Die Patentschrift enthält ein Beispiel für die Anwendung von *Hydroindanthren*.

**Kl. 23a. Nr. 253241** vom 6/3. 1912. [2/11. 1912].

(Zus.-Pat. zu Nr. 239546 vom 26/8. 1910; C. 1911. II. 1397.)

**Johann Schindelmeiser,** Dorpat, Livland, *Verfahren zum Reinigen von rohem Kienöl, Terpentinöl o. dgl.* Die Wrkg. der Behandlung des rohen *Kienöls* mit Ammoniak unter Druck wird verbessert, wenn sie bei Ggw. von Cyaniden, beispielsweise von Cyankalium oder Cyanammonium erfolgt.

**Kl. 28a. Nr. 253171** vom 22/3. 1910. [1/11. 1912].

**Chemisch-Technologische Studiengesellschaft,** G. m. b. H., Hersfeld, Hessen-Nassau, *Gerbverfahren*, dadurch gekennzeichnet, daß man die vorbereiteten Hautblößen zunächst durch eine wasserverdrängende Fl., z. B. A. oder Aceton, entwässert und dann trocknet, ohne sie sonst zu verändern, und sie darauf in der wss. Lsg. eines vegetabilischen Gerbmittels auserbt, der noch eine wasserverdrängende Fl., besonders A. oder Aceton, zugesetzt ist, wobei die Gerblsg. während der Gerbung ausgepreßt und wieder neu zugeführt werden kann.

**Kl. 28a. Nr. 253242** vom 25/3. 1910. [2/11. 1912].

**Albert George Manns,** Chicago, *Verfahren zum Wiedergewinnen roher Haut aus Chromleder* durch aufeinanderfolgende Behandlung mit Alkali und S., dadurch gekennzeichnet, daß das erforderlichenfalls vorher eingeweichte *Chromleder* zunächst mit Kalkwasser oder einer gleich stark verd. anderen alkal. Lsg. behandelt, ausgewaschen, darauf mit 1 bis höchstens 10%ig. S. nachbehandelt, mit Alkali in üblicher Weise neutralisiert und nochmals ausgewaschen wird, so daß schließlich die Rohhaut in ihrem ursprünglichen, ungegerbten Zustande unverändert wiedergewonnen wird.

**Kl. 85a. Nr. 253215** vom 20/1. 1911. [2/11. 1912].

(Die Priorität der britischen Anmeldung vom 24/1. 1910 ist anerkannt.)

**Victor Henri, André Helbronner,** Paris, und **Max von Recklinghausen,** Bas-Meudon, Frankr., *Vorrichtung zum Sterilisieren von strahlendurchlässigen Flüssigkeiten mittels ultravioletter Strahlen*, dadurch gekennzeichnet, daß Vorsorge getroffen ist, die Fl. zwischen zwei aufeinanderfolgenden Lampen aus einer Reihe von hintereinander angeordneten Lampen, die sich auf Schwimmern befinden, heftig durcheinander zu bewegen, während unter den Lampen selbst eine glatte Oberfläche der Fl. bestehen bleibt, zum Zweck, eine gleichmäßige Wrkg. der Strahlen zu ermöglichen.