

# Chemisches Zentralblatt.

1912 Band II.

Nr. 24.

11. Dezember.

## Apparate.

**Henry J. Cary-Cnrr**, *Extraktionsapparat für Versuchungslaboratorien*. Der vom Vf. beschriebene App. besteht aus einem zur Aufnahme der zu extrahierenden Substanz dienenden Goochtiigel, der mittels eines Drahtes an dem Kondensrohr befestigt ist. Das Kondensrohr, welches aus einem Spiralrohre besteht, hängt in dem Hals des die Extraktionsflüssigkeit enthaltenden Kolbens und ist in dem Deckel, der den Kolben verschließt, befestigt. Der Kolben besitzt einen flachen Boden und einen langen Hals. Der App. ist besonders zur Extraktion von Kautschuk bestimmt. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 535—36. Juli. [16/4.] Chicago.)  
STEINHORST.

**J. M. Knot** und **W. R. Work**, *Eine Abänderung der elektrischen Rührvorrichtung von Frary*. FRARY (Ztschr. f. Elektrochem. 13. 308; C. 1907. II. 425) benutzt zur Elektrolyse von Salzlösungen einen von einem Solenoid erzeugten elektrischen Strom. Durch das von dem Solenoid erzeugte Magnetfeld wird im Verein mit dem zur Elektrolyse verwendeten Strom ein Rühren der Lsg. bewerkstelligt. FRARY stellt das Gefäß mit der Salzlösung in die Höhlung des Solenoids. Vf. winden dagegen die Solenoiddrähte um einen Eisenkern und verschließen das Solenoid mit einem Deckel, auf dem das Gefäß mit der Salzlsg. Platz findet. Da sich am Scheitel des Solenoids die stärksten magnetischen Ströme bilden, findet durch diese Anordnung das stärkste Rühren am Boden statt, während nach FRARY das Rühren in der Hauptsache an der Oberfläche stattfindet. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 534—35. Juli. [14/3.] CARNEGIE Techn. Schools, Pittsburgh Testing Lab.)  
STEINHORST.

**E. B. Forbes**, *Über Gewichtsverluste von Alundum*. Die zum Extrahieren vielfach benutzten *Alundumgefäße* erleiden Gewichtsverluste. Beim Auswaschen mit W. findet ein Hydratationsprozeß statt. Die resultierende Verb. ist bei 160° beständig, wird jedoch bei Tempp. beträchtlich unter 1000° zersetzt. Durch das Glühen wird eine Veränderung des Alundums hervorgerufen, die den Gewichtsverlust wieder ausgleicht. Beim Glühen tritt gleichzeitig eine Aufhellung des gelbroten Alundums ein; diese Farbenänderung dürfte durch Veränderungen der Eisenverb. des Alundums hervorgerufen werden. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 544—45. Juli. [19/2.] Ohio Agric. Exp. Station.)  
STEINHORST.

**Fritz Friedrichs**, *Phosphorpipette aus farbigem Glase*. Da gelber Phosphor in ungedämpftem Tageslicht durch B. einer Schutzschicht von rotem P sehr bald seine Reaktionsfähigkeit verliert, benutzt Vf. HEMPELSche *Phosphorpipetten*, deren zylindrischer Teil aus einem für die chemisch wirksamen Strahlen wenig durchlässigen, z. B. rotbraunen Glas hergestellt ist. Abbildung im Original. Zu beziehen von GREINER & FRIEDRICHS, Stützerbach i. Thür. (Ztschr. f. angew. Ch. 25. 1905. 13/9. [13/8.] Cornell Univ. N. Y.)  
HÖHN.



C. Almy jr. und W. K. Lewis, *Die Faktoren, die die Leistung einer Filterpresse bestimmen*. Vff. haben hierfür die Formel  $R = K \cdot \frac{P^m}{V^n}$  gefunden,  $K$  ist eine Konstante, die von der Viscosität abhängig ist,  $V$  ist das Volumen des Filtrats,  $R$  das Verhältnis des Fließens in Kubikzentimetern pro Minute. Über den Zusammenhang der Filtration und der Viscosität sind eingehende Angaben gemacht, auf die hier nicht näher eingegangen werden kann. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 528—32. Juli. [18/3.] Boston. Massachusetts Inst. of Technol. Research Lab. of Applied Chem.) STEINHORST.

M. v. Schwarz, *Einiges über Transformatortiegelschmelzöfen System Helberger*. Vf. beschreibt die Bauart einiger auch für das Laboratorium geeigneter Ofenmodelle. (Intern. Ztschr. für Metallographie 2. 258—67; Sep. vom Vf. 3/8. 1912. [Herbst 1911.] München.) GROSCHUFF.

## Allgemeine und physikalische Chemie.

Alfred Henry, *Über die Bestimmung der Masse der Flüssigkeitsmoleküle und im besonderen des Quecksilbermoleküls in absolutem Maße*. Der nicht weiter angegebenen Rechnung liegen folgende Annahmen zugrunde: Eine Fl. besteht aus kugelförmigen Molekeln, die sich ohne Reibung gegeneinander verschieben. Die *Durchgangsenergie*, die beim Übertreten eines Moleküls aus dem Flüssigkeitsinnern nach außen absorbiert wird, ist gleich der inneren Verdampfungswärme. Die *Näherungsenergie*, „*énergie d'approche*“, die beim Eintritt eines Moleküls aus dem Flüssigkeitsinnern in die Oberfläche absorbiert wird, ist gleich der Oberflächenenergie dieses Moleküls. Die Durchgangsenergie ist doppelt so groß wie die Näherungsenergie. Für Quecksilber werden für den Durchmesser  $u$  und das Gewicht eines Moleküls die Werte  $d \cdot 10^8 = 3,48$  cm und  $p \cdot 10^{24} = 300$  g berechnet, während  $N = 66,6 \cdot 10^{22}$  ist. PERRIN hatte die Werte 3,46 cm, 295 g und  $67,8 \cdot 10^{22}$  erhalten. Weniger gut sind die Durchmesserwerte beim *Chlf.* mit 2,2 cm, beim *Äther* mit 2,1 cm, beim *Aceton* mit 1,7 cm, beim *Wasser* mit 1,0 cm und beim *Schwefelkohlenstoff* mit 0,9 cm, während PERRIN aus seinen Beobachtungen die Zahlen 6,1, 5,3, 4,7, 2,9 und 4,4 berechnet hat. Diese Diskrepanz ist vielleicht darauf zurückzuführen, daß die mehratomigen Moleküle nicht kugelförmig, sondern ellipsoidisch sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 880. [1/4.\*].) MEYER.

R. Kremann, *Chemische Dynamik und Kinetik*. (Affinität, heterogenes Gleichgewicht, Phasenlehre, spezielle unäre, binäre, ternäre und polynäre Systeme, Dissoziationsspannung, Gaslöslichkeit, Adsorptionsercheinungen und Kinetik). Bericht über Fortschritte von Januar bis Juni 1912. (Fortschr. der Chemie, Physik u. physik. Chemie 6. 105—24. 1/10.) BLOCH.

Masao Katayama, *Über die Natur des Atomgewichtes*. Ein Atom besteht nach der Anschauung des Vfs. aus einem positiv geladenen Kern, dessen  $M$ . den Hauptteil des Atomes ausmacht, und aus einer Anzahl von Elektronen. Die Masse des Atomkernes ist die algebraische Summe seiner mechanischen und seiner elektromagnetischen  $M$ . Für die Verteilung dieser Massen wird eine Gleichung abgeleitet. Wird die Dichte in irgend einem Punkte des Atomkernes mit  $D$  bezeichnet, so ist 
$$D = \delta + \sigma = a \frac{\ln r}{r^2} + \sigma \frac{\sin b r}{b r} \quad (\delta = D. \text{ der mechanischen Masse im Abstand } r \text{ vom Mittelpunkt, } \sigma = \text{entsprechende } D. \text{ der elektromagnetischen Masse,}$$



$a$  und  $b$  sind Konstanten). Nimmt man zur Vereinfachung an, daß der Atomkern als Ganzes neutral ist, u. vernachlässigt man die Elektronen, so lassen sich unter Zugrundelegung obiger Gleichung die Atomgewichte der Elemente berechnen; die theoretischen Werte stimmen mit den experimentell gefundenen Werten durchweg gut überein. Für die Tatsache, daß häufig Elemente mit naheliegendem At.-Gew. existieren („Zwillingselemente“, z. B. Na, Mg; Al, Si; P, S; Pd, Ag etc.), gibt der Vf. eine qualitative Erklärung. Für die Dimension des Atomkernes muß eine Grenze vorhanden sein. Liegt diese Grenze an dem Punkte, welcher dem At.-Gew. 252 entspricht, so berechnet sich für die Masse des Kernes, der nur aus elektromagnetischer Masse besteht, ein Wert, der annähernd mit dem experimentell für die Masse des *Elektrons* gefundenen Werte identisch ist. Die Atomkerne der Elemente mit höherem At.-Gew. haben Oberflächen mit großer spezifischer Ladung. Sie werden infolgedessen leicht durch äußere elektrische Kräfte gestört. Diejenigen mit positiver Oberfläche sind am wenigsten stabil, wie es auch das V. derartiger Elemente in der Natur bestätigt. Das Verhältnis von Atomradius zu Kernradius nimmt in dem Maße ab, wie der Kern zunimmt. Dies erklärt das allgemeine Verhalten von Elementen mit niederem u. höherem At.-Gew. und ermöglicht ferner die Berechnung der oberen Grenze des Elektronenradius. (Science Reports of the Tōhoku Imp. Univ. Sendai 1. 171—200. 16/10. Sep.) BUGGE.

A. Gehrts, *Elektrizitätslehre*. II. (Magnetismus, Induktion, Wirbelströme, schnelle elektrische Schwingungen, Meßmethoden und Meßapp.) Bericht über Fortschritte von Juli bis Dezember 1911. (Fortschr. der Chemie, Physik u. physik. Chemie 6. 93—104. 1/10.) BLOCH.

A. Righi, *Über magnetische Strahlen in verschiedenen Gasen*. (Philos. Magazine [6] 24. 804—9. — C. 1912. II. 1601.) BYK.

S. C. Lind, *Über die Natur der chemischen Wirkung, welche durch  $\alpha$ -Teilchen hervorgerufen wird, und über die Rolle, welche die Ionen spielen*. (Vgl. Monatshefte f. Chemie 33. 295; C. 1912. I. 1653.) Bei allen chemischen Rkk. in gasförmigen Systemen, die unter der Wrkg. von  $\alpha$ -Strahlen zustande kommen (z. B.  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $2\text{HCl} = \text{H}_2 + \text{Cl}_2$ ;  $2\text{NH}_3 = \text{N}_2 + 3\text{H}_2$ ;  $\text{H}_2 + \text{Br}_2 = 2\text{HBr}$  etc.), wird der von den  $\alpha$ -Teilchen hervorgerufene Effekt durch die Zahl der gebildeten Gasionen bestimmt; die Zahl der eine chemische Veränderung erleidenden Moleküle ist annähernd gleich der Zahl der in dem Systeme erzeugten Ionen. Will man daher die Einw. der Emanation auf ein gasförmiges System untersuchen, so hat man alle Bedingungen, welche für die B. von Ionen in Betracht kommen (Druck, Weglänge etc.), zu berücksichtigen. Der Vf. beschreibt eine Methode zur Berechnung der mittleren Weglänge eines  $\alpha$ -Teilchens in kleinen, kugelförmigen und zylindrischen Räumen, die es ermöglicht, die Ionisation eines Gases durch Emanation in dem betreffenden Vol. zu bestimmen. Die Übereinstimmung zwischen der Zahl der gebildeten Ionen und der Zahl der chemisch reagierenden Moleküle deutet darauf hin, daß die Rk. primär durch Ionen bewirkt wird. Es ist daher in vielen Fällen möglich, die Größenordnung der in einem gegebenen System durch radioaktive Agenzien herbeigeführten Rk. vorauszusagen. In keinem Falle darf die Wrkg. der  $\alpha$ -Teilchen als eine katalytische angesehen werden. Für Rkk. in fl. Systemen gelten augenscheinlich dieselben allgemeinen Gesetze. (Journ. of Physical. Chem. 16. 564—613. Okt. [7/6.] Michigan. Univ. Lab. of Phys. Chem.) BUGGE.

Jan Bielecki und Victor Henri, *Quantitative Untersuchungen über die Absorption ultravioletter Strahlen durch Alkohole, Säuren, Ester, Aldehyde und Ketone*



der *Fettreihe I.* Im wesentlichen S. 1330 referiert. Nachzutragen ist über die von den Vf. angewandte Methode folgendes: Die Absorption wurde für verschiedene Linien im Ultraviolett quantitativ bestimmt durch Vergleich der Intensität der erhaltenen Linien nach dem Durchgang durch verschiedene Schichtdicken. Benutzt wurde ein HILGERScher Quarzspektrograph; als Lichtquelle diente ein Eisen-Kadmiumfunken. Die Berechnung geschah nach der SCHWARZSCHILDSchen Formel  $J/J' = (t'/t)^n [n = 0,9]$ . Der molekulare Extinktionskoeffizient  $E$  wurde nach der Formel:  $J = J' \cdot 10^E \cdot C \cdot d$  berechnet, worin  $C$  die Konzentration in Grammoll pro l u.  $d$  die Dicke der durchstrahlten Schicht in cm bedeutet. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2819—25. 28/9. Paris. Phys. Univ.-Lab.)

BUGGE.

N. Umow, *Eine spektropolariskopische Methode zur Erforschung der Lichtabsorption und der Natur der Farbstoffe.* Bei der üblichen Best. der Absorptionsspektren der Lag. im durchgehenden natürlichen Licht werden meistens die Lage, Breite und Dunkelheit der Absorptionsbanden bestimmt und durch Kurven abgebildet. Dabei stößt man aber auf Schwierigkeiten wegen der Verwaschenheit der Grenzen der Streifen und der Dunkelheitsmaxima; außerdem besitzt dies Verfahren den Nachteil, daß es zum Verschwinden schwacher Absorptionsstreifen und Dunkelheitsmaxima führt. Es taucht auch die Frage auf, ob man bei dieser Art der Unters. ein vollständiges Bild der Absorption erreicht, denn die Erscheinung der Lichtabsorption umfaßt zwei Vorgänge, welche zwar miteinander verbunden sein können, aber von verschiedenen Ursachen herrühren. Der eine, den man als Extinktion bezeichnen kann, hängt von der Konzentration und der Länge des Weges des Lichtstrahles im Körper ab, der andere, der vorzüglich als Absorptionsvorgang gilt, hängt von der Natur der Moleküle des Körpers ab. Es ist nicht ausgeschlossen, daß dieser Vorgang in voller Kraft sich in Lsgg. solcher Konzentration und Dicke abspielt, in welchem er gänzlich oder teilweise vom ersten Vorgange überdeckt wird, ja selbst in Schichten, welche für das Licht schon undurchlässig sind.

Aus diesen Gründen schlägt Vf. eine neue Methode für die Untersuchung der Absorption vor, welche auf dem Zusammenhang zwischen der Polarisation des von einem Körper zerstreuten farbigen Lichtes und der Absorption desselben durch den Körper beruht. Früher konnte Vf. zeigen [Physikal. Ztschr. Ch. 6. 674 (1905)], daß die stärkste Polarisation denjenigen Gebieten des Spektrums zukommt, die eine größere Absorption erleiden. Einen jeden Körper kann man als einen *chromatischen Polarisator* betrachten; künstlich gelingt es, solche chromatische Polarisatoren zu verfertigen, welche das einfallende natürliche Licht nur in gewissen Spektralbezirken polarisieren. Dieselben können in verschiedenen Stufen je nach der Lage, Ausdehnung des Spektralbezirkes und der Stärke der Polarisation ausgeführt sein. Es erübrigt sich zu diesem Zwecke, die Rückstrahlung des von einem Körper durchgelassenen Lichtes mehr oder weniger zu fördern; hierfür genügt es, eine dünne Schicht eines farbigen Körpers auf eine mehr oder minder zurückwerfende oder reflektierende Unterlage aufzutragen; als solche kommen in Betracht weiße Papiere und Kartons, Porzellan, Metalle. Die aufgetragene Schicht kann auch flüssig bleiben, indem die farbige Fl. in ein Schälchen mit mehr oder minder reflektierendem Boden eingegossen wird.

Die Möglichkeit, sich ein anschauliches Bild der Polarisation und Absorption auf den ersten Blick zu verschaffen, ruht auf der Anwendung des SAVARTSchen Polariskops. Das Spektrum eines teilweise polarisierten Lichtes, mit einem SAVARTSchen Polariskop beobachtet, erscheint in seiner Länge von dunklen Streifen durchzogen, die in ihrem Verlaufe zum violetten Ende sich zusammendrängen. Die Dunkelheit dieser Streifen hängt von dem Grade der Lichtabsorption ab. Im Spektrum des Lichtes, welches von einem Körper zerstreut wird, sind noch mehr



oder weniger dunkle Absorptionsbanden, die dasselbe quer durchsetzen. Das Aufeinanderlegen dieser zweier rechtwinklig zueinander verlaufenden Lichtabschwächungen gibt ihren Durchschnittspunkten entweder Verdickungen der SAVARTSchen Streifen oder bedingt ihre Auflsg. in runde oder elliptische Flecken, oder unterbrochene Striche, die der Vf. als Paternosterstreifen bezeichnet. Je nach dem Polarisationszustande werden die SAVARTSchen Streifen verblassen, oder unterbrochen; die Enden der gebliebenen erweisen verschiedene Formen; sie erscheinen verwaschen, abgeschnitten, abgerundet, zugespitzt, nadelförmig oder als Köpfe von Stecknadeln.

Dieselbe polariskopische Methode, auf durchgehendes, teilweise polarisiertes Licht angewandt, ermöglicht die Beobachtung der Absorption in Lsgg. bei größeren Verdünnungen, als es gebräuchlich ist, und führt zu einer größeren Präzision in der Ermittlung der Lage der Absorptionsmaxima.

An der Hand einer Zeichnung erläutert Vf. einen von der Firma R. FUESS (Staglit b. Berlin) gebauten App., auf den nur hingewiesen werden kann. Ferner werden 185 Spektren der verschiedensten Stoffe, wie anorganische und organische Farbstoffe, Blumen, Vogelfedern, Gesteine usw., wiedergegeben. (Physikal. Ztschr. 13. 962—71. 15/10. [6/9.] Moskau.)

FISCHER.

## Anorganische Chemie.

Fritz Ephraim, *Chemische Komplexverbindungen*. Bericht über den Stand vom 1. Juli 1911 bis 1. Juli 1912. (Fortschr. der Chemie, Physik u. physik. Chemie 6. 167—84. 1/11.)

BLOCH.

J. Rudenko, *Die Verbindungen von Salzen mit Wasserstoffsuperoxyd*. Vf. untersucht die Einw. von 30%  $H_2O_2$  auf Nitrate, Phosphate und Arseniate des K, Na und Ammoniums sowohl bei der Temp. des Wasserbades, wie auch bei 0°. 0,5—1 g des betreffenden Salzes wurden in 10—15 ccm 30%ig.  $H_2O_2$  gelöst, auf dem Wasserbade eingedampft, mit A. und Ä. gewaschen und analysiert, oder 2—3 g des Salzes wurden in 20—40 ccm 30%ig.  $H_2O_2$  gelöst, auf 0—5° abgekühlt, mit dem 2—3fachen Volumen A. versetzt, der Nd. abfiltriert, mit A. und Ä. gewaschen und analysiert. Der aktive Sauerstoff wurde durch Titration mit  $KMnO_4$  ermittelt. Die allgemeinen Ergebnisse lassen sich folgendermaßen wiedergeben: Die Nitrate addieren keinen aktiven Sauerstoff bei der Einw. von  $H_2O_2$  sowohl in der Kälte, wie in der Siedehitze. Die dreimetallischen Phosphate und Arseniate zersetzen bei Wasserbadtemp. das  $H_2O_2$ , in der Kälte aber addieren die Na- und  $NH_4$ -Salze aktiven Sauerstoff. Von den zweimetallischen Salzen addiert  $Na_2HPO_4$  auf dem Wasserbade bis zu 10,2% O, in der Kälte bis 3,2% O;  $(NH_4)_2HPO_4$  addiert bis 5,6% O. Die Monometallsalze addieren überhaupt keinen O. Die Salze der Pyro- und Metaphosphorsäure binden gleichfalls O, und zwar  $Na_4P_2O_7$  11% und  $NaPO_3$  bis 3%. Die K-Salze der Phosphor- und Arsensäure binden keinen O.

Nach der oben angegebenen Vorschrift gelang es, folgende Salze zu isolieren:  $Na_2HPO_4 \cdot H_2O_2$ , feinkristallinische M.; beim Lösen in k. W. entwickelt sich etwas O, die Lsg. ist aber stabil. Mit 30% neutralem KJ reagiert das Salz langsam.  $Na_2HPO_4 \cdot \frac{1}{2} H_2O_2 \cdot 6 H_2O$  verhält sich ähnlich wie das erstere Salz.  $Na_4P_2O_7 \cdot 2\frac{1}{2} H_2O_2$  ist sehr stabil, nach einmonatlichem Aufbewahren zeigte es noch einen Gehalt von 10,4% aktivem Sauerstoff. Das von ALVAREZ (Chem. News 94. 269; C. 1907. I. 86) beschriebene übersalpetersaures Kalium, sowie die überphosphor- und überarsensauren Salze konnten nicht erhalten werden, stets resultierten Gemische



des gewöhnlichen Salzes mit  $\text{Na}_2\text{O}_2$ , welche nach der Rk. von RIESENFELD aus einer 30%ig. neutralen KJ-Lsg. nur langsam J ausschieden. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 44. 1209—18. 2/10. Kasan. Univ. Lab. f. anorgan. Chemie.) FISCHER.

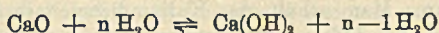
**Ernst Beckmann**, *Ebullioskopie des Jods*. (Nach Versuchen mit **Rudolf Hanslian**.) Die S. 1716 mitgeteilten kryoskopischen Verss. werden durch ebullioskopische Bestst. ergänzt. Den durch die Neigung des Jods zum Aufsublimieren dabei möglichen Fehlern läßt sich leicht durch zeitweises Herunterschmelzen des Sublimats begegnen. Zu den Bestst. diente ein Glasapp. (Abbildung s. Original) mit sd. Anilin enthaltendem Siedemantel. Zur Erzielung einer konstanten Temp. des sd. Jods eignet sich ein Gemisch von Silber- und Platinperlen. — Aus Verss. mit  $\text{SnJ}_4$ , Sn, Sb (l. unter B. von  $\text{SbJ}_3$ ) und Bi (l. zu  $\text{BiJ}_3$ ) ergab sich als mittlere *ebullioskopische Konstante des Jods*  $K = 105$ . Metallisches Bi (Pulver) l. sich in sd. J erst innerhalb ca. 30 Min.; kryoskopische Bestst. waren wegen der Schwerlöslichkeit gescheitert. — Nach der ebullioskopischen Formel von BECKMANN-ARRHENIUS berechnet sich die ebullioskopische Konstante für Jod zu  $K = 99,7$ , aus der Dampfspannungskurve zu  $K = 103$ , nach TROUTON zu  $K = 111,1$ . — Die mit der Konstante 105 ermittelten Molekulargewichte des *Aluminium- und Ferrijodids* entsprechen den Formeln  $\text{Al}_2\text{J}_6$  und  $\text{Fe}_2\text{J}_6$ . Zum ersten Male wird hierdurch in Lsgg. das von DEVILLE u. TROOST durch Dampfdruckbestst. beim Ferrichlorid gefundene Deppelmolekül  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  bestätigt; alle bisherigen Bestst. in Lsg. hatten Moleküle mit 1 Atom Fe ergeben. — Die abnorme Höhe der Molekulargewichte, welche die Jodide der Alkalimetalle bei kryoskopischen Verss. geliefert hatten, ließen eine ebullioskopische Kontrolle wünschenswert erscheinen, weil hier die B. fester Lsgg. ausgeschlossen war. Es ergab sich, daß bei KJ, RbJ und CsJ die ebullioskopisch bei  $184^\circ$  erhaltenen Werte den normalen näher kommen als die kryoskopischen, daß aber eine Neigung zum Ansteigen über den normalen Wert auch hier vorhanden ist, und zwar besonders bei NaJ und LiJ. Das gefundene Mol.-Gew. für KJ ändert sich nicht stark mit der Konz. u. ist im Mittel 1,3 KJ. Bei RbJ steigt der Molekularwert mit der Konz. von 1,14—1,44 RbJ, bei CsJ von ziemlich dem normalen Wert bis 1,29 CsJ. NaJ (2,97—5,85) und LiJ (3,10—5,07) gaben wegen geringer Löslichkeit keine genügend sicheren Resultate. (Ztschr. f. anorg. Ch. 77. 275—81. 3/10. [19/6.] Berlin-Dahlem. Kaiser Wilhelm-Inst. f. Chemie.) HÖHN.

**Arthur L. Day und Robert B. Sosman**, *Der Ausdehnungskoeffizient des Graphits*. Vff. bestimmten den Ausdehnungskoeffizienten von reinem, künstlichem *Achesongraphit* der D. 2,25—2,26 u. fanden  $10^6 \alpha = 0,55 \pm 0,0032$  t. Bei  $-170^\circ$  erreicht der Graphit die größte Dichte. Nach FIZEAUS Messungen erreicht Diamant bei  $-42^\circ$  die größte Dichte. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 490—92. Juli. [9/3.] Washington. Geophys. Lab. CARNEGIE Inst.) STEINHORST.

**A. Thiel und E. Breuning**, *Neue Untersuchungen über die Überspannung des Wasserstoffs*. Mit einer Apparatur, die gestattete, die zuerst von CASPARI (Ztschr. f. physik. Ch. 30. 89; C. 99. II. 953) benutzte Bläschenmethode mit der Methode der Aufnahme von Stromspannungskurven, der Knickmethode, zu kombinieren, wird gefunden, daß die Überspannung des Wasserstoffs beträgt: an blankem Platin 0,06—0,08, an platinisiertem Platin  $0,0000 \pm 0,0001$ , an Gold  $0,0165 \pm 0,0005$ , Silber  $0,0097 \pm 0,002$ , Nickel  $0,1375 \pm 0,0005$ , Kupfer  $0,1365 \pm 0,0005$ , Palladium  $0,0000 \pm 0,0001$ . (Festschrift der med. naturwissenschaftl. Gesellschaft zur 84. Versammlung Deutscher Naturforscher und Ärzte in Münster in Westfalen 1912. 148 bis 159. Sep. vom Vf. 26/9.) LEIMBACH.



**W. Burdakow**, *Zu den Abhandlungen von S. Tschumanow*. In der ersten Abhandlung von TSCHUMANOW (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 44. 201; C. 1912. I. 1969) ist angegeben, daß, wenn zum Löschen einer bestimmten Menge gebrannten Kalkes wachsende Mengen W. verwendet werden, auch in dem abfiltrierten und bei 112° getrockneten Nd. von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  der Wassergehalt steigt. Es wurde somit der Schluß gezogen, daß in dem heterogenen Gleichgewicht:



die Zus. der festen Phase mit der Wassermenge wechselt. Diese unglaublichen Resultate versucht Vf. zurechtzustellen durch die Annahme, daß das von TSCHUMANOW verwendete CaO nicht rein war, sondern noch  $\text{CaCO}_3$  enthielt. Je größer die zum Löschen des CaO verwendete Wassermenge war, um so größer muß der  $\text{CaCO}_3$ -Gehalt der festen Phase sein, und um so größer wird auch der Glühverlust, wie es auch TSCHUMANOW gefunden hat. Durch Rechnung wird gezeigt, daß der  $\text{CaCO}_3$ -Gehalt des verwendeten CaO 10–14% betragen hat. Die unter dieser Annahme berechneten Glühverluste stimmen mit den Angaben TSCHUMANOWS auf das Beste.

In der zweiten Abhandlung desselben Autors (S. 583) ist angegeben, daß, wenn zu 25 ccm 0,056 äquivalenter Lsg. von  $\text{CaCl}_2$  3,6, 12 und 25 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. KOH zugegeben wird, eine Fällung von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  entsteht. Da die Löslichkeit des  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  bei 20° —0,0445 Grammäquivalent pro Liter beträgt, kann ein Nd. in den Versuchen TSCHUMANOWS, bei welchen im besten Falle eine 0,0324 g äquivalentnormale Lsg. resultiert, nicht entstehen, auch wenn man die löslichkeitverändernde Wrkg. von  $\text{CaCl}_2$ , KCl und KOH in Betracht zieht. Vf. prüft diese Angaben TSCHUMANOWS bei denselben Konzentrationen der Lsgg. mit reinem,  $\text{CO}_2$ -freiem KOH [aus  $\text{K}_2\text{SO}_4$  +  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ] und konnte in keinem Falle, auch bei wochenlangem Stehenlassen der Lsgg., eine B. des Nd. konstatieren. Somit müssen auch hier die von TSCHUMANOW verwendeten Präparate  $\text{CO}_2$  enthalten haben. In keinem Falle konnte, im Gegensatz zu TSCHUMANOW, bei Verwendung konzentrierterer Lsgg. die B. von kolloidalem  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  nachgewiesen werden, das entstehende  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  fiel stets kristallinisch aus. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 44. 1325–34. 2/10. [23/6.] Ekaterinoslaw. Berginstitut. Lab. f. analyt. Chem.)

FISCHER.

**A. Werner**, *Über Spiegelbildisomerie bei Chromverbindungen. III.* (II.: Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 865; C. 1912. I. 1653.) In den bis jetzt dargestellten opt.-akt. Co-, Cr-, Fe- und Rh-Verbb. sind die als Träger der optischen Aktivität wirkenden komplexen Radikale Kationen. Vf. hat versucht, festzustellen, ob der N für die Erzeugung der optischen Aktivität Bedeutung hat, u. ferner, ob auch derartige Verbb. mit aktiven Anionen existieren. Bei diesen Unterss. wurde die erste, nicht zur Klasse der Metallammoniake gehörige Metallverb. in opt.-akt. Form erhalten; dabei wurden verschiedene merkwürdige Erscheinungen beobachtet. Ausgegangen wurde von der Chromoxalsäure,  $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\text{H}_3$ ; die meisten Salze dieser S. sind wasserhaltig. Da das W. nicht zur Konstitution gehört, da ferner das dreiwertige Cr nur selten koordinativ ungesättigte Verbb. bildet, so lag es nahe, die Salze der blauen Chromoxalsäure konstitutionell im Sinne der nebenstehenden Formel aufzufassen. Hiernach würde Molekülasymmetrie II vorliegen. Damit war die Möglichkeit vorhanden, daß sich die blauen Trioxalochromiate in optisch entgegengesetzt aktive Formen würden spalten lassen. Verss. mit dem Cinchoninsalz hatten keinen Erfolg; dagegen erwiesen sich die Strychninsalze als geeignet. Allerdings ist die Art, wie die Spaltung erfolgt, von der bisher beobachteten grundverschieden.

Für die Gewinnung der d-Form ist das Kaliumdistrychninsalz brauchbar.



Man gewinnt dieses durch Umsatz des K-Ba-Salzes,  $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\text{BaK}$ , mit der berechneten Menge verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Sättigen der entstandenen Lsg. des sauren K-Salzes,  $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\text{KH}_2$ , mit der berechneten Menge Strychninlsg. Da Strychnin in W. wl. ist, so verwendet man eine h., alkoh. Lsg. Nach relativ kurzer Zeit scheidet sich ein hellgrauvioletttes Salz aus, dessen Menge sich beim Stehen noch wesentlich vermehrt. Die wss. Lsg. dieses Salzes zeigt eine ausgesprochene Rotationsdispersion. Man erhält das Kaliumdistrychninsalz rein durch Krystallisation aus 80%ig. A. Infolge der Farbenverschiedenheit der Felder ist die Best. der Drehungsgröße mit weißem Licht nicht möglich; die Bestst. wurden daher für die G-Linie mit Hilfe eines Kupfersulfat- und Methylviolettfilters vorgenommen. Für die G-Linie ergab sich  $[\alpha]_G = +430^\circ$ . — Da das Salz in wss. Lsg. eine sehr schnell verlaufende Autoracemisation zeigt, müssen die Bestst. rasch vorgenommen werden; schon nach  $\frac{1}{4}$  Stdu. sind die Lsgg. in bezug auf die Chromoxalsäurekomponenten inaktiv geworden und zeigen keine Rotationsdispersion mehr; das Gesichtsfeld erscheint dann bei weißem Licht gleichmäßig rosa. Langsamer geht das Drehungsvermögen in wss. Acetonlsg. zurück, hier fand man  $[\alpha]_G = +450^\circ$ .

Beim Umkrystallisieren des Kaliumdistrychninsalzes aus h. W. erhält man aus der h., verd. Lsg. große, grauviolette bis schiefergraue, blätterige Krystalle, die im Habitus vollkommen verschieden sind von dem aus verd. A. erhaltenen Salz. Es ergab sich, daß dieses Salz in bezug auf die Chromoxalsäurekomponente der optische Antipode des aus verd. A. gewonnenen Salzes war. Nach der Analyse liegt ein Tristrychninsalz vor; das Drehungsvermögen wurde in wss. Lsg. zu  $[\alpha]_G = -300^\circ$ , in Acetonlsg. zu  $[\alpha]_G = -320^\circ$  bestimmt. — Konzentriert man die Mutterlaugen beider Salze auf dem Wasserbade, so scheiden sie wieder aktive Salze ab, u. zwar bei genügendem Zusatz von A. das rechtsdrehende Kaliumdistrychninsalz, ohne Zusatz von A. das linksdrehende Tristrychninsalz. Diese Beobachtungen lassen sich nur durch die Annahme erklären, daß die aktiven Salze erst beim Krystallisationsprozeß entstehen, wobei sich aus alkoh. und wss. Lsgg. Salze mit entgegengesetzt as. Anionen abscheiden. Daß die Anionen in der Tat opt.-akt. sind, läßt sich leicht zeigen. Übergießt man nämlich die Strychninsalze mit wenig W. und verreibt sie mit festem KJ, so scheidet sich Strychninjodid ab, das swl. ist, u. man erhält blauviolette Lsgg., aus denen durch A. die K-Salze gefällt werden. Die wss. Lsgg. dieser in W. sl. K-Salze zeigen im Polarisationsapp. dieselben verschiedenfarbigen Gesichtsfelder, wie die Strychninsalze, aus denen sie dargestellt wurden. — Beim Erwärmen der Lsgg. wird die Autoracemisation der Salze stark beschleunigt. Eine solche Lsg. des Kaliumstrychninsalzes enthält dann stets [(d-Säure) (Kalium-Strychnin)]- und [(l-Säure) (Kalium-Strychnin)]-Salz in gleicher Menge. Da aber das erste Salz in A. wl. ist und unter den eingehaltenen Bedingungen der Krystallisation mit dem zweiten kein wl. partielles Racemat bildet, so krystallisiert es beim Abkühlen der alkoh. Lsgg. aus. Infolge des Racemisierungsvorganges bildet aber das in Lsg. gebliebene, entgegengesetzt aktive Salz immer wieder neue Mengen vom auskrystallisierten, welches sich deshalb in immer größerer Menge abscheidet, bis zum Schluß die ganze Salzmenge in dieser aktiven Form ausgefallen ist. Ganz ähnliches gilt für die wss. Lsgg. des Strychninsalzes; man erhält hier bei fortgesetztem Eindampfen der Lsg. die Hautmenge des l-Salzes. Zum Schluß krystallisiert inaktives K-Salz aus, da vom Strychninkaliumsalz ausgegangen wurde.

In bezug auf die Frage, in welcher Weise sich die rasche Autoracemisation des komplexen Chromoxalsäureradikals vollziehen kann, ist zu berücksichtigen, daß die blauen Chromoxalsäureverb. einen Oxalsäurerest ziemlich leicht abgeben; wahrscheinlich wird wenigstens eine Bindung eines Oxalsäurerestes an Chrom so locker sein, daß sie in den Lsgg. der Salze zeitweise aufgehoben wird. So entsteht eine



freie Koordinationsstelle am Chrom, wodurch die intramolekularen Verschiebungen, die zur Racemisation führen, einsetzen können; hierbei spielt das W. eine wichtige Rolle. — Das Drehungsvermögen des Chromoxalsäureions ist sehr groß; z. B. fand man für das wasserfreie K-Salz  $[\alpha]_D^{20} = +1300^\circ$ . Dieser Wert stellt die höchste spezifische Drehung dar, die bis jetzt bei einer im festen Zustand isolierten Verb. beobachtet worden ist. — Durch die Ergebnisse der Arbeit wird bewiesen, daß die optische Isomerie auch bei Verbb. mit komplexen Anionen auftritt, und ferner, daß nicht nur Metallammoniake, sondern auch andere anorganische Verbb. in optischen Isomeren bestehen. Die optische Isomerie wird zu einem wichtigen Hilfsmittel für die Best. der Konstitution anorganischer Verbb.

*Kaliumbariumtrioxalochromiat*, Zus. annähernd  $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\text{KBa} + 2\text{H}_2\text{O}$ , aus blauem, chromoxalsaurem K in k. W. u.  $\text{BaCl}_2$ ; graulila Nadeln aus sd. W.; zeigt starken Dichroismus. — *Saures, trioxalochromisaures Kalium*,  $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\text{KH}_2$ , aus dem vorigen durch n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . — *Kaliumdistrychninsalz der d-Reihe*,  $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\text{K}(\text{H}, \text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_2)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ , aus dem sauren K-Salz und der berechneten Menge Strychnin in h., alkoh. Lsg.; kleine, perlmutterglänzende, lilagraue Blättchen aus 8 A. + 2 W.; zll. in W.;  $[\alpha]_D^{20} = +430^\circ$  (0,1%ig. wss. Lsg.);  $[\text{M}]_D^{20} = +4719,25^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{16} = +450^\circ$  (0,1%ig. Lsg. in 7 Aceton + 3 W.);  $[\text{M}]_D^{16} = +4937,75^\circ$ . — *Tristrychninsalz der l-Reihe*,  $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3](\text{H}, \text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_2)_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ , aus dem vorigen Salz durch Umkrystallisieren aus h. W.; langgestreckte, stark glasglänzende, blätterige Krystalle; Farbe stahlgrau bis graphitgrau mit graulila Schimmer; viel weniger l. in W. als das vorige Salz;  $[\alpha]_D^{20} = -330^\circ$  (0,1%ig. wss. Lsg.),  $[\text{M}]_D^{20} = -5016^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{16} = -330^\circ$  (wss. Aceton, 0,1%ig. Lsg.). Beim Umkrystallisieren aus A. erhält man inaktives Salz, sehr wahrscheinlich das rac. Tristrychninsalz. — *Kaliumsalze*,  $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\text{K}_3 + 1\text{H}_2\text{O}$ . — d-Salz, durch Verreiben von Kaliumdistrychninsalz mit KJ und W.; blaugrüner, krystallinischer Nd. aus eiskaltem W. durch absol. A.; wird beim Trocknen mehr bläulichrot;  $[\alpha]_D^{20} = +1300^\circ$  (0,5%ig. wss. Lsg.),  $[\text{M}]_D^{20} = +5637^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{16} = +1360^\circ$  (in wss. Aceton, 0,1%ig. Lsg.),  $[\text{M}]_D^{16} = +5897^\circ$ . — l-Salz, aus dem Tristrychninsalz durch KJ; graue Krystalle, wird beim Trocknen rötlich;  $[\alpha]_D^{20} = -900^\circ$  (0,25%ig. wss. Lsg.),  $[\text{M}]_D^{20} = -4336^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{16} = -1000^\circ$  (1/10%ig. Lsg. in wss. Aceton);  $[\text{M}]_D^{16} = -3903^\circ$ . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3061—70. 26/10. [9/10.] Zürich. Univ.-Lab.) JOST.

J. Pionchon, *Über die Auflösung des Kupfers im Wasser*. Nach früheren Beobachtungen des Vf. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 47; C. 1911. II. 504) tritt zwischen zwei Elektroden aus demselben Metall, die in denselben Elektrolyten tauchen, ein elektrischer Strom auf, wenn die Elektroden erschüttert werden. Es wird dies darauf zurückgeführt, daß das chemische Gleichgewicht zwischen Elektrode und seiner nächsten Umgebung im Elektrolyten, das sich eingestellt hatte, durch die Erschütterung eine Störung erleidet, so daß infolge der Asymmetrie der beiden Elektroden eine Potentialdifferenz auftritt. Die Verss. werden weiter ausgedehnt, indem zwei Cu-Elektroden in reines W. getaucht wurden. Auch hier konnten Potentialdifferenzen experimentell nachgewiesen werden, wenn die eine Elektrode angestoßen wurde. Indessen nehmen die Potentialdifferenzen an Intensität bald ab und werden schließlich Null. Dies rührt daher, daß sich das W. allmählich mit Kupfer sättigt. Entfernt man diese unwägbaren Kupferspuren, indem man das W. mit Eisenspänen schüttelt, so zeigen sich beim Erschüttern der Elektroden wieder Potentialdifferenzen. Die Methode ist daher geeignet, um im W. äußerst geringe Mengen von Cu nachzuweisen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 865—67. [1/4.].) MEYER.

Peter Ernst Dhein, *Messungen am Funkenspektrum des Palladiums*. Einlei-



tende Übersicht über Wellenlängennormalen und über die älteren Messungen am Palladiumspektrum. Die eigenen Messungen wurden am Konkavgitter gemacht. Rotempfindliche Platten von besonders hoher Rotempfindlichkeit wurden nach einem Rezept von BURNS hergestellt. Der Spalt ruht in einem Rohr, das durch eine feine Schraube dem Gitter genähert und von ihm entfernt werden kann; dies war für die Schärfe der Linien von großer Bedeutung. Denn bei nicht genau richtiger Entfernung von Spalt und Gitter hatten die Linien Schatten. Die Justierung wird genau beschrieben. Als Vergleichslichtquelle diente Fe-Bogenlicht; die Pd-Elektroden waren Drähte von 2 mm Dicke u. 2 cm Länge. Die Lichtquelle befand sich in einem Eisenblechkasten, aus dem die Luft mit einem Ventilator abgesaugt wurde. Außer Funkenaufnahmen wurden auch Bogenaufnahmen gemacht, teilweise mit Pd-Blech auf Kohlenstäben, teilweise auf Ag-Stäben. Linienverschiebungen zwischen Funken und Bogen konnten nicht nachgewiesen werden. Als Normalen diente von  $\lambda = 5609$  bis  $\lambda = 4282$  die internationalen des Fe, unterhalb von 4282 die Werte von BUISSON u. FABRY; unterhalb 2373 wurde extrapoliert. Vf. findet die von EXNER und HASCHEK gemessenen Linien wieder. In seinen Tabellen führt er außerdem noch die Messungen einer Anzahl anderer Autoren zum Vergleich an. Als Verunreinigungen wurden gefunden: Al, Ca, Ba, C, Cu, Fe, Mg, Mn, Pb, Pt, Rh, Li, Ti. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 11. 317—48. Oktober. Bonn. Physikal. Inst. d. Univ.) BYK.

W. Guertler, *Metallographie*. Bericht über Fortschritte vom Frühjahr 1911 bis zum Frühjahr 1912. (Fortschr. der Chemie, Physik u. physik. Chemie 6. 125—40. 1/10.) BLOCH.

H. C. H. Carpenter und C. A. Edwards, *Liquiduskurven und Konstitutionsdiagramm des ternären Systems Aluminium-Kupfer-Zink (kupferreiche Legierungen)*. (Vgl. CARPENTER, S. 180.) Vff. geben zunächst eine theoretische Darst. verschiedener ternärer Legierungssysteme, sowohl für Fälle, wo die Metalle vollkommen l. im fl. Zustand ineinander und völlig unl. im kristallisierten Zustande sind, als auch für Fälle, wo sie völlig l. im fl. Zustand und nur begrenzt l. im festen Zustand sind, und teilen dann thermische und mikrographische Verss. zur Best. der Liquiduskurven der ternären Al-Cu-Zn-Legierungen mit einem Gehalt von 40—100% Cu u. des Zustandsdiagramms von Legierungen mit 0—16% Al auf der Cu-Al-Seite, u. mit 0—60% Zn auf der Cu-Zn-Seite von der Liquiduskurve abwärts bis 400° mit. Aus den fl. Legierungen scheidet sich keine wirkliche ternäre Verb. u. kein ternäres Eutektikum ab. Die eutektoide Linie, welche dem Zerfall  $\beta \rightarrow \alpha + \gamma$  entspricht, ist eine gleichmäßige Kurve und scheint regelmäßig von 570° auf der Cu-Al-Seite zu 470° auf der Cu-Zn-Seite abzufallen; die entsprechenden thermischen Effekte sind in den Al-reichen Legierungen viel intensiver als in den zinkreichen. Bei dem  $\beta$ -Konstituenten wurden Anzeichen einer polymorphen Umwandlung bei etwa 700° erhalten. Zuletzt besprechen Vff. industrielle Aluminiummessinge. (Intern. Ztschr. für Metallographie 2. 209—42; Sep. von Vff. 3/8. Manchester. Univ.) GROSCHUFF.

## Organische Chemie.

G. Galeotti, *Dilatometrische Untersuchungen bei einigen synthetischen Prozessen*. In Fortsetzung seiner dilatometrischen Unterss. über hydrolytische Spaltungen (Ztschr. f. physik. Ch. 76. 105; C. 1911. I. 1197) hat Vf. jetzt die Volumveränderungen bei synthetischen Prozessen, die mit Wasserabgabe einhergehen, unters. Bei der B. der Äthylacetats, des Buttersäureäthylesters, des Butyrins u. des Oleins,



sowie bei der Kondensierung der *Hexosen*, das sind alles Synthesen unter Wasserabgabe, wurde stets Volumzunahme beobachtet. Es läßt sich das erklären im Zusammenhang mit dem Übergang von Wassermolekülen aus dem gel. Stoff in das Lösungsmittel. (Ztschr. f. physik. Ch. 80. 241—50. 25/6. [30/4.] Neapel. Inst. für allgemeine Pathologie der Kgl. Univ.) LEIMBACH.

N. Ljubawin, *Eine Erwiderung auf die Arbeit von Ostromyslenski: „Über die Struktur des polymerisierten Vinylbromids und den Kautschuk“*. (Vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 44. 204; C. 1912. I. 1980.) Vf. weist auf Grund von Veröffentlichungen nach, daß schon vor 30 Jahren M. Lwow sich gleichfalls mit dem Vinylbromid beschäftigt hat. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 44. 906—7. 1/7. [März.] Moskau.) FRÖHLICH.

W. Tschelinzew, *Die Geschwindigkeit der Bildung von Oxoniumdibromiden in verschiedenen organischen Lösungsmitteln, im Zusammenhang mit dem Einfluß des Mediums in der chemischen Kinetik*. Seine Unterss. über die B. von Oxoniumdibromiden fortsetzend (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. 633; C. 1911. II. 438) studiert Vf. nunmehr die Kinetik der Rk.:  $(C_2H_5)_2O + Br_2 = (C_2H_5)_2OBr_2$  in denjenigen Lösungsmitteln, in welchen das Bromid nach der Beendigung der Rk. gelöst bleibt. Als solche kommen in Betracht:  $CHCl_3$ ,  $C_2H_4Br_2$ ,  $C_2H_5Br$  u.  $C_6H_6Br$ . Vf. arbeitet nach der calorimetrischen Methode, indem er die Wärmetönung der Rk. im Calorimeter bestimmte, unter Berücksichtigung der Korrekturen für die Mischungswärme des Äthers mit Br, der Lösungswärme des Oxoniumbromids in dem betreffenden Lösungsmittel und derjenigen Wärme, die bedingt war, durch das Auseinandergehen des in Rk. tretenden Br. Alle diese Korrekturen konnten einzeln bestimmt und in Abzug von der Wärmetönung gebracht werden. Die Rk. verläuft bimolekular, und der Einfluß des Lösungsmittels ergibt sich aus folgender Tabelle:

Konzentration: 2,5-normal.

Lösungsmittel	Konstante	Verhältnis	Lösungsmittel	Konstante	Verhältnis
$C_2H_4Br_2$ . .	0,000 76	1	$C_6H_6Br$ . .	0,002 54	3,3
$C_2H_5Br$ . .	0,001 20	1,5	$CHCl_3$ . .	0,003 01	4,0

Im theoretischen Teil gibt Vf. einen historischen Überblick über die Entw. der Anschauungen von dem *Einfluß des Lösungsmittels auf die Geschwindigkeit chemischer Rkk.* (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 44. 865—95. 1/6. Moskau. Univ. Organisches und analyt. Lab.) FISCHER.

Thomas Slater Price und Douglas Frank Twiss, *Das Brechungsvermögen des Schwefels in verschiedenen aliphatischen Verbindungen*. (Vgl. EISENLOHR, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3188; Ztschr. f. physik. Ch. 79. 129; C. 1912. I. 23. 1651.) Es werden die Dichten u. Brechungsindices der früher (Journ. Chem. Soc. London 93. 1645; 95. 1050; C. 1908. II. 1994; 1909. II. 1045) dargestellten Ester von Dithiosäuren bei 16 und 25° bestimmt. Alle Ester, mit Ausnahme des  $\alpha$ -Dithiodilactylsäurediäthylesters, wurden ihrer widerlichen Eigenschaften wegen nur einmal destilliert. Die Molekularrefractionen wurden nach der Formel von LORENTZ u. LORENZ berechnet u. zeigen gute Übereinstimmung hinsichtlich der Werte von 16 u. 25°; noch besser ist die Übereinstimmung bei Anwendung der Formel von GLADSTONE u. DALE. Bestimmt wurden die Indices für die  $H_\alpha$ -, D- u.  $H_\beta$ -Linie; die Werte für die  $H_\gamma$ -Linie wurden mittels der Formel von CAUCHY berechnet (u. sind eingeklammert). — Die Atomrefraktion  $r$  des Schwefels, wie sie sich aus den



gefundenen Werten (vgl. Tabelle) berechnet, ergibt sich, wenn die Zahlen von

	Dithiodiglykolsäure- dimethylester, $S_2(CH_2 \cdot CO_2CH_3)_2$	Dithiodiglykolsäure- diäthylester, $S_2(CH_2 \cdot CO_2C_2H_5)_2$	$\alpha$ -Dithiodilactylsäure- diäthylester, $S_2(CHOCH_3 \cdot CO_2C_2H_5)_2$	$\beta$ -Dithiodilactylsäure- diäthylester, $S_2(CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5)_2$	$\alpha$ -Dithiodibuttersäure- diäthylester, $S_2(OHCH_2 \cdot CO_2C_2H_5)_2$	$\alpha$ -Dithiodiisobuttersäure- diäthylester, $S_2[\alpha(CH_3) \cdot CO_2C_2H_5]_2$	$\alpha$ -Dithiodiisovaleriansäure- diäthylester, $S_2[CH(CH_2CH_3) \cdot CO_2C_2H_5]_2$
D. <sup>16</sup>	1,2905	1,2036	1,1398	1,1532	1,0992	1,1065	1,0680
D. <sup>25</sup>	1,2809	1,1945	1,1308	1,1444	1,0909	1,0980	1,0602
Mol.-Vol. bei 16°	162,9	197,9	233,6	230,9	267,7	266,0	301,8
Mol.-Vol. bei 25°	164,1	199,4	235,5	232,7	269,8	268,0	304,0
M <sub>a</sub>	48,88	58,00	67,47	67,19	76,72	76,43	85,97
M <sub>D</sub>	49,16	58,32	67,84	67,55	77,13	76,85	86,42
M <sub>β</sub>	49,86	59,12	68,75	68,43	78,16	77,88	87,53
M <sub>γ</sub>	(50,40)	(59,75)	(69,47)	(69,13)	(78,96)	(78,69)	(88,42)

AUWERS u. EISENLOHR für C, H u. O eingesetzt werden, zu  $r_a = 8,07$ ,  $r_D = 8,13$ ,  $r_\beta = 8,31$ ,  $r_\gamma = (8,43)$ . Es wurden dann die bekannten Molekularrefractionen auf neue Atomgewichtszahlen nach der von AUWERS und EISENLOHR angewandten Methode berechnet von *Isobutylmercaptan*,  $C_4H_9 \cdot SH$ , *Isoamylmercaptan*,  $C_5H_{11} \cdot SH$ , *Äthylsulfid*,  $(C_2H_5)_2S$ , *Isoamylsulfid*,  $(C_5H_{11})_2S$ , *Allylsulfid*,  $(C_3H_5)_2S$ , *Acetalsulfid*,  $C_2H_5O_4S$ , *Äthyldisulfid*,  $(C_2H_5)_2S_2$ , *Methylrhodanid* und *Äthylrhodanid*,  $R \cdot SCN$ , *Methyl-, Äthyl- u. Allylthiocarbimid*,  $RNCS$ , *Thionkohensäurediäthylester*,  $CS(OC_2H_5)_2$ , *Methyliminodithiolkohlensäuremethyl- u. -äthylester*,  $CH_3N : C(SR)_2$ , *Äthyliminodithiolkohlensäuremethyl- u. -äthylester*,  $C_2H_5N : C(SCH_3)_2$ , *Dithiolkohlensäuremethyl- und -äthylester*,  $CO(SR)_2$ , *Thiolkohlensäurediäthylester*,  $CO(OC_2H_5)(SC_2H_5)$ , *Methyl-, Äthyl- u. Propyl-xanthogensäureester*,  $CS(SR)(OR)$ , *Dithiothionkohensäureäthyl- und -propylester*,  $S_2(CS \cdot OR)_2$ , und *Dipropylthionthiocarbaminsäuremethyl- u. -äthylester*,  $SC(SCH_3)[N(C_2H_5)_2]$ .

Die in Betracht kommenden Dithioester enthalten keine Nebenvalenzen in Konjugation mit einer Doppelbindung, so daß die Refractionen des Schwefelatoms vergleichbar sind den von Äthylsulfid abgeleiteten. Die Werte stimmen in beiden Fällen annähernd überein; Mittelwerte aus allen Disulfidverbindungen:  $r_a = 8,05$ ;  $r_D = 8,11$ ;  $r_\beta = 8,28$ ,  $r_\gamma = (8,41)$ ; Atomrefraction des Schwefels: in Mercaptanen (I.):  $r_a = 7,63$ ;  $r_D = 7,69$ ;  $r_\beta = 7,83$ ;  $r_\gamma = 7,98$ ;  $r_\beta - r_a = 0,20$ ;  $r_\gamma - r_a = 0,35$ ; in Sulfiden (II.): die abnorm niedrigen Werte aus der Refraction von Isoamylsulfid sind nicht mit eingerechnet: 7,85, 7,97, 8,13, 8,28, 0,28, 0,43; Acetalsulfide geben Werte, die mit den Werten aus den einfacheren Sulfiden übereinstimmen. Die Exaltation ist in Übereinstimmung mit den Resultaten von EISENLOHR (beim N der primären, sekundären und tertiären Amine) größer als bei Mercaptanen. — Thiocyanaten (III.): 7,85, 7,91, 8,08,  $r_\gamma ?$ , 0,23, ?. — Disulfiden (IV.): 8,05, 8,11, 8,28, (8,41), 0,23, (0,36). Die Erhöhung gegenüber den Werten aus den Mercaptanen mag der Konjugation der Nebenvalenzen der beiden S-Atome zuzuschreiben sein. Danach dürfte die Ansicht von EISENLOHR, daß die konjugierten Nebenvalenzen eines und desselben Elementes keinen exaltierenden Effekt haben, zu modifizieren sein. Die Dispersionswerte sind von der gleichen Ordnung wie bei Sulfiden und Mercaptanen. — Alkyliminothiocarbonate (V.); die Atomrefraction des S ist ungefähr die gleiche wie bei den Disulfiden. Derartige gekreuzte Konjugationen







**Erwin Ott**, *Notiz über die Einwirkung von Metallen auf Alkyldichloramine*. Mg, Zn u. Ag reagieren mit Alkyldichloraminen in indifferenten Mitteln gar nicht oder sehr träge. Nur das nach BAEYER aktivierte Mg zeigt in Ä. lebhafte Einw.; dabei wird das gesamte Dichloramin als Mg-Verb. abgeschieden, die bei der Zers. mit W. das Amin liefert. — Mit gepulvertem Na erfolgt in einer Xylollsg. von Äthylidichloramin gegen 80–100° eine sehr lebhafte Rk. unter Entw. von N, gesättigtem KW-stoff u. Acetylen; in dem braunen Rückstand befindet sich neben unverändertem Na NaCl und Acetylnatrium. Auch bei der Einw. von Na auf Methylidichloramin erhielt man ein Gasgemisch von N und KW-stoff; C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> war nicht nachweisbar. Steigerung des Druckes ist ohne Einfluß auf die Rk. Demnach lassen sich die einfachsten aliphatischen Azokohlenwasserstoffe nach der Methode:  $2R \cdot NCl_2 + 4Me^1 = R-N=N-R + 4MeCl$  nicht darstellen, sondern es tritt vollständige Spaltung unter Abtrennung des N ein. — Durch Einw. von Zinkstaub, Natriumamalgam etc. oder Alkalisulfiden auf verd. alkal.-wss. Suspensionen der Alkyldichloramine bei 0° kann man leicht die  $\beta$ -Alkylhydroxylamine als Zwischenprodd. vor der Reduktion zu den Aminen isolieren. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2922–23. 26/10. [30/9.] Zürich. Chem. Inst. d. Univ.) JOST.

**W. Louguinine und G. Dupont**, *Kryoskopie in Paraldehyd*. Der Paraldehyd ist nach den Beobachtungen der Vf. ein sehr gutes kryoskopisches Lösungsmittel für Körper mit normalem Mol.-Gew. Der Mittelwert der kryoskopischen Konstante wurde zu  $K = 70,5$  (berechnet 65,5) gefunden. Wenn die Konzentration wächst, schwankt das Verhältnis  $\Delta T/p$  sehr stark; in diesem Falle leistet die vereinfachte Formel von BAUD und GAY:  $\Delta T = K_1 \frac{n}{n + N}$ , in der  $K_1 = 53,2$ ,  $N$  die Anzahl Moleküle des Lösungsmittels,  $n$  diejenige des gel. Körpers ist, gute Dienste, ausgenommen beim CHBr<sub>3</sub>, welches auf das Lösungsmittel einzuwirken scheint. — Es werden bei der Best. des Mol.-Gew. anormale Resultate erhalten, wenn der betreffende Körper OH-Gruppen enthält, indessen sind die Anomalien hier geringer, als beim Bzl. Diese Anomalien scheinen mit steigendem Mol.-Gew. abzunehmen, so daß z. B. das Borneol ein nahezu normales Resultat liefert. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 11. 904–9. 20/9. bis 5/10.) DÜSTERBEHN.

**I. Bellucci**, *Untersuchungen über die direkte Synthese der Glyceride*. (Vgl. auch I. BELLUCCI u. R. MANZETTI, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 20. I. 503–4; C. 1911. I. 1811.) Aus den Angaben der Literatur, sowie aus theoretischen Überlegungen folgert Vf., daß man die Veresterung des Glycerins am besten bei höheren Temp. (180–300°) und unter vermindertem Druck (zur leichteren Entfernung des bei der Rk. entstandenen W.) vornimmt. Verss., welche Vf. in Gemeinschaft mit BACCHILLI anstellte, lehrten die Richtigkeit dieser Annahme. So lieferte Veresterung von 1 Mol. Glycerin mit 3 Mol. Palmitinsäure nach dieser Methode in einem im Original näher beschriebenen Apparat, wobei die Temp. von 180° allmählich auf 240° gesteigert wurde, in fast quantitativer Menge Tripalmitin. Darst. des Trioleins und Tristearins ergab dieselben Resultate. Die Reinigung erfolgte auf dieselbe Weise, wie schon in einer früheren Arbeit (vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 20. I. 125–28; C. 1911. I. 1047) beschrieben. Eine der beiden Komponenten im Überschuß anzuwenden, erwies sich als unnötig. Bei Anwendung von Glycerin und S. im stöchiometrischen Verhältnis erhielt Vf. das Monoglycerid erst nach genügend langem Erhitzen aber ebenfalls in sehr guter Ausbeute. Hier zeigte es sich als praktisch, das Glycerin in einem geringen Überschuß (ca. 10%) anzuwenden, da bei der langen Erhitzung ein Teil desselben mit den Dämpfen des bei der Rk. sich bildenden W. fortgeführt wurde. Den Gang der Veresterung äqui-



molekularer Mengen S. und Glycerin für Ölsäure, Palmitinsäure und Stearinsäure hat Vf. gemeinsam mit GARRONI systematisch verfolgt. Nach bestimmten, allmählich steigenden Zeitintervallen wurden die unverbrauchte S. und die Esterzahl des entstandenen Glycerides bestimmt. Die gewonnenen Resultate sind in Tabellen und Kurventafeln niedergelegt, betreffs deren auf das Original verwiesen werden muß. Auf diese Weise hat Vf. nachgewiesen, daß für Ölsäure, Palmitinsäure und Stearinsäure auch bei Anwendung äquimolekularer Mengen von S. und Glycerin zunächst über das Mono- und Diglycerid Triglycerid gebildet wird, das dann seinerseits durch die Einw. des überschüssigen Glycerins stufenweise wieder in Di- und Monoglycerid zurückverwandelt wird. Es findet also die Veresterung des Glycerins durch Erhitzen mit Fettsäuren im Vakuum in derselben Weise statt, wie die gleiche Rk. mittels der Fermente, und auch für den entgegengesetzten Prozeß, die Verseifung der Triglyceride, läßt sich mit großer Wahrscheinlichkeit ein ähnlicher stufenweiser Verlauf annehmen. (Gazz. chim. ital. 42. II. 283 bis 305. 9/10.)

CZENSNY.

Norman Bland und Jocelyn Field Thorpe, *Die Chemie der Glutaconsäuren*. Teil V. *Die Darstellung der Ester von labilen Säuren*. (Teil IV: S. 326.) *Isodehydracetsäureäthylester* (vgl. FEIST, LIEBIGS Ann. 345. 64; C. 1906. I. 1329) wird durch Natriumäthylat zum  $\alpha$ -Acetyl- $\beta$ -methylglutaconsäureester aufgespalten, der kein bewegliches H enthält, da er durch Natriumäthylat unter Abspaltung des Acetyls als Essigester in das Na-Derivat des labilen  $\beta$ -Methylglutaconsäureesters übergeführt wird. Läßt man  $\text{NaOC}_2\text{H}_5$  in Ggw. von Halogenalkyl auf Isodehydracetsäureester einwirken, so erhält man die Na-Verbb. der labilen  $\alpha$ -Alkyl- $\beta$ -methylglutaconsäureester; dies scheint der einzige Weg zur Alkylierung der  $\gamma$ -Stellung zu sein, da die Alkylierung der Dicarbonsäureester nur in  $\alpha$ -Stellung erfolgt. Aus den Na-Derivaten gewinnt man durch Zers. mit W. die labilen Ester und hieraus durch alkal. Hydrolyse die labilen SS.

Experimentelles. *Normaler Carbäthoxy- $\alpha,\beta$ -dimethylglutaconsäureäthylester*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_6 = (\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{C})_2\text{C}(-)\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{C}(\text{CH}_3)(-)\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$  (vgl. S. 1621), aus Verb.  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{C})_2\text{C}:\text{C}(\text{CH}_3):\text{CH}:\text{C}(\text{ONa})\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$  u.  $\text{CH}_3\text{J}$  auf dem Wasserbade, Kp.<sub>20</sub> 177°, wird seiner äth. Lsg. durch 10%ig. wss. KOH nicht entzogen; keine Färbung mit  $\text{FeCl}_3$ ; bei saurer oder alkal. Hydrolyse entsteht normale  $\alpha,\beta$ -Dimethylglutaconsäure, F. 148°. Löst man den Ester in 1 Mol. alkoh.  $\text{NaOC}_2\text{H}_5$  u. gießt die Lsg. in 2 Vol. W., so werden 65% des normalen Esters zurückgebildet; aus der Lsg. fällt  $\text{CO}_2$  den labilen Carbäthoxy- $\alpha,\beta$ -dimethylglutaconsäureäthylester,  $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_6 = (\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{C})_2\text{CH}\cdot\text{C}(\text{CH}_3):\text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , Kp.<sub>20</sub> 178°, der in einer Kältemischung als fast reines Eool, tiefrote Färbung mit  $\text{FeCl}_3$ , erhalten wird; bei höherer Temp. entsteht ein Gemisch mit der Ketoform; bei der Hydrolyse mit SS. liefert der labile Ester die normale, mit Alkalien normale u. labile  $\alpha,\beta$ -Dimethylglutaconsäure, die mittels der Ba-Salze getrennt werden können (s. unten).

$\alpha$ -Acetyl- $\beta$ -methylglutaconsäureäthylester,  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_6 = \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{C}\cdot\text{CH}(\text{CO}\cdot\text{CH}_3)\cdot\text{C}(\text{CH}_3):\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , aus 100 g Isodehydracetsäureäthylester und Natriumäthylat (11,5 g Na) in A. bei -5°; man verdünnt mit W. u. leitet  $\text{CO}_2$  ein; etwas zähe Fl.;  $\text{FeCl}_3$  färbt die alkoh. Lsg. tief purpurn; wird der äth. Lsg. durch wss. KOH entzogen; wird beim Destillieren in das Pyronderivat zurückverwandelt. — *Labiler  $\beta$ -Methylglutaconsäureäthylester*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4 = \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{C}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{CH}_3):\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , aus 23 g Na in 270 g A. u. 196 g Isodehydracetsäureäthylester bei gewöhnlicher Temp. in 2 Stdn., bewegliches Öl, Kp.<sub>83</sub> 167°; als Nebenprodd. entstehen der saure Ester und ein Stoff, der beim Verestern mit alkoh.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Verb.  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_4$  liefert, Nadeln aus A., F. 134°; löst sich beim Erwärmen mit wss. Alkali, woraus verd. Essigsäure, Verb.  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_6$ , Nadeln, F. 141°, unter Rückbildung von  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_4$ , zwei-



basisch, fällt. — *Saurer labiler  $\beta$ -Methylglutaconsäureäthylester*,  $C_8H_{12}O_4$ , aus dem neutralen labilen Ester und alkoh.  $NaOC_2H_5$  bei gewöhnlicher Temp., Fl., zerfällt bei der Dest in A. u. Oxyanhydrid; wss. KOH erzeugt die labile S. — *Normaler  $\beta$ -Methylglutaconsäureäthylester*,  $C_2H_5O_2C \cdot CH(-) \cdot CH(CH_3) \cdot CH(-) \cdot CO_2C_2H_5$ , aus der normalen S. u. alkoh.  $H_2SO_4$ ; bei saurer oder alkal. Hydrolyse entsteht reine normale Säure; *saurer normaler  $\beta$ -Methylglutaconsäureäthylester*,  $C_8H_{12}O_4$ , Nadeln aus PAc. + wenig Bzl., F.  $73^\circ$ , ll. in organischen Fl., außer PAc.

*Labiler  $\alpha, \beta$ -Dimethylglutaconsäureäthylester*,  $C_{11}H_{18}O_4 = C_2H_5O_2C \cdot C(CH_3) : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$ , aus 4,6 g Na in 55 g A., 40 g Isodehydracetsäureäthylester in A. und 31 g  $CH_3J$  bei  $5^\circ$  in 2 Std., farbloses Öl, Kp.<sub>20</sub>  $142^\circ$ . — *Normaler  $\alpha, \beta$ -Dimethylglutaconsäureäthylester*,  $C_{11}H_{18}O_4 = C_2H_5O_2C \cdot C(CH_3) (-) \cdot CH(CH_3) \cdot CH (-) \cdot CO_2C_2H_5$ , aus der n. S. und alkoh.  $H_2SO_4$ , Öl, Kp.<sub>21</sub>  $141^\circ$ . — *Labile  $\alpha, \beta$ -Dimethylglutaconsäure*,  $C_7H_{10}O_4 = HO_2C \cdot C(CH_3) : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ , aus dem labilen Äthylester und alkoh. KOH, Nadeln aus Bzl., F.  $103^\circ$ , wird durch Mineralsäuren leicht in die n. S. verwandelt, die durch sd. wss. KOH zum Teil in die labile verwandelt wird; das Gemisch der beiden SS. läßt sich leicht trennen, da die n. S. ein unl. krystallisiertes Ba-Salz,  $Ba \cdot C_7H_8O_4$ , oder Ca-Salz bildet, während die Salze der labilen S. l. sind. Ag-Salz der labilen S.,  $Ag_2 \cdot C_7H_8O_4$ , weißes Krystallpulver.

*Labiler  $\beta$ -Methyl- $\alpha$ -äthylglutaconsäureäthylester*,  $C_{12}H_{20}O_4 = C_2H_5O_2C \cdot C(C_2H_5) : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$ , bewegliche Fl., Kp.<sub>15</sub>  $144^\circ$ . — *Normaler  $\beta$ -Methyl- $\alpha$ -äthylglutaconsäureäthylester*,  $C_{12}H_{20}O_4 = C_2H_5O_2C \cdot C(C_2H_5) (-) \cdot CH(CH_3) \cdot CH (-) \cdot CO_2C_2H_5$ , Kp.<sub>15</sub>  $143^\circ$ . — *Labile  $\beta$ -Methyl- $\alpha$ -äthylglutaconsäure*,  $C_8H_{12}O_4 = HO_2C \cdot C(C_2H_5) : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ , Nadeln aus W., F.  $98^\circ$ , ll. in Ä., h. Bzl.; wird durch Erhitzen mit HCl langsam in die n. S. verwandelt, die beim Kochen mit konz. wss. KOH ein Gemisch der n. u. der labilen S. liefert, das über die Ba-Salze getrennt werden kann;  $Ag_2C_8H_{10}O_4$ , weißes Krystallpulver. —  *$\beta$ -Methyl- $\alpha$ -äthylglutaconsäureoxyanhydrid* (6-Oxy-4-methyl-3-äthyl- $\alpha$ -pyron) (früher als normales Anhydrid beschrieben),  $C_8H_{10}O_5$ , aus der n. oder labilen S. bei Einw. von Acetylchlorid, einbasische S. —  *$\beta$ -Methyl- $\alpha$ -äthylglutaconsäureoxyanil* (3-Oxy-2-phenyl-5-methyl-6-äthyl-1,2-dihydropyridon),  $C_{14}H_{15}O_2N$ , aus dem Semianilid oder der S. u. Anilin bei  $150^\circ$ , Nadeln aus Ä., F.  $95^\circ$ , ll. in Bzl., eine basische S. (Journ. Chem. Soc. London 101. 1557 bis 1570. August. Sheffield. Univ. The Sorby Research Lab.) FRANZ.

**Norman Bland und Jocelyn Field Thorpe**, *Die Chemie der Glutaconsäuren*. Teil VI. *Bedingungen, welche die trans-Formen der labilen Säuren beständig machen*. Obwohl die labilen Glutaconsäuren in zwei Formen existieren müßten, sind bisher offenbar nur cis-Formen erhalten worden, da diese ebenso leicht wie die stabilen in die Oxyanhydride übergehen. Die Ursache hiervon dürfte darin zu suchen sein, daß bei der großen Beständigkeit der normalen Formen der bisher untersuchten SS. diese sofort bei allen Rkk. entstehen, bei denen man die B. von trans-Formen hätte erwarten können. Letztere wären dann nur unter Bedingungen zu finden, unter denen die labilen Formen erhöhte Beständigkeit besäßen, was nach den gemachten Erfahrungen bei der  $\alpha$ -Benzyl- $\beta$ -methylglutaconsäure zutreffen sollte, die denn auch in der trans-Form erhalten werden konnte.

**Experimentelles**. Da die Hydrolyse des  $\alpha$ -Cyan- $\gamma$ -benzyl- $\beta$ -methylglutaconsäureesters (S. 328) durch HCl nur eine schlechte Ausbeute gibt, u. die Hydrolyse durch alkoh. KOH 2,6-Dioxy-3-benzyl-4-methylpyridin liefert,  $C_{13}H_{15}O_2N$ , Nadeln aus A., F.  $176^\circ$ , l. in wss. Alkalicarbonat, Dibenzoylderivat,  $C_{27}H_{21}O_4N$ , Prismen aus Alkohol, F.  $133^\circ$ , so wurde der labile  $\alpha$ -Benzyl- $\beta$ -methylglutaconsäureäthylester,  $C_{17}H_{22}O_4 = C_2H_5O_2C \cdot C(C_2H_5) : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$ , aus Isodehydracetsäureäthylester (vgl. vorsteh. Ref.) in A., Natriumäthylat und Benzylchlorid dargestellt, Öl,



Kp.<sub>20</sub> 195°; keine Färbung mit FeCl<sub>3</sub>. — *Normale α-Benzyl-β-methylglutaconsäure*, C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub> = HO<sub>2</sub>C·C(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)X(—)·CH(CH<sub>3</sub>)·CH(—)·CO<sub>2</sub>H, aus dem labilen Ester bei 2-tägigem Kochen mit 10%<sub>ig</sub>. wss. HCl, Nadeln aus verd. A., F. 148° (Gasentw.), unl. in h. Bzl.; Ba·C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>, krystallinisch, unl. in W.; Ag<sub>2</sub>·C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>, weißer, krystallinischer Nd. — *Normaler α-Benzyl-β-methylglutaconsäureäthylester*, C<sub>17</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>C·C(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)X(—)·CH(CH<sub>3</sub>)·CH(—)·CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, aus der S. und alkoh. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Kp.<sub>18</sub> 193°. — *Labile trans-α-Benzyl-β-methylglutaconsäure*, C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub> = HO<sub>2</sub>C·C(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>):C(CH<sub>3</sub>)·CH<sub>2</sub>·CO<sub>2</sub>H, aus dem labilen Ester und alkoh. KOH, Nadeln aus Bzl., F. 134°, Gasentw. bei 200°, l. in Bzl.; das Ba- und Ca-Salz sind l. in W.; Ag<sub>2</sub>·C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>, weißes Krystallpulver.

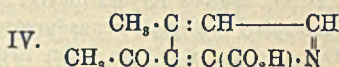
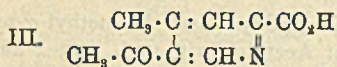
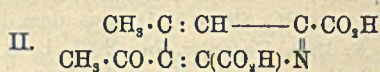
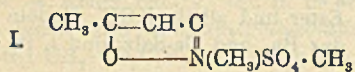
*α-Benzyl-β-methylglutaconsäureoxyanhydrid* (6-Oxy-3-benzyl-4-methyl-α-pyron), C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>, aus der n. Säure beim Erhitzen mit Acetylchlorid in 1/4 Stde., aus der labilen S. ebenso in ca. 3 Stdn., Prismen aus Bzl. + PAe., F. 69°, einbasische S.; K·C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>, Krystalle aus wss. KOH. Da die labile S. erheblich schwerer in das Oxyanhydrid übergeht als die stabile, dürfte sie die trans-Form sein; die cis-Form scheint nur in Form ihrer Salze aus dem Oxyanhydrid zu entstehen, denn wenn man das Oxyanhydrid unter solchen Bedingungen hydrolysiert, die zur labilen S. führen müßten, erhält man beim Ansäuern sofort das Oxyanhydrid zurück, das schnell aus der cis-S. entstehen dürfte. — *α-Benzyl-β-methylglutaconsäuresemianilid*, C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>O<sub>3</sub>N = HO<sub>2</sub>C·C(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>):C(CH<sub>3</sub>)·CH<sub>2</sub>·CO·NH·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, aus dem Oxyanhydrid und Anilin in Bzl., Tafeln aus verd. A., F. 149°, ll. in Ä. — *α-Benzyl-β-methylglutaconsäureoxyanil* (3-Oxy-2-phenyl-6-benzyl-5-methyl-1,2-dihydropyridon), C<sub>19</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N, aus dem Semianilid oder der Säure und Anilin bei 160° in 1/4 Stunde, Nadeln aus A., F. 128°, einbasische Säure. — *α-Benzyl-β-methylglutaconsäurechloranhydrid* (6-Chlor-3-benzyl-4-methyl-α-pyron), C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>Cl, aus der S. und 5 Teilen Acetylchlorid bei 100° in 3 Stdn., amorph, liefert mit Anilin in Bzl. das *Dianilid*, C<sub>25</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·NH·CO·C(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)X(—)·CH(CH<sub>3</sub>)·CH(—)·CO·NH·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, Nadeln aus verd. A., F. 190°, ll. in Ä., Bzl. (Journ. Chem. Soc. London 101. 1739—48. August. Sheffield. Univ. The Sorby Research Lab.)

FRANZ.

Otto Mumm und Clemens Bergell, *Über die freie Acetonoxalsäure und ihre Abkömmlinge*. Die Vff. haben unter Benutzung der Verff., die MUMM u. MÜNCHMEYER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 3335; C. 1911. I. 70) für die Darst. der Benzoylbrenztraubensäure angewandt haben, die *freie Acetonoxalsäure* darzustellen versucht. Die Verseifung des Acetonoxalsäureesters mit k., konz. HCl läßt sich nicht durchführen, u. von den Abbauprod. des *α-Methylimids des Acetonoxalsäurenitrils*, CH<sub>3</sub>·CO·CH<sub>2</sub>·C(:N·CH<sub>3</sub>)·CN, das aus dem *Anlagerungsprod. von Methylsulfat an das α-Methylisoxazol* (I.) durch Einw. von KCN gewonnen wird, kann nur das *Acetonoxalsäureamid*, CH<sub>3</sub>·CO·CH<sub>2</sub>·CO·CO·NH<sub>2</sub>, gefaßt werden. Dasselbe Amid entsteht bei der Einw. von wss. NH<sub>3</sub> auf das Na-Salz des Acetonoxalesters, während NH<sub>3</sub> mit Ester in alkoh. oder äth. Lsg. zunächst das Ammoniumsalz des Esters liefert, das bei Zimmertemp. in das *Imid des Acetonoxalesters*, CH<sub>3</sub>·CO·CH<sub>2</sub>·C(:NH)·CO<sub>2</sub>R, übergeht. — Die *freie Acetonoxalsäure*, CH<sub>3</sub>·CO·CH<sub>2</sub>·CO·CO<sub>2</sub>H, wird aus dem Na-Salz ihres Esters durch Verseifen mit k., wss. Alkalien erhalten, gibt mit Phenylhydrazin die 1-Phenyl-5-methylpyrazolcarbonsäure(3) u. mit Hydroxylamin die *α-Methylisoxazol-γ-carbonsäure*; durch diese Rkk. ist ihre Konstitution bewiesen. Mit Anilin setzt sie sich in verschiedener Weise um, je nachdem man mit salzsaurem Anilin in wss. Lsg. oder mit freiem Anilin in alkoh. Lsg. arbeitet. In ersterem Falle entsteht eine Verb., die mit FeCl<sub>3</sub> sofort eine intensive Rotfärbung gibt u. als das *Anilid der Acetonoxalsäure*, CH<sub>3</sub>·CO·CH<sub>2</sub>·CO·CO·NH·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, oder vielleicht als ihr *γ-Phenylimid*, CH<sub>3</sub>·C(:N·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)·CH<sub>2</sub>·CO·CO<sub>2</sub>H, anzusprechen ist, während das in alkoh. Lsg. entstehende Prod. sich nur ganz allmählich mit



$\text{FeCl}_3$  färbt u. als das  $\alpha$ -Phenylimid,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , anzusehen ist. Beim Kochen mit überschüssigem Anilin in A. treten 3 Mol. Anilin in die S. unter Abspaltung von 2 Mol. W. ein. Mit  $\text{NH}_3$  gibt die S. in äth. Lsg. ihr Ammoniumsalz. Dieses geht beim Aufbewahren in trockenem Zustand unter Abspaltung von W. in die 3-Picolin-4-methylketondicarbonensäure (II.) über. Letztere liefert beim Erhitzen unter  $\text{CO}_2$ -Abspaltung die 3-Picolin-4-methylketon-1 (oder 5)-carbonsäure (III. oder IV.).



Acetonoxalsäure,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . Aus dem nach CLAISEN u. STYLOS gewonnen Na-Salz des Acetonoxalsäureesters mittels 1 Mol. NaOH in 4-fach normaler Lsg. Prismen aus Bzl., F. 98°, l. in W., A., Chlf., Bzl., Ä., unl. in PAe. Sublimiert beim Erhitzen im Vakuum und unter gewöhnlichem Druck teilweise unzers.; gleichzeitig macht sich eine geringe Gasentw. bemerkbar. Gibt mit  $\text{FeCl}_3$  in alkoh. Lsg. momentan Rotfärbung. Liefert mit salzsaurem Phenylhydrin in wss. Lsg. die 1-Phenyl-5-methylpyrazol-3-carbonsäure und mit salzsaurem Hydroxylamin die  $\alpha$ -Methylisoxazol- $\gamma$ -carbonsäure. — Benzalacetoxalsäure,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . Aus der S. und Benzaldehyd in sd. alkoh. Lsg. in Ggw. von Piperidin. Krystalle aus Bzl., F. 165–166°; l. in A., Ä., W. u. Bzl., unl. in PAe. —  $\alpha$ -Phenylimid der Acetonoxalsäure,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . Aus der S. und Anilin in A. Orangegelbe Tafeln aus Bzl., F. 139°, wl. oder unl. in Ä., PAe. und W., sonst ll.; l. in Alkalien. Die  $\text{FeCl}_3$ -Rk. tritt nur allmählich ein. — Anilid der Acetonoxalsäure,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  (?). Aus der S. und salzsaurem Anilin in W. Hellgelbe Tafeln aus Bzl., F. 140–141°; gibt die  $\text{FeCl}_3$ -Rk. sofort. — Verb.  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{N}_8$ . Beim Kochen der S. mit überschüssigem Anilin in A. Hellgelbe Stäbchen aus A.; F. 170° (Zers.); ll. in A., wl. in Bzl., Chlf., Lg. und Ä.; unl. in W., l. in konz. HCl mit rotvioletter Farbe. Gibt die  $\text{FeCl}_3$ -Rk. erst nach mehreren Stunden. — 4-Methyl-3-acetylpyridindicarbonensäure(2) (II.). Beim Aufbewahren des acetonoxalsäuren Ammoniaks, das man beim Einleiten von  $\text{NH}_3$  in die äth. Lsg. der S. erhält. Krystallwasserhaltige Prismen aus W., schm. wasserhaltig bei 133°, wasserfrei bei 175° unter  $\text{CO}_2$ -Entw., ll. in A., Eg., W., wl. in Chlf. u. Ä., unl. in PAe., Lg., Bzl. Die wss. Lsg. färbt sich mit  $\text{FeSO}_4$  orange, eine Rk., die nach SKRAUP für die  $\alpha$ -Carbonsäuren des Pyridins charakteristisch ist. — 4-Methyl-3-acetylpyridincarbonensäure(6) (III. oder IV.). Aus der Dicarbonsäure beim Erhitzen über ihren F. oder beim Kochen mit Eg. Krystalle aus Eg. oder W., schm. bei ca. 260° unter  $\text{CO}_2$ -Entw.; gibt die Rk. mit  $\text{FeSO}_4$ . — Die Acetonoxalsäure wird durch NaOH oder konz.  $\text{NH}_3$  in Aceton und Oxalsäure gespalten.

Das  $\alpha$ -Methylisoxazol wird nach der Vorschrift von TOMASCHESKI (Inaug.-Diss., Kiel 1900) dargestellt, mit dem Unterschied, daß der Ameisensäureester im Überschuß angewendet wird, wodurch sich die Ausbeute an Natriumoxymethylenacetone von 83 auf 94% erhöht. —  $\alpha$ -Methylimid des Acetonoxalsäurenitrils,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CN}$ . Man erwärmt  $\alpha$ -Methylisoxazol mit Methylsulfat u. setzt das Anlagerungsprod. (I.) in wss. Lsg. mit KCN um. Krystalle aus W., F. 68°; ll. in A., Eg., Bzl., Ä. Färbt sich mit  $\text{FeCl}_3$  nach einiger Zeit rot. Gibt mit wss. NaOH das Na-Salz des Halbamids der Oxalsäure,  $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2\text{Na}$ . — Acetonoxalsäureamid,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ . Aus dem Nitril in Ä. mittels HCl oder aus dem Natriumacetonoxalester mittels konz.  $\text{NH}_3$ . Krystalle aus A., F. 131–132°



(Zers.), ll. in Eg., unl. in PAe. Die alkoh. Lsg. färbt sich mit  $\text{FeCl}_3$  sofort rot. Gibt mit salzsaurem Phenylhydrazin in W. das 1-Phenyl-5-methylpyrazol-3-carbonsäureamid. —  $\alpha$ -Imid des Acetonoxalsäureesters,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{NH}) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . Man leitet  $\text{NH}_3$  in äth. Lsg. des Esters und überläßt das erhaltene Ammoniumsalz längere Zeit sich selbst oder erhitzt es auf  $80-100^\circ$ . Prismen aus W., F.  $36-38^\circ$ , Kp.<sub>16</sub>  $115^\circ$  unter geringer Zers. Die Rotfärbung mit  $\text{FeCl}_3$  tritt erst nach einiger Zeit auf. Gibt bei vorsichtiger Einw. von  $\text{NaOH}$  Acetonoxalsäure. — Der Acetonoxalester gibt mit 20%ig.  $\text{NH}_3$  Oxamid. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3040—51. 26/10. [11/10.] Kiel. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

N. Schoorl, *Das Reduktionsvermögen der Zucker (Monosaccharide) und die Definition dieser Körper.* (Vgl. S. 1240.) Betrachtungen über die Frage, wie Zucker am zweckmäßigsten definiert werden. Vf. kommt zu dem Schluß, daß alle Aldole und Ketole mit CO- und CHOH-Gruppe in Nachbarstellung als Zucker betrachtet werden können. Dieselben sind ausgezeichnet durch Osazonbildung, dadurch, daß sie die TROMMERSche Probe geben, und dadurch, daß sie in schwach alkal. Cu-Lsg. stärker reduzierend wirken als in stark alkal. Cu-Lsg. (Chemisch Weekblad 9. 706—11. 31/8. [16/7.\*]) HENLE.

Wilhelm Manchot, *Über Kohlenoxyd bindende Eisensalze.* (Unter Mitwirkung von Ernest Merry und Pierre Woringen.) Abgesehen von einigen Beobachtungen in der Platingruppe kam bisher für die Bindung von Kohlenoxyd eigentlich nur Kupferchlorür in Frage. Aber auch hier besitzt das Chlorür nicht selbst die Fähigkeit, CO zu binden; erst durch sein Zusammentreten mit W. oder anderen Molekülen, wie  $\text{NH}_3$ , organischen Basen, entsteht ein Komplex, in welchen das Kohlenoxyd als Komponente eintritt. Vf. hat nun in dem Einwirkungsprod. von  $\text{NH}_3$  auf Nitroprussidnatrium eine Substanz aufgefunden, welche sowohl Kohlenoxyd, wie Stickoxyd und auch Sauerstoff bindet. Das Salz besitzt nach K. A. HOFMANN (Ztschr. f. anorg. Ch. 10. 264) die Zus. eines Trinatriumferropentacyanammins,  $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ . Die Ferropentacyanmonamminsalze nehmen in wss. Lsg. ziemlich glatt Kohlenoxyd auf, wobei das  $\text{NH}_3$  verdrängt wird. Wie die Unterss. zeigen (MERRY), ist die Bindung des CO jedoch nur bei großer Verdünnung eine vollständige; in etwas konzentrierteren Lsgg. erfolgt sie außerordentlich langsam und bleibt unvollständig. Auch die Temp. ist von Einfluß.

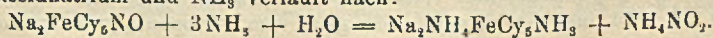
Führt man den Vers. in wss.  $\text{NH}_3$  aus, so wird kein CO aufgenommen. Bei der Bindung tritt das CO an die Stelle des  $\text{NH}_3$ . Aus diesem Grunde wird die CO-Aufnahme durch Verdünnung, Temperaturerhöhung, sowie durch Zusatz einer S. gefördert. Die Menge der zugesetzten S. und ihre Stärke spielen eine erhebliche Rolle. Bei den mit überschüssiger Essigsäure angestellten Verss. trat eine starke Verlangsamung der CO-Bindung ein. Zweckmäßig verwendet man nur wenig mehr als die einem Äquivalent entsprechende Menge Essigsäure. Alsdann wird glatt 1 Mol. CO gebunden. Einmal gebunden, ist das CO fest fixiert und läßt sich auch durch  $\text{NH}_3$  nicht wieder austreiben. Bei der Aufnahme des CO verschwindet die gelbe Farbe, und die Lsg. wird ganz oder fast ganz entfärbt. — Die entstandene CO-Verb. hat sich als identisch mit der Carbonylferrocyanwasserstoffsäure,  $\text{H}_3\text{FeC}_7\text{CO}$ , erwiesen (WORINGER), deren von J. A. MÜLLER (C. r. d. l'Acad. des sciences 104. 995) entdeckte Salze als Nebenprodd. bei der Verarbeitung der Reinigungsmasse der Gasfabriken gewonnen werden. Mit  $\text{FeCl}_3$  liefern die Salze eine charakteristische, dunkelvioletten Fällung, mit Ferrosulfat einen weißen Nd., der häufig bläulich war, wenn die Lsg. einige Zeit an der Luft gestanden hatte oder mit einem Oxydationsmittel versetzt worden war.

Wie CO wird auch Stickoxyd sehr glatt vom Ferropentacyanmonamin auf-



genommen. Hinsichtlich der Bedingungen gilt Ähnliches wie für CO. Entweder muß sehr stark verd. werden, oder man muß durch Zusatz der äquivalenten Menge Essigsäure das durch Stickoxyd zu verdrängende  $\text{NH}_3$  binden, um eine vollständige Umsetzung zu erzielen (Tabelle der Versuchsergebnisse im Original). Als Lösungsmittel diente eine dem Fe ca.  $1\text{--}1\frac{1}{2}$  mal äquivalente Menge Essigsäure; die Aufnahme verlief dann ziemlich rasch. Größere Essigsäuremengen wirken auch hier verzögernd. In verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wird überhaupt kein Stickoxyd aufgenommen. — Ähnlich wie bei n. Ferrosalzen färbt sich die essigsäure Lsg. bei der Absorption dunkelbraun, doch läßt sich durch Einleiten von  $\text{H}_2$  die braune Farbe nicht beseitigen; das Stickoxyd ist also fest gebunden. Läßt man die Lsg. einige Stunden in der Stickoxydatmosphäre stehen, so wird sie allmählich etwas heller, mehr rötlich, ohne daß eine Volumänderung eintritt. Eine Verfärbung der Lsg. erfolgt auch beim Stehen in der Atmosphäre eines indifferenten Gases. Die Lsg. gibt sofort nach dem Einleiten selbst sehr kleiner Mengen Stickoxyd auch bei Luftausschluß mit Schwefelalkalien eine sehr ähnliche Rk. wie Nitroprussidnatrium; Fällung mit  $\text{FeCl}_3$  blau, mit Cu-Acetat purpurviolett, mit Bleiacetat weiß. Die Fällungserscheinungen sind also andere als beim Nitroprussidnatrium; das erste Einwirkungsprod. ist jedenfalls von diesem durchaus verschieden. Es muß daher als das Nitroprussidsalz der Ferrostufe,  $\text{Na}_2\text{FeCy}_5\text{NO}$ , bezeichnet werden. Eigentümlicherweise wird die Anlagerung von Stickoxyd durch Ggw. von starker Essigsäure, sowie verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  verhindert, während  $\text{NH}_3$  hier keine hindernde Wrkg. ausübt.

Auch Sauerstoff vermag das Ferropentacyanamin aufzunehmen; die Bindung erfolgt jedoch langsam, und es wird nicht 1 Mol., sondern nur 1 Äquivalent aufgenommen. Dabei färbt sich die Fl. dunkel und zeigt, wenn nicht sauer, eine leichte Trübung. Nach dem Ansäuern setzt sie aus angesäuertem KJ Jod in Freiheit, was das  $\text{NH}_3$ -Derivat nicht tut. Es findet also Oxydation des Ferroeisens zur Ferriform statt. — Da eine Absorption von Äthylen und Acetylen nicht beobachtet wurde, so läßt sich das Verf. zur Trennung von Gemischen dieser Gase mit CO benutzen. Kupferchlorür wäre hier nicht brauchbar, da es sich mit allen drei Gasen verbindet. — Im direkten Sonnenlicht wird aus den Ferropentacyanokohlenoxydsalzen Kohlenoxyd wieder abgespalten. Eine konz., wss. Lsg. zeigt sofort lebhaftes Gasentw.; aus 10 g K-Salz wurden in 3 Stdn. 40 cem CO freigemacht. — Im Gegensatz zu HÜFNER kam Vf. zu dem Resultat, daß beim Blutfarbstoff CO und Stickoxyd sich Mol. für Mol. vertreten. Das Gleiche gilt in diesem Falle. — Gemeinsam mit WORINGER hat Vf. die Einw. des  $\text{NH}_3$  auf Nitroprussidnatrium näher untersucht. Übergießt man nach K. A. HOFMANN 30 g Nitroprussidnatrium mit 120 cem W., sättigt mit  $\text{NH}_3$  und filtriert nach mehrstündigem Stehen das Auskristallisierte ab, ohne eine vollständige Umsetzung abzuwarten, so erhält man das Salz mit dem Verhältnis  $\text{Fe} : \text{Na} = 1 : 3$ . Es läßt sich aus wenig k. W. durch verd. A. umkristallisieren; ziemlich zersetzlich. HOFMANN fand, nachdem das Salz 1 Stde. auf Ton gelegen hatte, die Zus. zu  $\text{Na}_2\text{FeCy}_5\text{NH}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ . Ein Präparat des Vfs., welches über  $\text{CaCl}_2$  gewichtskonstant geworden war, ergab die Zus.  $\text{Na}_2\text{FeCy}_5\text{NH}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Die Substanz ist hygroskopisch, gegen Feuchtigkeit sehr empfindlich. — Läßt man dagegen bei der Darst. bis zum vollständigen Verschwinden des Nitroprussidnatriums stehen, so verschiebt sich das Verhältnis  $\text{Fe} : \text{Na}$  auf zwischen 1 : 3 und 1 : 2 liegende Werte; schließlich gelangt man zu einem neuen *Dinatriumammoniumsalz* (1 : 2). Durch unvollständigen Umsatz und unvollständige Fällung wird das Verhältnis 1 : 3 begünstigt. Das neue Salz  $\text{Na}_2(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$  bildet gelbe Krystalle (aus W. durch A.). — Gelegentlich wurden Salze mit  $\text{Fe} : \text{Na}$  kleiner als 1 : 2 gewonnen. — Die Rk. zwischen Nitroprussidnatrium und  $\text{NH}_3$  verläuft nach:





In der Reaktionsflüssigkeit läßt sich  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  nachweisen. Das primär entstehende Dinatriumammoniumsals setzt sich in sekundärer Rk. zu dem schwerer l. Trinatriumsalz um. Beide Salze binden in wss. Lsg. CO unter B. von Salzen der Carbonylferrocyanwasserstoffsäure:  $\text{R}_3\text{FeCy}_5\text{NH}_3 + \text{CO} = \text{R}_3\text{FeCy}_5\text{CO} + \text{NH}_3$ . Durch Aufnahme von NO bilden sich Nitroprussidsalze der Ferrostufe,  $\text{R}_3\text{FeCy}_5\text{NO}$ , zu denen Nitroprussidnatrium,  $\text{Na}_3\text{FeCy}_5\text{NO}$ , im Verhältnis der zugehörigen Ferri-verb. steht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2869—79. 26/10. [17/9.] Würzburg. Chem. Inst. d. Univ.) Jost.

Wilhelm Manchot und Julius Haas, *Über Kachlers Äthyleneisenchlorür*. Im Gegensatz zum roten Blutfarbstoff besitzen die n. Eisensalze nicht die Fähigkeit, Äthylen zu binden. Beim Kupferchlorür ist die Äthylenverb. viel zersetzlicher als die CO-Verb. Da selbst die CO bindenden Salze des Ferropentacyanmonamins,  $\text{R}_3\text{FeCy}_5\text{NH}_3$  (s. vorstehendes Ref.), Äthylen nicht zu binden vermögen, so war zu vermuten, daß Äthylenverbh. des Eisens gleichfalls nicht existenzfähig sein würden. Nun beschreibt KACHLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 2. 510) ein Äthyleneisenchlorür,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{FeCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ , welches er durch Erhitzen im Rohr auf  $140\text{--}150^\circ$  von Eisenchlorid in Ä. erhielt, am besten in Ggw. von P in  $\text{CS}_2$ . Vf. konnten ein den KACHLERSchen Angaben äußerlich entsprechendes Produkt isolieren; es sind Krystalle, die bereits dem bloßen Auge blind erscheinen; u. Mk. sind sie trübe und zeigen Auswüchse, Erscheinungen, die auf eine teilweise Verwitterung oder Zers. hinweisen. Das Prod. konnte nicht an der Luft, wohl aber über  $\text{CaCl}_2$  gewichtskonstant erhalten werden. Beim Wägen im offenen Gefäß nahm das Gewicht fortgesetzt zu. KACHLER teilt nur Zahlen über die Best. des Krystallwassers mit. Vf. fand bei der C-H-Best. statt der berechneten 12,58% C und 4,23% H ca. 3% C und ca. 2,8% H. Es liegt also nicht eine Äthylenverb. des Eisenchlorürs, sondern ein Ä.-Additionsprod. vor, welches aber, ehe es zur Analyse gebracht werden konnte, schon größtenteils zerfallen war. Beim Erhitzen entwickelt die Verb. nach KACHLER ein Gas, das mit grüner Flamme brennt. Erhitzt man, statt in freier Flamme, in einer H-Atmosphäre auf  $100^\circ$ , so erhält man eine Fl., die nach Geruch und Kp. leicht als Ä. zu identifizieren ist. Die Grünfärbung der Flamme ist auf Ggw. von HCl, vielleicht auch Chloräthyl, zurückzuführen. — Auch die Darst. der von CHOJNACKI (Zeitschr. f. Chemie 1870. 419) beschriebenen Äthylenverb. des Eisenbromürs,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{FeBr}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ , gelang nicht. CHOJNACKI hat beim Einleiten von Äthylen in eine wss. Lsg. von Eisenbromür reichliche Absorption des Gases beobachtet; er dampfte in einem lebhaften  $\text{CO}_2$ -Strom ein. Während ersteres sich durch die starke Löslichkeit des Äthylens in W. erklärt, dürfte die fragliche Verb. das Eindampfen kaum ertragen haben. Auch hier wurde s. Z. keine C-H-Best. gemacht, sondern die Formel auf Grund der Zahlen für Fe, Br und W. aufgestellt. Ein Prod. der angegebenen Zus. konnte nicht erhalten werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3052—55. 26/10. [8/10.] Würzburg. Chem. Inst. d. Univ.) Jost.

J. de Kowalski und E. Banasiński, *Über die Absorption des Lichtes in Lösungen des Benzols und einiger seiner Derivate bei niedriger Temperatur*. In der Hauptsache bereits referiert; vgl. S. 1625. — Bezüglich der mit Toluol und Xylol erhaltenen Resultate sei folgendes nachgetragen: Toluol gibt in alkoholischen Lsgg. (0,167%) bei der Temp. der fl. Luft ein viel schärferes u. deutlicheres Spektrum als bei gewöhnlicher Temp. Im ganzen wurden 15 Banden gemessen, die nach Stärke und Deutlichkeit in 2 Gruppen eingeteilt werden können; die Banden der Nebengruppe fallen zwischen die der Hauptgruppe, sind aber in bezug auf diese nicht so regelmäßig verteilt, wie in jeder Gruppe für sich. Mit alkoh. o-Xylollsgg. (0,14 und 0,81%) beobachtet man bei  $-192^\circ$  7, bzw. 9 Banden, zwischen deren



Lage ein zahlenmäßiger Zusammenhang sich nicht auffinden ließ. Wie beim Toluol bewirkt die Temp.-Erniedrigung nur eine geringe Verschiebung der kurzwelligen Grenze nach Ultraviolett. m-Xylol läßt in alkoh. Lsgg. sowohl bei 15°, als auch bei —90 u. —192° 12 Banden erkennen. Der Bau des Spektrums ist ziemlich regelmäßig, kann aber nicht durch eine einzige Formel wiedergegeben werden. Lsgg. von p-Xylol geben bei 15° und bei —90 u. —192° 14 Banden (die letzten 6 verschwommen), deren Lagebeziehungen ebenfalls keine einfache Formulierung zulassen. Die numerischen Resultate müssen in den Tabellen des Originals eingesehen werden. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau. Reihe A. 1912. 416—35. Mai. [6/5].)

BUGGE.

**Hermann Suida**, *Zur Autoxydation der Benzolkohlenwasserstoffe im Lichte*. (Vorläufige Mitteilung.) Vf. hat durch ähnliche Verss. wie BENRATH u. v. MEYER (S. 1458) nachgewiesen, daß bei der Autoxydation der Benzolhomologen in wenigen Stunden der Belichtung erhebliche Mengen von Kohlenwasserstoffperoxyden gebildet werden, und daß diese erste Reaktionsphase, die in neutralen u. s. Modifikationen auftritt, eine bedeutende Beständigkeit zeigt (falls nicht andere Substanzen zugegen sind), daß also zunächst mit Aldehyden nicht zu rechnen ist. Da Phenanthrenchinon nicht autoxydiert wird (l. c.), Toluol u. Xylol aber nach den Verss. des Vf. zuerst Sauerstoff in aktiver Form anlagern, ist anzunehmen, daß Phenanthrenchinon einen geeigneten Acceptor für den durch Autoxydatoren aktivierten O darst., selbst aber kein Autoxydator ist. Bei den KW-stoffen allein kann die Rk.  $R + O_2 \rightleftharpoons RO_2$  nicht so rasch vor sich gehen, weil bei allen Peroxyden unter aktinischer Bestrahlung das Gleichgewicht stark nach links verschoben ist, und die  $RO_2$ -Moleküle wegen der geringen Neigung der KW-stoffe, als Acceptor zu wirken, nur langsam fortgeschafft werden. Entfernt ein anderer, leicht oxydabler Körper, z. B. Phenanthrenchinon, die  $RO_2$ -Moleküle rasch, so erklärt sich aus der nun erfolgenden Verschiebung des Sauerstoffgleichgewichtes die Beschleunigung der Gesamtreaktion. Eine Molekülzusammenlagerung bei der Sekundärreaktion erscheint auch hier besonders bei Zuhilfenahme von Partialanlagen verständlich. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2909—10. 26/10.; 3168. 9/11. [7/10.] Wien. Photochem. Lab. d. Graphischen Lehr- u. Versuchsanst.) HÖHN.

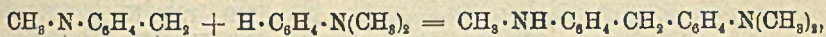
**C. Mannich und R. Kuphal**, *Über einige Derivate des Benzylamins*. Vf. haben einige Derivate des Benzylamins mit dem Skelett  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C \cdot C$  dargestellt u. — ohne Erfolg — versucht, dieselben durch Ringschluß in Isochinolin-derivate zu verwandeln. — *Oxäthylbenzylmethylamin*,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$ , durch 2 stdg. Erhitzen von Benzylmethylamin mit Äthylenchlorhydrin im Rohr auf 110°, farbloses Öl, Kp.<sub>14</sub> 133—135°;  $C_{10}H_{13}O_2N_2PtCl_6$ , Krystalle aus A., F. 173°. Wird beim Erhitzen mit  $P_2O_5$  im Rohr auf 200° in *Benzylvinylmethylamin*,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot CH : CH_2$ , verwandelt; Chlorhydrat, weiße Nadeln aus Essigester + A., F. 218—220°;  $C_{20}H_{28}N_2PtCl_6$ , orangefelbe Blättchen, F. 215—216° unter Zers. — *Oxäthyl-3,4-methylenedioxybenzylamin*,  $CH_2 < O_2 > C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$ , durch 10 stdg. Erhitzen von 3,4-Methylenedioxybenzylamin und Äthylenchlorhydrin auf 140°, Kp.<sub>14</sub> 198—205°;  $C_{10}H_{13}O_3N \cdot HCl$ , weiße Blättchen, F. 150—151°. — *3,4-Methylenedioxybenzylaminoacetal*,  $CH_2 < O_2 > C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2$ , aus Methylenedioxybenzylamin und Chloracetal bei 140°, farblose Fl., Kp.<sub>12</sub> 197—202°;  $C_{14}H_{21}O_4N \cdot HCl$ , Krystalle aus verd. A., F. 160° unter Zers., ll. in W., swl. in A., fast unl. in Aceton. — *Dichloracetbenzylamid*,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CHCl_2$ , aus Benzylamin und Dichloressigester, Krystalle aus verd. A., F. 95—96°, unl. in W., l. in den organischen Lösungsmitteln. — *Dichloracet-3,4-methylenedioxybenzylamid*,  $CH_2 < O_2 > C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CHCl_2$ , aus Methylenedioxybenzylamin und Dichloressigester, weiße Nadeln aus verd. A., F. 136—137°, l. in den organischen



Lösungsmitteln. — *Dichloracetbenzylmethyamid*,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot CHCl_2$ , aus Benzylmethylamin und Dichloressigester, weiße Nadeln aus verd. A., F.  $63^\circ$ , l. in den organischen Lösungsmitteln. — *3,4-Methylenedioxybenzylamin und Oxamäthan*,  $CH_2 \langle O_2 \rangle C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH_2$ , aus den Komponenten in alkoh. Lsg., Blättchen aus sd. Eg., F.  $205-206^\circ$ , swl. in W. und den organischen Lösungsmitteln, entwickelt beim Kochen mit Natronlauge  $NH_3$ . — *Benzylmethylamin und Oxamäthan*,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot CO \cdot NH_2$ , aus den Komponenten im Rohr bei  $180^\circ$ , Krystalle aus Bzl., F.  $86-87^\circ$ , ll. in den meisten Lösungsmitteln, swl. in Ä., unl. in Lg. (Arch. der Pharm. 250. 539-47. 5/10. Berlin. Pharm. Inst. d. Univ.)

DÜSTERBEHN.

J. v. Braun und O. Kruber, *Synthesen in der fettaromatischen Reihe. VIII. Tertiäre Derivate des Ortho- und Paraaminobenzylalkohols*. (7. Mitteilung; v. BRAUN, DEUTSCH, S. 1439.) v. BRAUN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2155; C. 1908. II. 702) hat die B. von Diphenylmethanderivaten aus aromatischen Aminen und p-Aminobenzylanilin, bzw. seinen Derivaten in salzsaurer Lsg. durch die Annahme der intermediären B. von Aminobenzylalkohol erklärt. Um diese Annahme zu beweisen, werden die tertiären Aminobenzylalkohole dargestellt und ihr Verhalten gegen aromatische Basen untersucht. Die tertiären Aminoalkohole entstehen bei der Einw. eines großen Überschusses von Formaldehyd auf tertiäre aromatische Basen. Es sind dargestellt worden: 4-Dimethylaminobenzylalkohol, 4-Diäthylaminobenzylalkohol, 4-Dimethylamino-3-methylbenzylalkohol, 2-Dimethylamino-5-methylbenzylalkohol und p-Piperidinobenzylalkohol. Die Kondensation dieser Verb. mit Dimethylanilin erfolgt wie bei dem unsubstituierten Benzylalkohol beim Erhitzen mit  $ZnCl_2$  (weniger gut mit konz.  $H_2SO_4$ ). Der Vers., eine Kondensation durch Kochen in verd. saurer Lsg. herbeizuführen, zeigt, daß die Vereinigung nur eine minimale ist. Aus diesem Befunde ergeben sich folgende Schlüsse. 1. Der Anhydridzustand der primären und sekundären Aminobenzylalkohole wirkt reaktionsbefördernd, bei ihrer Umsetzung mit aromatischen Aminen und Phenolen handelt es sich um eine Addition dieser Verb. an die N·C-Bindung, z. B.:



und nicht um eine eigentliche Kondensation. — 2. Dasselbe ist bei dem Tetramethyldiaminobenzhydrol,  $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ , in sauren Lsgg. der Fall, wo eine Umsetzung mit Aminen leicht erfolgt und auf die Ggw. chinoider Komplexe, wie  $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : C_6H_4 : N(CH_3)_2Cl$ , zurückzuführen ist, während das nicht zur chinoiden Anhydrierung befähigte Dimethylaminobenzhydrol,  $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$ , erst mit  $ZnCl_2$  zur B. des Triphenylmethancomplexes erhitzt werden muß. — 3. Die übliche Annahme bezüglich der Tetramethyldiaminodiphenylmethanbildung, Formaldehyd kondensiere sich in verd. saurer Lsg. mit Dimethylanilin erst zu Dimethylaminobenzylalkohol, und dieser reagiere weiter mit einem zweiten Molekül Base, ist nicht richtig. Beide Prozesse sind unabhängig voneinander. — 4. Die Rk. zwischen Aminobenzylanilin und seinen Derivaten einerseits und aromatischen Monoaminen andererseits kann nicht unter primärer hydrolytischer Abspaltung eines Aminobenzylalkohols vor sich gehen.

2-Dimethylamino-5-methylbenzylalkohol,  $(CH_3)_2N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH_2 \cdot OH$ . Beim Erwärmen von Dimethyl-p-toluidin, konz. HCl und der dreifachen Menge 40%ig. Formaldehydlsg. Gelbes Öl von schwachem Geruch, Kp. ca.  $250^\circ$  unter geringer Zers., Kp.<sub>10</sub>  $135-136^\circ$ ; erstarrt in Eis zu einer schneeweißen Krystallmasse, die bei  $30^\circ$  schm. — *PtCl<sub>4</sub>-Salz*. Rote Krystalle aus W., F.  $182^\circ$  (Zers.); ll. in h. W. — *Pikrat*,  $C_{10}H_{15}ON \cdot C_6H_5O_7N_3$ . Gelbe Blättchen, F.  $160^\circ$ ; wl. in A. — *Jodmethylat*,  $C_{11}H_{15}ONJ$ . Tafeln, F.  $147^\circ$  (Zers.); wl. in A. — Wird das für

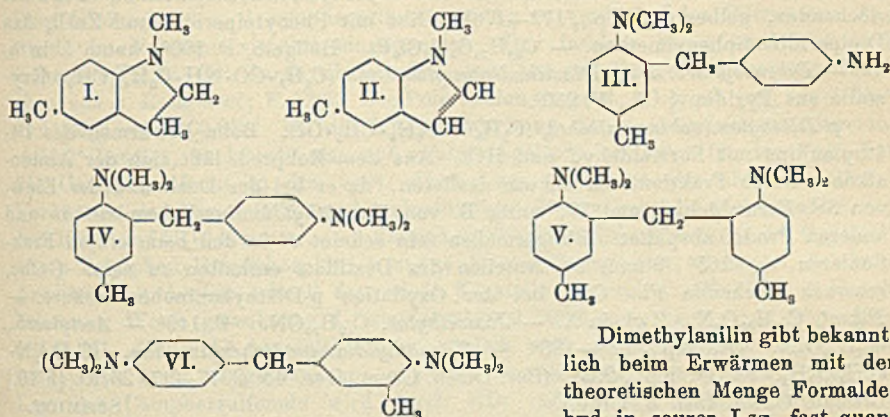


die Darst. des obigen Aminobenzylalkohols benutzte Reaktionsgemisch länger als 24 Stdn. gekocht, so erhält man neben dem Alkohol die entsprechende *Carbon-säure*,  $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , die auch aus dem Aminoalkohol durch Oxydation mit  $\text{CrO}_3$  in saurer Lsg. gewonnen wird. —  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N} \cdot \text{HCl}$ . F. 188—189° (Zers.). — *Pt-Salz*. Gelbe Krystalle, F. 217—218°. — *Verb.*  $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ . Das salzsaure Salz entsteht beim Erhitzen des Aminoalkohols mit konz.  $\text{HCl}$  im Rohr auf 100°. —  $(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{NCl} \cdot \text{HCl})_2\text{PtCl}_4$ . Gelbrote Krystalle, F. 195°. — *Verb.*  $[(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2]_2\text{O}$ . Aus dem eben erwähnten Hydrochlorid der Chlorbase, das auch aus dem Aminoalkohol und  $\text{PCl}_5$  entsteht, mittels  $\text{W}$ . oder Alkali oder aus dem Aminoalkohols mittels konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Dickes, farbloses Öl,  $\text{Kp}_{16}$  222—224°. Gibt beim Kochen mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  den Dimethylaminomethylbenzylalkohol. — *Pikrat*. F. 175°, fast unl. in  $\text{A}$ . — *Jodmethylat*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{ON}_2\text{J}_2$ . F. 186°; wl. in  $\text{A}$ , ist etwas hygroskopisch. — *Acetylverb. des Dimethylaminomethylbenzylalkohols*,  $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ . Aus dem Aminoalkohol in  $\text{A}$ . mittels Acetylchlorid in Ggw. von  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Farblose Fl.,  $\text{Kp}_{16}$  144—145°. — *Pikrat*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_6\text{N}_4$ . Gelbe Nadeln, F. 117°; ll. in  $\text{A}$ . —  $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{N}_4\text{PtCl}_6$ . Gelbrote Krystalle, F. 169°; ll. in  $\text{W}$ .; zers. sich beim Kochen der wss. Lsg. — *Benzoylverb.*,  $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . Dickes Öl,  $\text{Kp}_{16}$  226—228° unter geringer Zers. — *Pikrat*,  $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{O}_9\text{N}_4$ . F. 137—138°; wl. in  $\text{A}$ . — *m-Nitrobenzoylverb.*,  $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ . Krystalle aus  $\text{A}$ , F. 64°. — *Pikrat*,  $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{O}_{11}\text{N}_5$ . F. 154°; fast unl. in  $\text{A}$ . — *as-m-Dimethylxylydin*,  $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$ . Aus dem Dimethylaminomethylbenzylalkohol mittels  $\text{Na} + \text{A}$ . oder beim Erhitzen mit  $\text{ZnCl}_2$  auf 180°. — *Pikrat*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_7\text{N}_4$ . F. 123—124°. —  $\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{Cl}_6\text{Pt}$ . F. 219°. — Die Vff. vermuteten in dem bei der Einw. von  $\text{ZnCl}_2$  auf den Aminoalkohol gewonnenen Prod. zuerst das *Bz-3-Methyl-N-methyldihydroindol* (I.) und haben daher nach dem Verf. von HEGEL (LIEBIGS Ann. 232. 214; C. 86. 674) aus dem Methyl-p-tolynitrosamin das *Bz-3-Methyl-N-methylindol* (II.) und aus diesem durch Reduktion mit Zinkstaub und  $\text{HCl}$  das Dihydroderivat zum Vergleich synthetisch dargestellt. Das Dihydroderivat erwies sich als völlig verschieden von dem  $\text{ZnCl}_2$ -Reaktionsprod. — *Bz-3-Methyl-N-methylindol* (II.).  $\text{Kp}_{17}$  138°,  $\text{Kp}_{763}$  232°; D.  $^{20}$  1,0242. — *Bz-3-Methyl-N-methyldihydroindol* (I.).  $\text{Kp}_{18}$  119—120°,  $\text{Kp}_{755}$  233—234°; D.  $^{20}$  0,9811. — *Pt-Salz*. F. 203—204°. — *Pikrat*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_7\text{N}_4$ . Orangegelb; F. 177°; wl. in  $\text{A}$ . — Der Dimethylaminomethylbenzylalkohol zeigt mit Phenol, Resorcin oder Dimethylanilin in saurer Lsg. auch bei 15—20-stdg. Erwärmen keine Rk.; mit sekundären Basen, wie Methylanilin, erfolgt unter gleichen Bedingungen nur spurenweise Umsetzung; erst mit primären Basen entstehen Kondensationsprodd. in faßbarer Menge. *Verb.*  $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_2$  (III.). Aus dem Aminoalkohol, Anilin und 15%ig.  $\text{HCl}$ . Dicke Fl.,  $\text{Kp}_{17}$  220—224°. — Bei der Benutzung von  $\text{ZnCl}_2$  als Kondensationsmittel lassen sich tertiäre Basen mit dem Aminoalkohol zur Rk. bringen. — *Tetramethyldiaminophenyltolylmethan* (IV.). Neben Dimethylxylydin aus dem Aminoalkohol, Dimethylanilin und  $\text{ZnCl}_2$  bei 180°. Krystalle, F. 83—84°;  $\text{Kp}_{16}$  250—252°. —  $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_4 \cdot 2\text{HCl}$ . F. 203°. — *Pikrat*,  $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{N}_8\text{O}_{14}$ . Rotgelbe Blättchen, F. 180—182°; swl. in  $\text{A}$ . — *PtCl<sub>4</sub>-Salz*. F. 197°. — *Jodmethylat*,  $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{J}_2$ . F. 204°; l. in  $\text{W}$ . und  $\text{A}$ . — Bei der Verwendung von konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  an Stelle von  $\text{ZnCl}_2$  entsteht bei der Dimethylanilinkondensation neben dem Phenyltolylmethanderivat die oben beschriebene Ätherverb.  $\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{ON}_2$ . — *Tetramethyldiaminoditolylmethan* (V.). Aus dem Aminoalkohol, Dimethyl-p-toluidin und  $\text{ZnCl}_2$ . Sehr zähes, gelbes Öl,  $\text{Kp}_{16}$  212—214° (vgl. v. BRAUN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2145; C. 1908. II. 702).

4-Dimethylamino-3-methylbenzylalkohol,  $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ . Beim Erhitzen von Dimethyl-o-toluidin mit konz.  $\text{HCl}$  und überschüssigem Formaldehyd. Gelbe Fl.,  $\text{Kp}_{11}$  147°; die Lsgg. in  $\text{SS}$ . sind farblos. — *Pikrat*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{ON} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7\text{N}_5$ .



F. 119°. — *Jodmethylat*. Dicker Sirup. — *Acetylverb.*,  $C_{10}H_{14}N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . Fl., Kp.<sub>16</sub> 156—158°. — *Pikrat*,  $C_{18}H_{20}O_9N_4$ . F. 133°; ll. in A. — *m-Nitrobenzoylverb.*,  $C_{16}H_{14}NO \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . F. 64°; zw. in A. — *Pikrat*,  $C_{23}H_{21}O_{11}N_5$ . F. 120°, fast unl. in A. Der Aminoalkohol wird durch  $Na + A$  nur schwierig zum *as-m*-Dimethylxylidin reduziert. — *Verb.*  $C_{18}H_{24}N_2$  (VI.). Aus dem Aminoalkohol, Dimethylanilin und  $ZnCl_2$ . Dickes Öl, Kp.<sub>17</sub> 247—249°. — *Pikrat*,  $C_{30}H_{30}O_{14}N_6$ . F. 183°; swl. in A. — Der Aminoalkohol setzt sich in wss., saurer Lsg. mit aromatischen Basen nicht um.



Dimethylanilin gibt bekanntlich beim Erwärmen mit der theoretischen Menge Formaldehyd in saurer Lsg. fast quantitativ

Tetramethyldiaminodiphenylmethan. Bei einem Überschuß von Aldehyd entstehen höher sd. Kondensationsprodd. Nach dem DRP. 105105 (C. 1900. I. 239) entsteht der *p*-Dimethylaminobenzylalkohol glatt aus Dimethylanilin in salzsaurer Lsg. mit 1 Mol. Formaldehyd bei niedriger Temp.; in dieser Form ist die Angabe ebenso unrichtig, wie die gegenteilige von G. COHN (Chem.-Ztg. 24. 564; C. 1900. II. 324), wonach sich aus Dimethylanilin u. Formaldehyd überhaupt kein Dimethylaminobenzylalkohol erhalten läßt. Der fragliche Aldehyd entsteht stets aus seinen Komponenten, aber immer nur in geringer Menge. Die Angabe von ROUSSET (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 11. 318; C. 94. I. 896), daß der Dimethylaminobenzylalkohol bei der Einw. von KOH auf Dimethylaminobenzaldehyd entstehe, ist unrichtig. Bei der Rk. geht ein Teil des Aldehyds in entsprechende S. über, der größte Teil bleibt unverändert. — *p-Dimethylaminobenzylalkohol*,  $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot OH$ . Neben Tetramethyldiaminodiphenylmethan aus 1 Gewichtsteil Dimethylanilin, 1 Gewichtsteil konz. HCl und 2 Gewichtsteilen Formalinlsg. auf dem Wasserbade. Gelbes Öl, Kp.<sub>8</sub> 119—120°; Kp.<sub>13</sub> 131—132°. — *Pt-Salz*. Rote Krystalle. F. 181°; wl. in k. W. — *Pikrat*,  $C_{15}H_{16}O_8N_4$ . Gelbe Nadeln, F. 130°. — *Jodmethylat*,  $C_{16}H_{16}ONJ$ , F. 126°; l. in A. — *p-Dimethylaminobenzylchlorid*,  $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2Cl$ . Aus dem Aminoalkohol und konz. HCl im Rohr bei 100°. —  $C_{18}H_{26}N_2Cl_8Pt$ . Hellgelb; F. 187°; sll. in W. — *Acetylverb. des p-Dimethylaminobenzylalkohols*,  $C_9H_{12}N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . Kp.<sub>16</sub> 142—144°. — *Pikrat*,  $C_{17}H_{18}O_9N_4$ . F. 113—114°; ll. in A. — *Benzoylverb.*,  $C_9H_{12}N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ . Dickes Öl, Kp.<sub>16</sub> 216—218°. — *Pt-Salz*. Amorph, F. 179—180°. — *Pikrat*,  $C_{22}H_{20}O_9N_4$ . Gelbe Nadeln, F. 117°. — *m-Nitrobenzoylverb.*,  $C_9H_{12}N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . Fest, F. 51°; wl. in A. — *Pikrat*,  $C_{22}H_{19}O_{11}N_5$ . F. 146°; fast unl. in A. — Beim Erhitzen des Aminoalkohols in wss.-saurer Lsg. mit aromatischen Basen findet nur eine minimale Umsetzung statt. Sehr glatt wird *Tetramethyldiaminodiphenylmethan*,  $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ , beim Erhitzen des Aminoalkohols mit Dimethylanilin und  $ZnCl_2$  gebildet. Durch diese Rk. ist die Konstitution des Aminoalkohols bewiesen. Die Reduktion des Aminoalkohols



mittels Na + A. erfolgt nur sehr schwierig; es entstehen hierbei sehr geringe Mengen Dimethyl-p-toluidin.

Beim Erhitzen von N-Phenylpiperidin mit überschüssigem Formaldehyd und HCl entstehen das *Dipiperidinodiphenylmethan*,  $C_5H_{10}N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NC_5H_{10}$ , u. der *p-Piperidinobenzylalkohol*,  $C_5H_{10}N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot OH$ . — *Dipiperidinodiphenylmethan*. Aus p-Diaminodiphenylmethan und 1,5-Dibrompentan. Krystalle aus A., F. 84°. — *Pt.-Salz*. Zers. sich von 235° ab; wl. in h. W. — *Jodmethylat*,  $C_{26}H_{36}N_2J_2$ . Krystalle aus W., F. 217° (Zers.), wl. in A. — *p-Piperidinobenzylalkohol*. Schwach riechendes, gelbes Öl, Kp.<sub>12</sub> 172—176°. Gibt mit Phenylpiperidin und  $ZnCl_2$  das *Dipiperidinodiphenylmethan*. —  $C_{24}H_{30}O_2N_2Cl_6Pt$ . Hellgelb, F. 190°; kaum l. in h. W. — *Dibenzoylverb. des p-Diaminodiphenylmethans*,  $(C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4)_2CH_2$ . Krystalle aus Pyridin + A., F. 250°.

*p-Diäthylaminobenzylalkohol*,  $(C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot OH$ . Beim Erwärmen des Diäthylanilins mit Formaldehyd und HCl. Aus dem Robprod. läßt sich der Aminoalkohol durch Fraktionieren schwer isolieren, da er bei der Dest. und der Einw. von SS. Formaldehyd und W. unter B. von *Tetraäthylldiaminodiphenylmethan* und anderen Prodd. abspaltet. Einigermaßen rein scheint er in dem beim ersten Fraktionieren um 165° (9 mm) sd. Anteilen des Destillats enthalten zu sein. Gelbe, schwach riechende Fl. Gibt bei der Oxydation p-Diäthylaminobenzoesäure. — *Pikrat*,  $C_{17}H_{20}O_8N_4$ . Zwl. in A. — *Jodmethylat*,  $C_{12}H_{20}ONJ$ . F. 149°. — *Acetylverb.*,  $C_{18}H_{19}O_2N$ . Öl, Kp.<sub>17</sub> 178—180°. — *Tetraäthylldiaminodiphenylmethan*,  $[(C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4]_2CH_2$ . F. 41°; Kp.<sub>10</sub> 253°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2977—97. 26/10. [5/10.] Breslau. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

E. Wedekind, *Über das d-Campfersulfonat des Methyläthylpropylisobutylammoniums*. 45. Mitt. über das as. N-Atom. (44. Mitt.: Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 1298; C. 1912. I. 1912.) Vf. veröffentlicht einige mehrere Jahre zurückliegende Verss., durch welche die Nichtspaltbarkeit der LE BELSchen Base mittels des Campfersulfonats bestätigt wird. Das Methyläthylpropylisobutylammonium-d-campfersulfonat erwies sich als einheitlich; das wiederholt umkrystallisierte Salz zeigte lediglich die Molekulardehng des d-Campfersulfonsäureions. Das Jodid wurde aus *Äthylpropylisobutylamin* (F. 145—146°) und Methyljodid dargestellt. Ersteres gewann man aus Äthylisobutylamin durch Einw. von Propyljodid in Ggw. von KOH; unveränderte Sekundärbase wurde als Nitrosamin entfernt. Äthylpropylisobutylamin liefert ein in A. l., krystallinisches Chloroplatinat. Das mit  $CH_3J$  erhaltene Jodid zeigt nach dem Umkrystallisieren den F. 197°. — Das Methyläthylpropylisobutylammonium-d-campfersulfonat,  $C_{30}H_{50}O_4NS$ , wurde aus dem Jodid durch Umsetzung mit der berechneten Menge Ag-Campfersulfonat im Aceton-Essigestergemisch gewonnen; farblose, krystallinische M., F. 223°. Nach einer fraktionierten Krystallisation aus Essigester zeigte der wl. Teil bei der Polarisierung  $[\alpha]_D = +14,55$  und  $[M]_D = +56,6^\circ$ . Da die Molekulardehng des d-Campfersulfonsäureions  $+51,7^\circ$  beträgt, ist keine Spaltung eingetreten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2940—42. 26/10. [1/10.]) JOST.

E. Wedekind, *Über den asymmetrischen Phosphor. I.* Veranlaßt durch die Veröffentlichung von POPE, GIBSON (S. 428) berichtet Vf. über einige gemischte Phosphoniumabkömmlinge. Die völlig as. Phosphoniumsalze,  $P(R_1)(R_2)(R_3)(R_4)Hlg$ , müssen in optisch-aktiven Formen existieren. Wegen der experimentellen Schwierigkeiten ist es dem Vf. bis jetzt nur in einem Falle gelungen, Andeutungen für eine erfolgte Spaltung zu erhalten. Gearbeitet wurde bisher mit zwei Salzen, dem p-Tolylphenyläthylmethylphosphoniumjodid (MICHAELIS) u. dem p-Tolylphenyläthylbenzylphosphoniumjodid. — *p-Tolylchlorphosphin*, aus Toluol,  $AlCl_3$  und  $PCl_4$



(F. 25°). Liefert mit Diphenylquecksilber *p*-Tolylphenylchlorphosphin; bei der Darst. ist ein Überschuß von Dichlorid zweckmäßig. — *p*-Tolylphenyläthylphosphin; man bringt Äthylmagnesiumbromid in Ä. mit Tolyphenylchlorphosphin in Bzl. zur Rk., erwärmt, gießt auf Eis und behandelt mit Essigsäure; unangenehm riechendes Öl. Gibt in Ä. mit Jodmethyl *p*-Tolylphenyläthylmethylphosphoniumjodid,  $C_{16}H_{20}JP$ ; Öl, das durch Anreiben mit Aceton zum Teil fest wird; zers. sich oberhalb seines F. (150°); Ausbeute sehr unbefriedigend.

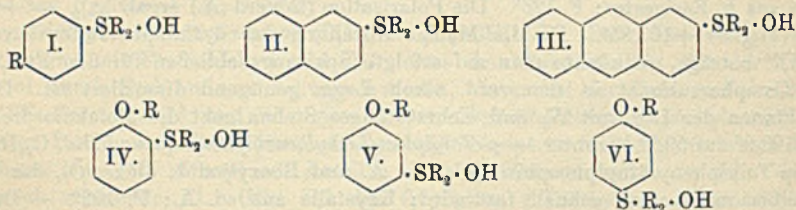
*p*-Tolylphenyläthylmethylphosphonium-*d*-camphersulfonat, aus dem quartären Phosphoniumjodid u. *d*-camphersulfosaurem Ag in verd. A.; das Filtrat vom AgJ wurde im Vakuumexsiccator eingedunstet. Der farblose Sirup wird erst nach mehreren Tagen fest durch wiederholtes Anreiben mit Essigester; farblose Nadelchen aus h. Essigester; F. 128°. Die Polarisation (in verd. A.) ergab  $[\alpha]_D = +21,9^\circ$  und  $[M]_D = +103,85^\circ$ . Da die Molekulardrehung des *d*-Camphersulfonsäureions  $+51,7^\circ$  beträgt, so könnte man auf erfolgte Spaltung schließen für den Fall, daß das Camphersulfonat in den verd. alkoh. Lsgg. genügend dissoziiert ist. Durch Verdünnen der Lsg. mit W. und mehrstündiges Stehen geht die Molekulardrehung von  $103,9^\circ$  auf  $59,9^\circ$  herunter. — *p*-Tolylphenyläthylbenzylphosphoniumjodid,  $C_{22}H_{24}JP$ ; aus *p*-Tolylphenyläthylphosphin + etwas Ä. und Benzyljodid; dickes Öl, das beim Anreiben mit Aceton schnell fest wird; Krystalle aus sd. A.; F. 192°. — Das in bekannter Weise gewonnene *d*-Camphersulfonat bildet eine harte, amorphe, glasartige M., die nicht krystallisiert zu erhalten war. Dieses Salz ist also zu Spaltungsverss. nicht zu gebrauchen, auch das Bromcamphersulfonat nicht. Die wss. Lsg. des Camphersulfonats wird durch KBr gefällt; das Phosphoniumbromid bildet farblose Nadeln vom F. 215,5°.

Mit dem *p*-Tolylphenyläthylbenzylphosphoniumjodid wurden Verss. angestellt zur Ermittlung des Verhaltens von Phosphoniumsalzen gegen hydroxylfreie Lösungsmittel, insbesondere gegen Chlf. Diese Unters. wurde nach 3 Methoden ausgeführt, durch Verteilungsverss. zwischen W. und Chlf., um einen eventuellen zeitlichen Rückgang des Jodtiters festzustellen, darauf durch quantitative Fällung des Salzes aus einer Chlf.-Lsg. und endlich durch Best. des Molekulargewichts nach der ebullioskopischen Methode. Der Löslichkeitsunterschied des Jodids in Chlf. u. W. ist so groß, daß man nur bei großen Verdünnungen das Salz vollständig in W. überführen kann. — Die relative Beständigkeit des Phosphoniumjodids in Chlf. ergab sich auch aus der Best. der nach längerem Stehen noch vorhandenen Salzmenge. Aus der Mol.-Gew.-Best. in sd. Chlf. geht hervor, daß selbst bei dieser Temp. kein Zerfall eintritt; die Moleküle sind sogar noch stark assoziiert. — Es zeigt sich also hier eine große Beständigkeit im Gegensatz zu gewissen Ammonium- und Sulfoniumsalzen. Bei den quartären Ammoniumbalogenen war festgestellt worden, daß nur solche Salze spontan zerfallen, welche ein Aryl u. ein weiteres reaktives Radikal (Benzyl oder Allyl) enthalten. Wenn nun bei obigem Phosphoniumjodid trotzdem sogar zwei Aryle vorhanden sind, selbst bei erhöhter Temp. kein Zerfall zu konstatieren ist, so muß die Festigkeit des Molekülverbandes in den Phosphoniumsalzen viel größer sein als in den Ammoniumsalzen. Danach müßten auch die tertiären Phosphine stärker basische Eigenschaften, bezw. größere Additionsfähigkeit besitzen als die entsprechenden tertiären Amine. Tatsächlich würde eine dem *p*-Tolylphenyläthylphosphin entsprechende Tertiärbase (etwa das Äthylidiphenylamin) überhaupt kein quartäres Salz mehr bilden können; Methylidiphenylamin reagiert nicht mehr mit Jodmethyl. — Auch aus dem Verhalten beim Erhitzen kann man die relative Stabilität der quartären Phosphoniumsalze entnehmen; das *p*-Tolylphenyläthylmethylphosphoniumjodid zers. sich z. B. erst oberhalb des F. Mit diesem Salz konnte daher eine Schmelzflußelektrolyse (150°) ausgeführt werden. Schon bei 6 Volt scheidet sich an der Anode Jod ab; bei 48 Volt war der Strom



0,1—0,15 Amp. An der Kathode beobachtete man explosionsartige Zersetzungen, die in kleinen Pausen unter Rauchtentw. vor sich gingen. Aus dem Rückstand kann man mit HCl eine Phosphinbase herauslösen, die durch Alkalilauge wieder ausfällt, in Ä. l. ist u. ein festes Chloroplatinat liefert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2933—40. 26/10. [1/10.] Straßburg. Chem. Inst. d. Univ.) Jost.

F. Kehrmann und Georges A. Sava, *Über aromatische Sulfinbasen. III.* (II. vgl. KEHRMANN, DUTTENHÖFER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3559; C. 1907. I. 29; vgl. auch SMILES, Journ. Chem. Soc. London 86. 696; C. 1906. II. 112.) Es werden Basen von gemischt aromatisch-aliphatischem Typ (vgl. nachstehende Formeln; R = CH<sub>3</sub> oder C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) nebst einer Anzahl von Derivaten näher beschrieben.



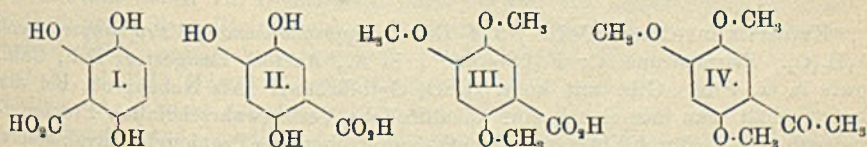
*p*-Tolyldimethylsulfonium (I.); Mercurichloriddoppelsalz, C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>ClS + HgCl<sub>2</sub>; trockenes *p*-Thiokresolblei (1 Mol.) wird mit 5 Mol. Dimethylsulfat 1½ Stde. auf 100° erhitzt; der wss. Extrakt (methylschwefelsaures Salz) wird mit Natriumquecksilberchlorid und mit Kochsalzlg. versetzt; Nadelchen; F. 118—120°; ll. in h. W., A. und Eg. — (C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>ClS)<sub>2</sub> + PtCl<sub>4</sub>; rötlichgelbes, in W. fast unl. Krystallpulver. — C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>S·O·C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>; gelbe Nadeln (aus Eg.). — Perchlorat und Jodid bilden farblose Krystalle. — Die Base wird aus der Lsg. des HgCl<sub>2</sub>-Doppelsalzes mit H<sub>2</sub>S u. Ag<sub>2</sub>O freigemacht; sie schmeckt in wss. Lsg. stark laugenhaft, bläut rotes Lackmuspapier, macht NH<sub>3</sub> aus Ammoniumsalzen frei, zieht CO<sub>2</sub> an und zers. sich beim Erhitzen in Lsg. in *p*-Tolymethylsulfid, C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>S = C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>·S·CH<sub>3</sub>; wird auch durch Erhitzen der mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> versetzten Lsg. des methylschwefelsauren Salzes erhalten; mit Wasserdampf flüchtiges Öl von starkem, nicht sehr unangenehmem Geruch. — *β*-Naphthylidimethylsulfonium (II.); Verb. C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>ClS + HgCl<sub>2</sub>; Nadeln (aus sd. W.); tafelförmige Krystalle (aus A.); F. 114—116° unter Zers. — (C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>ClS)<sub>2</sub> + PtCl<sub>4</sub>; krystallinischer, rötlichgelber Nd. — Perchlorat; Nadeln; F. 151—153°; zll. in W. — *β*-Naphthylmethylsulfid, C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>S; Blättchen (aus Eg.); F. 63—64°; riecht sehr unangenehm; mit Wasserdampf flüchtig; unl. in W. — *β*-Anthryldimethylsulfonium (III.); aus *β*-Thioanthrol und 5 Mol. Dimethylsulfat; die hellorangegelbe Lsg. des methylschwefelsauren Salzes fluoresciert blau. Die wss. Lsg. der Base ist gelb, stark alkal. u. blau fluorescierend. — (C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>ClS)<sub>2</sub> + PtCl<sub>4</sub>; rötlichgelber, schwerer, krystallinischer Nd.

*o*-Thioanisolblei; hellgelbe Krystalle; *m*-Thioanisolblei, orangegegelb krystallinisch; *p*-Thioanisolblei; ziegelrot, amorph. — *o*-Anisylidimethylsulfonium (IV.), C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>OCIS + HgCl<sub>2</sub>; Prismen; F. 121—122°. — (C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>OCIS)<sub>2</sub> + PtCl<sub>4</sub>; krystallinisch, gelblich gefärbter Nd. — C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>OJS; schwach gelbliche Krystalle. — Chlorid; Krystalle; zers. sich beim Erhitzen der wss. Lsg. in CH<sub>3</sub>Cl und den Methyläther des *o*-Thioanisols. Auch die freie Base in Lsg., sowie noch andere Salze wurden erhalten. — *p*-Anisylidimethylsulfonium (VI.), C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>OCIS + HgCl<sub>2</sub>; Krystalle (aus h. W.); F. 121—122°. — (C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>OCIS)<sub>2</sub> + PtCl<sub>4</sub> u. andere Salze u. die freie Base gleichen den entsprechenden *o*-Verbb. — *m*-Anisylidimethylsulfonium (V.), C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>OCIS + HgCl<sub>2</sub>; Prismen (aus h. W.); F. 134—135° unter Zers. — (C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>OCIS)<sub>2</sub> + PtCl<sub>4</sub>; hellorange-farbene Krystalle. — Pikrat; F. 130—132°; l. in h. W. — Dichromat; Krystalle;



F. 67—70°. — Perchlorat; F. 122°. —  $C_9H_9OJS$ ; Nadeln (aus h. W.); schm. bei etwa 122° unter Zers. — Die Base kann bei 40° stark konzentriert werden, ohne sich bedeutend zu zers. — *o*-Phenetyldimethylsulfonium (IV.),  $C_{10}H_{15}OClS + AgCl_2$ ; Krystalle; F. 142—143° unter Zersetzung. —  $(C_{10}H_{15}OClS)_2 + PtCl_4$ ; rötlichgelber, krystallinischer Niederschlag. —  $C_{10}H_{15}OJS$ ; Nadelchen (aus h. W.); F. 91°. —  $C_{10}H_{15}OS \cdot ClO_4$ ; Nadeln; F. 140—141°. — Pikrat; citronengelbe Nadeln (aus h. W.); F. 140—141°. — Ferrieyanid; gelbe Nadeln; F. 116° unter Zers. Das Carbonat zers. sich beim Kochen in wss. Lsg. in A. und *o*-Phenetyläthylsulfid, unangenehm riechende, mit Wasserdampf flüchtige Krystalle; F. 30—31°. — *p*-Phenetyldimethylsulfonium (IV.);  $C_{10}H_{15}OClS + HgCl_2$ ; Krystalle; F. 111—112°. —  $(C_{10}H_{15}OClS)_2 + PtCl_4$ ; unl., krystallinischer, rotgelber Nd. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2895 bis 2901. 26/10. [30/8.] Organ. Lab. Univ. Lausanne.) BLOCH.

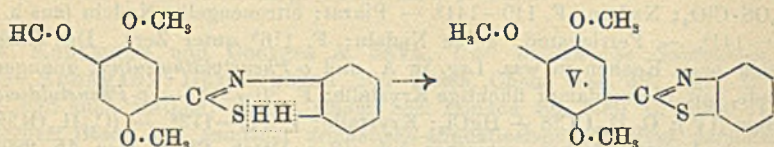
G. Bargellini und Ermanno Martegiani, *Über einige Derivate des Oxyhydrochinons*. VIII. Mitteilung. (VII. Mitteilung vgl. C. 1912. I. 906.) Für die THIELEsche Oxyhydrochinoncarbonsäure (erhalten aus Oxyhydrochinon in Natriumbicarbonatlsg. und  $CO_2$ ) (vgl. THIELE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 2840; C. 1901. II. 1001) hat v. HEMMELMAYR (vgl. Monatshefte f. Chemie 32. 773; C. 1911. II. 1857) auf Grund der Nichtesterifizierbarkeit dieser Verb. durch Methylalkohol und HCl die Formel I. aufgestellt. Vf. bestreitet diese Formulierung. Der Verb. komme vielmehr Formel II. zu, da sie sich durch Dimethylsulfat in Asaronsäure (III.) — identisch mit der von FABINYI und SZÉKI (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3679; C. 1907. I. 36) aus Asaron erhaltenen Verb. — überführen läßt. Mit dieser Formulierung stehe auch die allgemeine Beobachtung besser im Einklang, daß bei Einführung der Carboxylgruppe in mehrwertige Phenole diese Gruppe vorzugsweise in *p*-, bzw. *o*-Stellung zu den vorhandenen Hydroxylgruppen tritt. Die Konstitution der Asaronsäure (III.) wurde durch ihre B. aus 2,4,5-Trimethoxyacetophenon (erhalten aus Päonol) durch Oxydation sichergestellt. Als Nebenprodd. bei der Esterifizierung der THIELESchen Oxyhydrochinoncarbonsäure entstehen erhebliche Mengen von Oxyhydrochinontrimethyläther (Kp. 247°) u. Hexamethoxybiphenyl (F. 175—177°). Die B. ersterer Verb. erklärt Vf. durch die teilweise Spaltung in  $CO_2$  und Oxyhydrochinon, welche die Oxyhydrochinoncarbonsäure unter den Bedingungen der Rk. erleidet; die B. des Hexamethoxybiphenyls wird durch Autoxydation des entstehenden Oxyhydrochinontrimethyläthers in der alkal. Lsg. gedeutet. Zum Schluß beschreibt Vf. noch das Anilid u. Thioanilid der Asaronsäure.



Experimenteller Teil. Trimethoxyhydrochinoncarbonsäure, Asaronsäure (III.). B. aus Oxyhydrochinoncarbonsäure u. Dimethylsulfat in alkal. Lsg. Lange Nadeln aus h. W.; F. 144°; wl. in h. W. Gibt mit konz.  $H_2SO_4$  eine farblose Lsg., die sich beim Erhitzen zuerst rotbraun und dann grün färbt. — Anilid,  $C_{16}H_{17}O_4N$ . B. aus Oxyhydrochinontrimethyläther und Phenylisocyanat in  $CS_2$  bei Ggw. von Aluminiumchlorid. Schmutzigweiße Schüppchen, aus verd. A., bzw. aus Aceton durch Ausfällen mit W.; F. 144—146°; ll. in A., Aceton und Chlf., wl. in Ä. und Essigester, unl. in W. Liefert beim Schmelzen mit KOH Asaronsäure (Nadelchen aus W.; F. 144°). — Thioanilid,  $C_{16}H_{17}O_3NS$ . B. aus Oxyhydrochinontrimethyläther und Phenylsenföc in  $CS_2$  bei Ggw. von Aluminiumchlorid. Gelbe Krystalle aus A.; F. 159—160°; l. sich in der Wärme in A., Bzl.



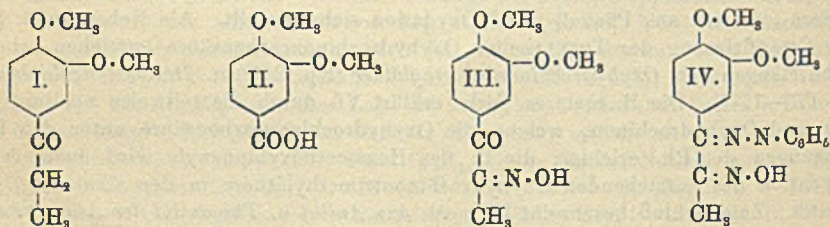
und Aceton, unl. in W.; l. sich in der Wärme in Alkalihydraten, wird aus der Lsg. durch Säuren unverändert wieder gefällt. Geht bei längerem Kochen mit Jod in A. in das Anilid (weiße Schüppchen, F. 144°) über. In alkal. Lsg. liefert das Thioanilid bei der Oxydation mit rotem Blutlaugensalz unter Elimination von 2 H-Atomen:



2,4,5-Trimethoxyphenylbenzthiazol,  $C_{16}H_{15}O_3NS$  (V.). Gelbe Krystalle aus A.; F. 193—195°; ll. in A., Bzl. u. Aceton, unl. in W. u. Alkalihydrat. — Hexamethoxybiphenyl l. sich in konz.  $H_2SO_4$  mit roter Farbe, beim Zugeben von W. entsteht an der Berührungsstelle ein blaugrüner Ring, der sich später grün und schließlich gelb färbt. (Gazz. chim. ital. 42. II. 351—56. 9/10. Rom. Chem. Inst. der Univ.)

CZERNY.

Ermanno Martegiani, Über einige Derivate des 3,4-Dimethoxypropionphenons. Durch Kondensation von Propionylchlorid mit Veratrol in Schwefelkohlenstoff bei Ggw. von Aluminiumchlorid wurde das 3,4-Dimethoxypropionphenon (I.) dargestellt und mit der von HELL u. PORTMANN (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28. 2092; C. 95. II. 774) aus Dibromomethylisoeugenol erhaltenen Verb. identifiziert. Durch B. von Veratrumsäure (II.) bei Einw. von Amylnitrit auf dieses Keton hat Vf. den Beweis erbringen können, daß sich die Seitenkette in Stellung 4 zu den beiden Methoxygruppen (1 und 2) befindet. Ferner werden noch verschiedene Derivate beschrieben.



Experimenteller Teil. 3,4-Dimethoxypropionphenon, Propionylveratrol,  $C_{11}H_{14}O_3$ . Prismen aus A.; F. 58—59°; l. in A., Aceton, Essigester, Bzl., Chlf., sowie in w. PAe. Gibt mit konz.  $H_2SO_4$  Gelbfärbung. Als Nebenprod. bei der Darst. erhält man manchmal eine alkalilösliche Verb. (wahrscheinlich Propionylguajacol), welche durch Einw. von Dimethylsulfat ebenfalls Propionylveratrol liefert. — Oxim,  $C_{11}H_{15}O_3N$ . Prismatische Nadelchen aus sd. Lg.; F. 63—65°; sl. in Bzl. und A. — Semicarbazon,  $C_{11}H_{17}O_3N_3$ . Nadelchen aus verd. A.; F. 190—192°; ll. in A. u. Chlf., wl. in Bzl., Aceton u. Essigester, unl. in PAe. — Phenylhydrazon, gelbliches, krystallinisches Pulver an h. A.; F. 108—110°; färbt sich beim Stehen an der Luft oder im Exsiccator bald orangerot und zerfließt. Es ist sl. in Bzl., Chlf. und Aceton. — Monoxim des Diketons, Isonitrosopropionylveratrol,  $C_{11}H_{13}O_4N$  (III.). B. aus Propionylveratrol in Amylalkohol und Amylnitrit beim Zufügen von konz. HCl. Nadelchen aus verd. A.; F. 161—162°; ll. in A., Aceton und Essigester, wl. in W., unl. in PAe. Wird weder durch Kochen mit verd.  $H_2SO_4$ , noch durch Einw. von Natriumnitrit und HCl zersetzt. Liefert beim Erwärmen mit überschüssigem Amylnitrit Veratrumsäure (II.). — Dioxim,  $C_{11}H_{14}O_4N_2$ , krystalli-



nisches Pulver aus w. Bzl.; F. 190°. Ist identisch mit dem  $\beta$ -Dioxim von MALAGNINI (vgl. MALAGNINI, Gazz. chim. ital. 24. II. 16; C. 94. II. 522). — *Oximphenylhydrazon*,  $C_{17}H_{15}O_3N_3$  (IV.). B. aus dem Monoxim. Gelbliche Krystalle aus verd. A., bezw. verfilzte Nadeln aus Bzl.; F. 209°; ll. in Bzl. und Aceton, unl. in PAe. Färbt sich mit konz.  $H_2SO_4$  gelbgrünlich. (Gazz. chim. ital. 42. II. 346—50. 9/10. Rom. Chem. Inst. d. Univ.) CZENSNY.

Fourneau und Oechslin, *Chlorid der 1,4-Dichlorarsinobenzoesäure. Ester der benzarsenigen Säure und der Benzarsinsäure*. Das von LA COSTE (LIEBIGS Ann. 208. 3) aus  $PCl_3$  und Benzarsinsäure erhaltene Dichlorarsinobenzoylchlorid ist, wie Vff. gefunden haben, in Wirklichkeit die Dichlorarsinobenzoesäure, aus der erst durch Behandlung mit  $PCl_3$  in Ggw. von Chlf. das gesuchte Dichlorarsinobenzoylchlorid gebildet wird. Das so gewonnene *Dichlorarsinobenzoylchlorid*,  $AsCl_2 \cdot C_6H_4 \cdot COCl$ , ist in frisch destilliertem Zustande eine ziemlich bewegliche, an feuchter Luft rauchende Fl., Kp.<sub>19</sub> 189—190°, l. in Chlf., Ä., Bzl., verwandelt sich spontan, bisweilen erst nach längerer Zeit, in eine Krystallmasse, gibt mit W. einen weißen Nd., verhält sich den Alkoholen, Phenolen, Aminoalkoholen etc. gegenüber wie das Benzoylchlorid. — *Oxyd des Arsinobenzoesäureäthylesters*,  $AsO \cdot C_6H_4 \cdot COOC_2H_5$ , durch Auflösen des vorhergehenden Chlorids in absol. A. und Fällen der Lsg. mit verd. Sodalg., amorphes Pulver, F. 277°, unl. in W., swl. in A., l. in b. Amylalkohol, wird durch Natronlauge zum *Oxyd der Arsinobenzoesäure*,  $AsO \cdot C_6H_4 \cdot COOH$ , Nadeln, die bis 280° nicht schm., verseift. — *Äthylester der Benzarsinsäure*,  $AsO_3H_2 \cdot C_6H_4 \cdot COOC_2H_5$ , durch Oxydation des vorhergehenden Oxyds mittels  $H_2O_2$  in alkal. Lsg., Blättchen, F. gegen 260° unter Übergang in ein unschmelzbares Pulver, l. in Sodalg.

*Benzarsinsäurechininester*,  $AsO_3H_2 \cdot C_6H_4 \cdot COOC_{20}H_{33}ON_2$ , durch Einw. von Dichlorarsinobenzoylchlorid auf wasserfreies Chinin in Chloroformlg. und Behandeln des gebildeten *Dichlorarsinobenzoylchinins* mit  $H_2O_2$ , kleine Würfel aus 50%ig. A., F. gegen 200°, ll. in verd. Mineralsäuren, verd. Alkalien und Alkalicarbonaten, swl. in W., A., Aceton, ll. in frisch gefälltem, noch feuchtem Zustande in sd. A. — *Benzarsenochinin*,  $C_{20}H_{33}O_2N_2 \cdot COO \cdot C_6H_4 \cdot As : As \cdot C_6H_4 \cdot COO \cdot C_{20}H_{33}O_2N_2$ , durch Reduktion des vorhergehenden Esters in schwach sodalkal. Lsg. mittels Natriumhydrosulfit bei 50—60°, hellgelbes Pulver, unl. in W., Alkalien und Alkalicarbonaten, swl. in den organischen Lösungsmitteln, l. in den SS. — Zur Darst. von Arsenostovain ließen Vff. Dichlorarsinobenzoylchlorid auf Dimethylaminodimethyläthylcarbinol in Benzollsg. einwirken, wobei sie das *Chlorhydrat des Dimethylaminoäthyl-dimethyldichlorarsinobenzoylcarbinols*,  $C_{14}H_{20}O_2NCl_2 \cdot HCl$ , weiße Nadeln aus absol. A., F. 194° (MAQUENNEScher Block), wl. in A., unl. in Aceton, ll. in W., erhielten. Ä. entzieht der wss., mit Soda versetzten Lsg. dieses Chlorhydrats das entsprechende Oxyd, ein dickliches, nicht krystallisierbares Öl, dessen Chlorhydrat ebenfalls sirupös ist und ein intensives Prickeln auf der Zunge hervorruft. Wird dieses Oxyd durch Natriumhydrosulfit reduziert, so entsteht das *Arsenostovain*,  $C_{18}H_{26}O_4N_2As_2$ , goldgelbes Pulver, unl. in W. und Alkalien, l. in den SS., l. in den organischen Lösungsmitteln nur in frisch gefälltem Zustande. — *Benzarsinsäureguajacolester*, aus Dichlorarsinobenzoylchlorid und Guajacol in Benzollsg. und Behandeln des resultierenden *Arsenobenzoylguajacoloxyds*, Nadeln aus Aceton + Ä., F. 191° (MAQUENNEScher Block), ll. in Aceton, l. in A., unl. in Ä. und W., mit  $H_2O_2$ . Geruchlose Nadeln aus Aceton, zers. sich bei höherer Temp., ohne zu schmelzen, unl. in Ä., l. in Aceton, ll. in Sodalg. (Bull. Soc. Chim. de France [4] II. 909—14. 20/9. bis 5/10. Inst. PASTEUR. Lab. für therapeut. Chemie.)

DÜSTERBEHN.



C. H. Sluiter, *Das Phenylnatriumcarbonat als Zwischenprodukt der Kolbeschen Salicylsäuresynthese. Antwort an Hrn. S. Tijmstra Bz.* (Vgl. SLUITER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 59; C. 1912. I. 653.) Der Vf. berichtigt auf Grund der Reklamation TIJMSTRAS (S. 1728) einen Irrtum, den er bei der Interpretation einer früheren Arbeit des genannten Autors gemacht hat. — *Natriumsalicylat* wird nach dem Erhitzen im Rohr auf 250° unverändert wiedergewonnen. Wenn sich, wie anzunehmen ist, bei diesem Vers. Kohlenoxyd abgespalten hat, so hat sich dieses während der Abkühlung wieder vollkommen zu Natriumsalicylat angelagert. — Beim Erhitzen von Natriumsalicylat auf 290° im Rohr werden Kohlensäure und Natriumbicarbonat neben einem brennbaren Kohlenwasserstoff und Kohle erhalten. Wahrscheinlich zersetzt sich das bei der Reaktion entstehende Na-Phenolat teilweise, etwa nach der Gleichung:



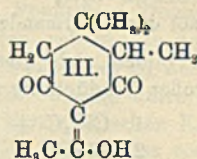
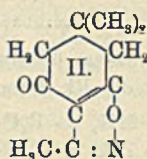
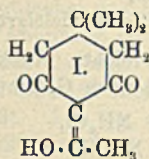
und es entsteht bei dem großen Überschuß von  $\text{CO}_2$  im Rohr Natriumbicarbonat. Die B. von Phenolnatrium-o-carbonsäure hier anzunehmen, erscheint überflüssig. — Die Eigenschaften des Rohprod. der SCHMITTSchen Salicylsäuresynthese, welches nach TIJMSTRA hauptsächlich aus Phenolnatrium-o-carbonsäure besteht, können durch die Annahme erklärt werden, daß in ihm ein Gemisch von Natriumsalicylat und Phenylnatriumcarbonat vorliegt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3008—10. 206/10. [10/10.] Vught.) SCHMIDT.

Arthur William Crossley und Nora Renouf, *Acylderivate der Dihydroresorcine*. Teil I. *Die Einwirkung von Hydroxylamin und von Phenylhydrazin auf C-Acetyldimethyl- und C-Acetyltrimethyldihydroresorcin*. C-Acetyldimethyldihydroresorcin,  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_3$  (I.) (DIECKMANN, STEIN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 3370; C. 1904. II. 1218), Kp.<sub>23</sub> 138°, einbasische S. Als Nebenprod. entsteht das Anhydrid des C-Acetyldimethyldihydroresorcins,  $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_6$ , farblose Tafeln aus A., F. 194°, ll. in Bzl., Chlf., w. Aceton, A.; wird durch alkoh. KOH hydrolysiert. — Ag-Salz, Ag· $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_3$ , weißer Nd., gibt mit  $\text{CH}_3\text{J}$  in Ä. Methyläther  $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_3$ , sechseckige Tafeln aus Chlf. und PAe., F. 93°, sl. in Bzl., Chlf., l. in A., sehr empfindlich gegen W. — Anilid aus C-Acetyldimethyldihydroresorcin und Anilin beim Erhitzen in A., farblose Nadeln, F. 131°, gibt mit  $\text{FeCl}_3$  keine Färbung, liefert kein Hydrochlorid, Acetylderivat oder Dianilid; l. in k. 10%ig. KOH, wird beim Erwärmen zum Teil hydrolysiert, wird in A. durch 5%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  schnell hydrolysiert; ein Methylanilid entsteht nicht. Der Unterschied zwischen diesem Anilid und dem des Dimethyldihydroresorcins (HAAS, Journ. Chem. Soc. London 89. 189; C. 1906. I. 1419), sowie die Indifferenz des C-Acetyldimethyldihydroresorcins gegen Br in Chlf. sprechen für die Formel I. — p-Toluidid,  $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{N}$ , Nadeln aus Essigester, F. 138°, l. in Chlf., w. Bzl. — Monoamin,  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}$ , aus C-Acetyldimethyldihydroresorcin beim Eindampfen der Lsg. in konz. wss.  $\text{NH}_3$ , farblose Nadeln aus W., F. 132°, ll. in A., Aceton, w. W., Bzl.; unl. in k. verd. NaOH, wird beim Erwärmen hydrolysiert; Hydrochlorid konnte nicht erhalten werden.

C-Acetyldimethyldihydroresorcinmonoxim,  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}$ , aus der C-Acetylverb. und  $\text{NH}_2\cdot\text{OH}$  in wss. A. in 3 Tagen, Nadeln aus A., F. 115° (Wasserabspaltung), unl. in PAe., ll. in w. A., Chlf.; geht sehr leicht in 3-Keto-2,5,5-trimethylhexahydrobenzisooxazol (event. das isomere  $\psi$ -Oxazol),  $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}$  (II.), farblose Nadeln aus PAe., F. 55—56°, ll. in organischen Fll., über, das auch aus den Aminderivaten und  $\text{NH}_2\cdot\text{OH}$  entsteht. — Ketotrimethylhexahydrobenzisooxazoloxim,  $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}$ , aus C-Acetyldimethyldihydroresorcin und 3 Mol.  $\text{NH}_2\cdot\text{OH}$ , HCl beim Erhitzen mit 3 Mol. Eg. in A., Krystalle aus A., F. 192° (Zers.), sl. in w. Essigester, Chlf.,



Aceton, l. in Bzl., A. — 4-Keto-2-phenyl-3,6,6-trimethylhexahydrobenzopyrazol (event. das isomere Indazol),  $C_{16}H_{18}ON_2$ , aus 1 Mol. C-Acetyldimethyldihydroresorcin und 1 Mol. Phenylhydrazin in A. in 3 Tagen, farblose Rhomben aus A., F. 135°, unl. in PAe., ll. in Chlf., w. Bzl.; als Nebenprod. entsteht C-Acetyltrimethyl-dihydroresorcinphenylhydrazon,  $C_{16}H_{20}O_3N_2$ , Nadeln aus k. Chlf. + PAe., F. 98° (unter Übergang in das Pyrazol), ll. in organischen Fl. außer PAe. — Ketophenyltrimethylhexahydrobenzopyrazolphenylhydrazon,  $C_{22}H_{24}N_4$ , aus 1 Mol. Pyrazol und 2 Mol. Phenylhydrazin bei 2-stünd. Erhitzen mit 2 Mol. Eg. und A., gelbliche, rhombische Krystalle, F. 209—210°, fast unl. in A., wl. in Bzl., zll. in Chlf., zers. sich leicht in Lösung. Die Aminderivate werden durch Phenylhydrazin in das Benzopyrazol verwandelt.



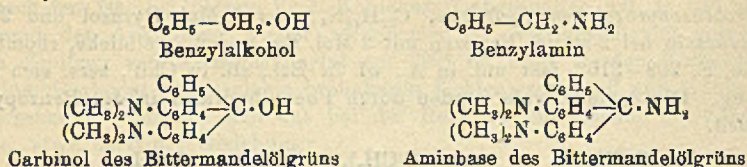
C-Acetyltrimethyldihydroresorcin,  $C_{11}H_{16}O_3$  (III.), wie die Dimethylverb. dargestellt, Öl, Kp.<sub>33</sub> 153°, einbasisch;  $Cu(C_{11}H_{15}O_3)_2$ , blaue Nadeln aus verd. A., F. 210° (Zers.). Die C-Acetylverb. existiert nur in einer Form, so daß sie keinen Beitrag zur Tautomerie des Trimethyldihydroresorcins (Journ. Chem. Soc. London 99. 1101; C. 1911. II. 454) liefert. — Anilid,  $C_{17}H_{21}O_2N$ , farblose Krystalle aus PAe., F. 91 bis 92°, ll. in Chlf., Aceton, w. Bzl. — Monoamin,  $C_{11}H_{17}O_2N$ , farblose Tafeln aus Bzl., F. 137°, ll. in Aceton, Chlf., A., wl. in NaOH. — Phenylhydrazon,  $C_{17}H_{22}O_2N_2$ , Nadeln aus k. Bzl. + PAe., F. 118°, unter B. von 4-Keto-2-phenyl-3,6,6,7-tetramethylhexahydrobenzopyrazol,  $C_{17}H_{20}ON_2$ , Rhomben aus PAe., F. 125,5°, ll. in Chlf., w. A., Bzl., das auch beim Erhitzen der C-Acetylverb. und Phenylhydrazin in A. entsteht; bildet kein Phenylhydrazon. (Journ. Chem. Soc. London 101. 1524—38. August. London. 17, Bloomsbury Square. Pharmac. Society. Research Lab.) FRANZ.

B. Fortinski, Über einige Derivate des Diphenyls. Vf. hat Verss. zur Darst. von Diphenylindigo nach der BLANKSchen Methode angestellt. Als Ausgangsmaterial diente p-Aminodiphenyl. — p-Nitrodiphenyl wird erhalten durch Nitrierung des Diphenyls in essigsaurer Lsg. bei 60° mit einer Mischung von rauchender  $HNO_3$  u. Eisessig unter Kühlung; durch Zusatz von W. zum Nitrierungsgemisch wird die p-Nitroverb. ausgeschieden, F. 113°, lange Nadeln; zum Schluß füllt auch o-Nitrodiphenyl, F. 37°; Kp.<sub>13</sub> 165—170°; ll. in A., Ä. Aus 180 g Diphenyl erhält man 105 g p-Verb. und 110 g o-Verb. — p-Aminodiphenyl, durch Reduktion von p-Nitrodiphenyl mittels Zinn u. HCl in alkoh. Lsg.; das Reaktionsprod. wird nach Zusatz von NaOH mit Wasserdampf übergetrieben; Blättchen vom F. 48—49°; ll. in A., Ä., PAe., Bzl.; oxydiert sich etwas an der Luft; Ausbeute 77,7%. — Analog erhält man o-Aminodiphenyl,  $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ , aus o-Nitrodiphenyl; ll. in A., Ä., Bzl., Nadeln aus PAe.; F. 49°. — Benzoyl-p-aminodiphenyl,  $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ , F. 229—229,5°, Blättchen aus A.; wl. in A.; wl. in PAe., Chlf., Bzl. — Benzoyl-o-aminodiphenyl, F. 88°, Nadeln; ll. in A., wl. in PAe.

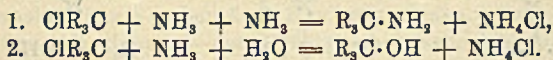
p-Aminodiphenylmalonsäurediäthylester, aus 2 Mol. p-Aminodiphenyl in alkoh. Lsg. und 1 Mol. Brommalonester bei Zimmertemp.; aus der Lsg. erhält man nach Entfernung des ausgeschiedenen Bromhydrats nadelförmige Krystalle des Esters; F. 59,5—60°; ll. in A., Ä. Beim Erhitzen des Esters auf 200—210° entsteht der Indoxylester des p-Aminodiphenyls und der entsprechende Indigo. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 44. 781—87. 1/7. Kiew. Univ.-Lab.) FRÖHLICH.



Victor Villiger und Eduard Kopetschni, *Über die Farbbasen der Triphenylmethangruppe*. Verwendet man zur Darst. der Farbbase des Bittermandelölgrüns aus den Farbsalzen  $\text{NH}_3$ , so entstehen nicht, wie man bisher annahm, Verbb. vom Typus des Triphenylcarbinols, sondern in der Hauptsache Amine, welche zu den erwarteten Carbinolen in demselben Verhältnis stehen wie etwa das Benzylamin zum Benzylalkohol:

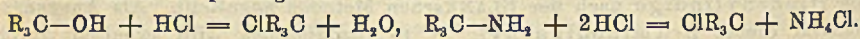


Vielfach bilden sich diese Aminbasen überraschend leicht. Auch bei Anwendung großer Verdünnung verläuft die Rk. überwiegend nach Gleichung 1.:



Vermeidet man die schädliche Wrkg. des W. durch Anwendung höherer Konzentrationen oder durch Arbeiten in Chlf.-Lsg., so erhält man die Base unmittelbar in hochprozentiger Form. — Wie Bittermandelölgrün verhalten sich auch die anderen Farbstoffe der Gruppe. Andererseits wirken die primären Amine in derselben Weise wie  $\text{NH}_3$ ; z. B. liefert Bittermandelölgrün mit Anilin ein Anilid der Konstitution  $\text{R}_3\text{C}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ .

Die Aminbasen der Triphenylmethanfarbstoffe sind in ihren physikalischen Eigenschaften den entsprechenden Carbinolen außerordentlich ähnlich; sie sind farblose, in der Mehrzahl leicht krystallisierende Verbb. und weichen in Löslichkeit und F. nicht sehr erheblich von den Carbinolen ab. Auch ihr chemisches Verhalten ist demjenigen der Carbinole durchaus analog; sie sind gegen neutrale Lösungsmittel beständig und können kurz mit alkoh. NaOH gekocht werden, ohne daß Veränderung eintritt. Bei der Einw. von SS. erleiden sie mit derselben Leichtigkeit unter Abspaltung von  $\text{NH}_3$  Rückverwandlung in den Farbstoff, wie dies die Carbinole unter Abspaltung von W. tun:



Genau entsprechend verhalten sich die Verbb. mit primären Aminen. — Die Unterscheidung der Aminbasen von den Carbinolen ist auf den ersten Blick nicht ganz leicht. Eine zuverlässige Methode für den qualitativen Nachweis und für die quantitative Best. des in der Verb. enthaltenen  $\text{NH}_3$  ergab sich aus der Beobachtung, daß A. (Methyl- oder Äthylalkohol) bei Siedetemp. imstande ist, aus den Aminbasen das  $\text{NH}_3$  quantitativ auszutreiben, wobei sich nach der Gleichung:  $\text{R}_3\text{C}\cdot\text{NH}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{OH} = \text{R}_3\text{C}\cdot\text{OC}_2\text{H}_5 + \text{NH}_3$  der Alkyläther des entsprechenden Carbinols bildet. Dabei hat sich ergeben, daß es nicht der A. an sich ist, der mit der Base reagiert, sondern, daß hierzu die Ggw. einer geringen Menge S., wie sie der gewöhnliche A. stets enthält, notwendig ist. Wird die S. im A. durch eine Spur NaOH neutralisiert, so erhält man eine farblose Lsg., und beim Erhitzen entwickelt nicht eine Spur  $\text{NH}_3$ . Mit gewöhnlichem A. erhält man eine grüne Lsg.; erforderlichenfalls sind wenige Tropfen  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  hinzuzufügen. Die S. spielt lediglich die Rolle eines Katalysators. — Zur quantitativen Best. des  $\text{NH}_3$  übergießt man die abgewogene Aminbase mit A., gibt einige Tropfen  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  hinzu und destilliert langsam den größten Teil des A. in titrierte  $\text{H}_2\text{SO}_4$  hinein, die dann mit NaOH zurücktitriert wird. Um das durch SS. abspaltbare Anilin in den Aniliden zu bestimmen, kocht man diese einige Zeit unter Rückfluß mit schwach



angesäuertem A., destilliert mit Wasserdampf u. bestimmt im Destillat das Anilin durch Titration mit Natriumnitritlg. — Die Aminbasen der Triphenylmethanfarbstoffe sind mit dem Leukoauramin,  $[(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4]_3\text{C}(\text{NH}_2)\text{H}$ , nahe verwandt (Aminbase des Bittermandelölgrüns:  $[(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4]_3\text{C}(\text{NH}_2)\text{C}_6\text{H}_5$ ). Wie die Unters. ergibt, verhält es sich auch analog. Wird das Leukoauramin mit schwach angesäuertem A. behandelt, so gibt es die theoretische Menge  $\text{NH}_3$  ab unter B. des Alkyläthers des MICHLERSchen Hydrols. — Behandelt man umgekehrt ein Farbsalz des MICHLERSchen Hydrols mit  $\text{NH}_3$ , so sollte Leukoauramin zurückgebildet werden; bisher wurde jedoch statt dessen das um  $\frac{1}{2}$  Mol.  $\text{NH}_3$  ärmere Imin der Konstitution

$$\frac{[(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4]_3\text{CH}}{[(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4]_3\text{CH}} > \text{NH} \text{ erhalten.}$$

Die Entdecker des *Bittermandelölgrüncarbinols* (O. FISCHER u. DOEBNER) haben durch die Aminbase verunreinigte Präparate in Händen gehabt. In reiner Form läßt sich das Carbinol ohne Schwierigkeit erhalten, wenn man zu der verd. wss. Lsg. des Farbstoffs allmählich stark verd. NaOH oder Sodalg. unter Rühren zutropfen läßt. Aus Lg. erhält man die Substanz in krystallinischen Krusten vom F. 120–122°, aus Ä. in mkr. Würfeln vom F. 109–110°. Trotz des verschiedenen F. liegt eine und dieselbe Verb. in beiden Fällen vor. Beide Formen kann man beliebig ineinander überführen, je nachdem Lg. oder Ä. zum Umkrystallisieren verwendet wird (Dimorphie). DOEBNER gibt als F. 132°, FISCHER 126–130° an. Die reine Aminbase des Bittermandelölgrüns bildet aus Lg. oder Ä. große Tafeln oder Prismen, die bei 138° schm. Gemische mit Carbinol zeigen kaum Depression. Nach dem F. zu urteilen, hat das Carbinol DOEBNERS zu ca. 80% aus Aminbase bestanden; die C-H-Best. allein läßt einen Unterschied zwischen beiden Körpern nicht erkennen.

*Aminbase des Bittermandelölgrüns (Tetramethyl-p-diaminotriphenylmethylamin)*, man trägt Victoriagrün in fester Form unter Verreiben in überschüssiges, wss.  $\text{NH}_3$  ein. Es resultiert ein Rohprod. mit 96,8%, während man beim Arbeiten mit 20%ig.  $\text{NH}_3$  und 1%ig. Farbstofflg. ein Rohprod. von ca. 76% erhält. Zur Darst. in ganz reiner Form verwandelt man technische Farbbase in W. durch HCl in das salzsaure Farbsalz, entzieht dieses der Lsg. durch Chlf., trocknet mit  $\text{CaCl}_2$  und leitet  $\text{NH}_3$  ein. Hierauf wird vom  $\text{NH}_4\text{Cl}$  abfiltriert, im Vakuum eingeeengt und durch Lg. zur Krystallisation gebracht; große, sechsseitige Krystalle aus Ä. oder Lg.; F. 138°; in Ä. u. Lg. schwerer l. als das entsprechende Carbinol. Zers. sich bei längerem Erhitzen auf ca. 110° unter Braunfärbung und Entw. von  $\text{NH}_3$ , dem anscheinend Methylamin beigemischt ist. Schwach angesäuertes, sd. A. verwandelt vollständig in den Äthyläther des *Bittermandelölgrüncarbinols* (F. 162–163°). — *Anilid des Bittermandelölgrüns (Tetramethyl-p-diaminotriphenylmethylanilin)*,  $\text{C}_{29}\text{H}_{31}\text{N}_3$ , aus Victoriagrün in wenig Pyridin u. überschüssigem Anilin durch viel Ä.; bequemer und in besserer Ausbeute durch 2–3-stünd. Erhitzen von Bittermandelölgrüncarbinolmethyläther mit Anilin auf 135–145° u. Fällen mit Ä.; derbe Prismen aus Xylol durch Ä.; schm., je nach Schnelligkeit des Erhitzens unter Zers. (Braunfärbung) zwischen 187 und 195°. Zur Best. des abspaltbaren Anilins wurde 3 Stunden mit saurehaltigem A. gekocht. — *Bittermandelölgrüncarbinol*,  $\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{ON}$ , man läßt zu einer Lsg. von Victoriagrün in W. innerhalb mehrerer Stunden unter Rühren n. NaOH zutropfen. Der schwach grünliche Nd. wird beim Erwärmen leicht krystallinisch. Krustenförmig verwachsene, undeutlich ausgebildete Krystallaggregate aus Lg.; F. 120–122°; mkr. Würfel aus Ä. (ll.); F. 109–110°; denselben F. zeigen auch die quadratischen Tafeln, welche man aus Toluol oder Xylol erhält. Die aus Toluol und Xylol gewonnenen Krystalle halten jedoch das Lösungsmittel hartnäckig zurück. Beide Formen lassen sich durch Umlösen ineinander überführen (Dimorphie).



*Aminbase des Krystallvioletts (Hexamethyl-p-triaminotriphenylmethylamin)*,  $C_{25}H_{32}N_4$ , durch Einleiten von  $NH_3$  in die Chlf.-Lsg. von Krystallviolett; blätterige Krystalle durch Lsg.; glänzende Blättchen aus Ä.; schm. bei  $190-195^\circ$  unter Braunfärbung und Ausstoßung ammoniakalischer Dämpfe; wl. in Lg. und Ä. Liefert beim Erhitzen mit schwach angesäuertem A. den Äthyläther des Hexamethylpararosanilins (F.  $143^\circ$ ). — Das Carbinol des Krystallvioletts bildet langgestreckte Tafeln aus Bzl. oder Bzl.-Lg. vom Zersetzungspunkt  $205-210^\circ$  (WICHELHAUS: 195°). — *Aminbase des Pararosanilins (p-Triaminotriphenylmethylamin)*,  $C_{19}H_{20}N_4$ , beim Verreiben von Parafuchsin mit 20%ig.  $NH_3$  (nicht ganz rein); durch Eingießen einer konz. methylalkoholischen Lsg. von Parafuchsin in bei  $0^\circ$  mit  $NH_3$  gesättigten Methylalkohol; gelbliche, kurze Prismen; besitzt keinen F.; ll. in Pyridin, sonst swl. Geht beim Kochen mit schwach angesäuertem Holzgeist in den Methyläther des Pararosanilins über. — Im Leukoauramin,  $C_{17}H_{23}N_3$ , konnte der N durch Kochen mit A. bestimmt werden. Aus dem Rückstand fällt W. ein Öl, welches durch kurzes Erwärmen mit verd. HCl in Tetramethyldiaminobenzhydrol (F.  $102^\circ$ ) übergeführt wird, also aus dem Äthyläther dieses Hydrols bestand. Bestimmt man das  $NH_3$  unter Verwendung von Holzgeist, so entsteht der bei  $71-72^\circ$  schm. Methyläther. — Aus dem Pikrat des Tetramethyldiaminobenzhydrols erhält man durch überschüssiges, wss.  $NH_3$  das Imin des Tetramethyldiaminobenzhydrols; nahezu farblose Nadelchen; F.  $188^\circ$ ; wl. in A.; spaltet beim Erhitzen mit diesem  $NH_3$  ab. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2910—22. 26/10. [26/8.] Ludwigshafen. Hauptlab. d. Bad. Anilin- u. Soda-fabrik.) Jost.

C. Mannich, Über Arbutin und seine Synthese. Vf. stellte zunächst durch Methoxylbestst. nach ZEISEL fest, daß das käufliche Arbutin zwischen 5 und 40% Methylarbutin enthält, daß Tiroler Bärentraubenblätter ein Arbutin mit ca. 25%, spanische Bärentraubenblätter dagegen ein solches mit nicht über 5% Methylarbutin liefern. Verss. zur Trennung des Arbutins vom Methylarbutin nach der Methode von HÉRISSEY (C. r. d. l'Acad. des sciences 151. 444; C. 1910. II. 1229) oder mit Hilfe der Hexamethylentetramin- oder Acetylverb. gelangen nicht; das resultierende Arbutin enthielt immer noch geringe Mengen von Methylarbutin. Dagegen konnte Vf. aus natürlichem, 40% Methylarbutin enthaltendem Arbutin mit Hilfe von Hexamethylentetramin u. verd. Natronlauge leicht reines Methylarbutin gewinnen. Das Methylarbutin krystallisiert aus A. wasserfrei,  $C_{13}H_{18}O_7$ ; es zieht in dieser Form aus der Luft kein W. an, während es aus W. mit einem Mol. Krystallwasser krystallisiert, welches es im Vakuum verliert, an der Luft aber wieder anzieht. Reines Methylarbutin schm. zunächst bei  $158-160^\circ$ , erstarrt dann wieder und schm. von neuem bei  $175^\circ$ . Der erste F. ist nicht immer zu beobachten, da anscheinend bisweilen direkt die hochschmelzende Modifikation aus der Lsg. auskrystallisiert. Tetraacetylverb.,  $C_{21}H_{26}O_{11}$ , Nadeln aus verd. A., F.  $95,5-96,5^\circ$ .

Hexamethylentetraminverb. des Arbutins,  $C_{18}H_{18}O_7N_4$ , krystallisiert aus W. mit 2 Mol. Krystallwasser, ist sl. in W. und wasserfrei sehr hygroskopisch. — Pentaacetylverb. des Arbutins,  $C_{22}H_{20}O_{12}$ , weiße, geschmacklose Nadeln oder Schuppen aus verd. A., F.  $144-145^\circ$ , unl. in W. und verd. Alkalilauge, l. in den organischen Lösungsmitteln. — Die Synthese des Arbutins gelang aus Acetobromglucose und Hydrochinon nach der Methode von E. FISCHER. Hierbei bildete sich in mäßiger Ausbeute die Tetraacetylverb.,  $C_{20}H_{24}O_{11}$ , weiße Prismen aus verd. A., F.  $136^\circ$ , unl. in W., l. in Natronlauge und den organischen Lösungsmitteln. Das aus der Tetraacetylverb. durch Verseifen mittels  $Ba(OH)_2$  gewonnene reine Arbutin,  $C_{12}H_{18}O_7 \cdot H_2O$ , krystallisiert aus W. in weißen, bitter schmeckenden Nadeln, die im Vakuum oder bei  $100^\circ$  wasserfrei werden und dann sehr hygroskopisch sind; sie schm. wasserfrei zunächst bei  $163-164^\circ$ , erstarren dann wieder und schm. von neuem bei  $199,5^\circ$ .



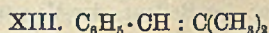
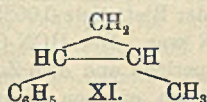
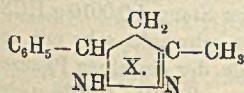
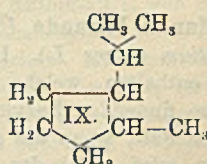
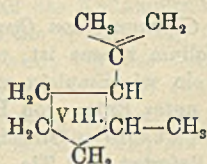
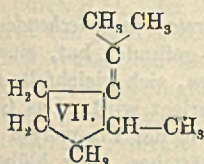
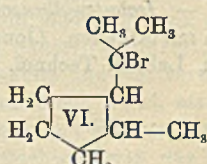
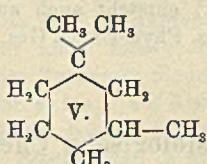
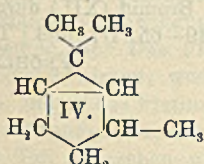
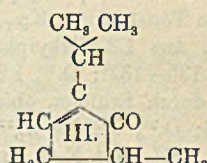
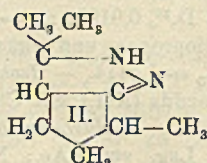
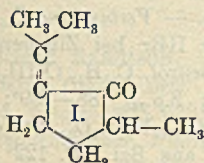
bis 200° (korrr.),  $[\alpha]_D^{17.6}$  des wasserhaltigen Prod. =  $-60,34^\circ$  (0,6133 g gel. in 12,9447 g W.) (Arch. der Pharm. 250. 547—60. 5/10. Göttingen. Pharm. Lab. der Univ.)

DÜSTERBEHN.

C. Dhéré und W. de Bogowski, *Über die Absorption der ultravioletten Strahlen durch das  $\alpha$ - und  $\beta$ - und durch das krystallisierte Chlorophyll*. Untersucht wurden die aus den frischen Blättern von *Taxus baccata* nach der Methode von TSWETT isolierten  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Chlorophylle in äth. Lsg. u. das aus den Blättern von *Galeopsis tetrahit* nach dem kombinierten Verf. von MONTEVERDE und WILLSTÄTTER gewonnene krystallisierte Chlorophyll in äth. und alkoh. Lsg. Die Lsg. von 0,1 g des letzteren Chlorophylls in 5 l Ä. absorbierte in einer Schicht von 31 mm die zwischen  $\lambda$  472 und 283  $\mu$  liegenden Strahlen und ließ die bis  $\lambda$  256  $\mu$  reichenden Strahlen passieren. Die Lsg. von 0,2 g desselben Chlorophylls in 5 l Ä. absorbierte in einer Schicht von 15,5 mm die Strahlen zwischen  $\lambda$  500 und 298  $\mu$  und ließ die Strahlen bis  $\lambda$  238  $\mu$  passieren. Die natürlichen Chlorophylle besitzen in äth. Lsg. nur ein einziges Absorptionsband im Ultraviolett mit etwa  $\lambda$  304 als Achse. (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 653—56. [7/10.\*])

DÜSTERBEHN.

N. Kishner, *Zersetzung von Pyrazolonbasen, eine Methode zur Darstellung von Derivaten des Cyclopropanes*. (Vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 44. 165; C. 1912. I. 2025.) Campherphoron (I.) erhält man am besten durch trockene Dest. des Calciumsalzes der Camphersäure; aus 1 kg Camphersäure erhält man 173 g reines Campherphoron vom Kp. 195—205° [enthält als Verunreinigung etwas Pulegon (III.)]. Als Nebenprodd. konnten Aceton und 1,2-Methylcyclopentanon erhalten werden. — Verbindung  $C_9H_{16}N_2$  (II.), aus Campherphoron und Hydrazinhydrat in



alkoh. Lsg. bei 2-stdg. Erwärmen; Kp.<sub>37</sub> 118—122°; zur Reinigung wird das Prod. mit 10%ig. Salzsäure 2 Stdn. lang gekocht und darauf das gebildete Pulegon (III.) als Nebenprod. mit Wasserdampf abdestilliert; die so gereinigte Verb. hat den Kp.<sub>37</sub> 119—120°; D.<sub>4</sub> 0,9515; n<sub>D</sub> = 1,4759. — Trimethyl-2,6,6-bicyclo-[0,1,3]-hexan,



$C_6H_{16}$  (IV.), durch Dest. der Pyrazolinbase mit KOH;  $Kp_{752}$  140,5°;  $D_{18,5}^{20}$  0,8229;  $D_{20}^{20}$  0,8223;  $n_D^{18,5} = 1,4465$ ; addiert leicht Brom u. HBr; löst sich in rauchender  $HNO_3$ . — *1,1,3-Trimethylcyclohexan*,  $C_6H_{16}$  (V.), durch Reduktion obiger Verb. nach SABATIER bei 140–145°;  $Kp_{759}$  138,5–139°;  $D_{15}^{15}$  0,7703;  $D_{20}^{20}$  0,7664;  $n_D^{15} = 1,4237$ . — *Verbindung*  $C_6H_{17}Br$  (VI.), aus obigem Trimethylbicyclohexan mit rauchender Bromwasserstoffsäure unter Kühlung. — *Verbindung*  $C_6H_{16}$  (VII.), aus obigem Bromid (VI.) beim Kochen mit alkoh. KOH 3 Stdn. lang;  $Kp_{755}$  149–151°;  $D_{20}^{20}$  0,8104;  $n_D = 1,4518$ ; gibt in essigsaurer Lsg. mit einem Tropfen konz.  $H_2SO_4$  eine Orangefärbung; das Nitroschlorid des KW-stoffs ist ein blaues, flüchtiges Öl. — Die Einw. von Anilin in der Wärme auf das obige Bromid (VI.) verläuft in zwei Richtungen; es entsteht: 1. *Verbindung*  $C_6H_{16}$  (VII.);  $Kp_{756}$  148–151°;  $D_{20}^{20}$  0,8091;  $n_D = 1,4523$ ; gibt bei der Oxydation mit  $KMnO_4$  Aceton u. *1,2-Methylcyclopentanon*; 2. *Verbindung* (VIII.);  $Kp_{757}$  141–143°. — Beide isomere Verbb. können ineinander übergehen, was dadurch nachgewiesen wurde, daß dieselben mit HBr in das Bromid übergeführt wurden, u. dann wieder mittels Anilin HBr abgespalten wurde, wobei das niedrigersiedende Isomere völlig in das höhersiedende übergeht; umgekehrt verläuft die Rk. nur teilweise. — *1,2-Methylisopropylcyclopentan*,  $C_6H_{16}$  (IX.), entsteht durch Reduktion von beiden obigen KW-stoffen mit Wasserstoff nach SABATIER bei 145°;  $Kp_{759}$  142,5°;  $D_{15}^{15}$  0,7833;  $D_{20}^{20}$  0,7792;  $n_D^{20} = 1,4279$ ; l. in rauchender  $HNO_3$ .

*Methylphenylpyrazolon* (X.), aus Benzalacetone und Hydrazinhydrat in alkoh. Lsg.;  $Kp_{33}$  180°, oxydiert sich an der Luft sehr schnell;  $D_{20}^{20}$  1,0669;  $n_D = 1,5956$ ; das Chlorhydrat,  $C_{10}H_{12}N \cdot HCl$  (l. in h. W.). — *1,2-Methylphenylcyclopropan*,  $C_{10}H_{12}$  (XI.), aus Methylphenylpyrazolon (X.) durch Erhitzen mit KOH in Ggw. von platinieren Tonstücken;  $Kp_{743}$  186°;  $D_{20}^{20}$  0,9198;  $n_D = 1,5208$ . — *Verbindung*  $C_{10}H_{13}Br$  (XII.), aus 1,2-Methylphenylcyclopropan und rauchender HBr bei Zimmertemp.;  $Kp_{37}$  135–137°;  $D_{20}^{20}$  1,2609;  $n_D = 1,5414$ . — *Isobutenylbenzol*,  $C_{10}H_{12}$  (XIII.), entsteht durch Erhitzen obigen Bromids (XII.) mit Chinolin;  $Kp_{760}$  188–189°;  $D_{17}^{17}$  0,9004;  $D_{20}^{20}$  0,8980;  $n_D^{17} = 1,5335$ . — *Nitrosiverbindung*,  $C_{10}H_{12}N_2O_3$ , aus obiger Verb. XIII. mit  $N_2O_3$  in einer Lsg. von PAe.; Nadeln aus Bzl., F. 122° unter Zers. — *Isobutenylbenzol* (XIII.) entsteht auch aus dem Bromid (XII.) durch Erhitzen mit Alkalien. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 44. 849–65. 1/7. [6/3.] Tomsk. Organ. Lab. d. Technol. Inst.)

FRÖHLICH.

## Physiologische Chemie.

Marcel Mirande, *Über die Gegenwart von Cyanwasserstoff im kriechenden Klee* (*Trifolium repens* L.). Im *Trifolium repens* ist, wie Vf. gefunden hat, eine Substanz enthalten, welche durch ein wie Emulsin wirkendes, sich gleichfalls in der Pflanze findendes Enzym u. a. unter Entw. von HCN zerlegt wird. Das Gleiche ist der Fall, wenn die genannte Pflanze anästhesiert, d. h. der Plasmolyse unterworfen wird. Bei der Dest. lieferten 100 Tle. der Blättchen einer blühenden, wildwachsenden Pflanze 0,0102 g, der Blattstiele 0,0025 g, der Stengel 0,0010 g HCN, während die Wurzel frei von HCN war. Der HCN-Gehalt schwankt sehr mit der Natur des Bodens, der Vegetationsperiode und dem Zustande der einzelnen Pflanze; 12 verschiedene Proben von Blättern ergaben Mengen von 0,0391–0,0036 g, im Mittel 0,0149 g HCN. (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 651–53. [7/10.] )

DÜSTERBEHN.

M. Kleinstück, *Formaldehyd im Cambialsaft der Coniferen*. (Vorläufige Mitteilung.) Nach H. WISLICENUS und KLEINSTÜCK (Tharandter forstl. Jahrbuch 60.



315; Ztschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloide 6. 17 u. 87; C. 1909. II. 919; C. 1910. I. 1623) läßt sich die Entstehung des Holzes kolloidechemisch in zwei Stufen folgendermaßen formulieren: a) B. des Oberflächenkörpers (des Adsorbens Cellulose), b) Adsorption der kolloiden Saftstoffe des Cambialsaftes, sowie Gelhautauflagerung auf der Cellulose und ihrer Quellungsprodd. Beide Vorgänge führen allmählich zur Verdickung und Verholzung. — Die kolloiden Saftstoffe werden im Cambialsafte vermutlich durch Kondensations- und andere chemischen Synthesen gebildet. Wahrscheinlich fällt hierbei dem Formaldehyd eine führende Rolle zu. Eine Stütze erhält diese Vermutung einmal dadurch, daß in Cambialsäften eine mit Wasserdämpfen flüchtige Substanz von stark reduzierenden Eigenschaften nachgewiesen worden ist, weiter dadurch, daß es gelingt, mittels Chloriden des Anilins, p-Aminophenols und ähnlicher Stoffe die Cambialschicht von Bäumen dunkel zu färben, während das Stammholz die charakteristische Gelbfärbung zeigt, daß man aber durch Zusatz von Spuren von Formaldehyd auch mit dem Stammholz den dunklen Farbenton erzeugen kann. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2902 bis 2904. 26/10. [18/9.]

BLOCH.

Chas. H. Herty und W. S. Dickson, *Die Resinoide der Harze und Ölharze.*

Die Resinoide der *Rohterpentine* der am häufigsten vorkommenden Terpentin liefernden Nadelhölzer, besonders von *Pinus palustris* u. *Pinus heterophylla* wurden näher untersucht. Der Resinoidgehalt einzelner Bäume, auch zu verschiedenen Jahreszeiten, wurde bestimmt. In bezug auf die Einzelheiten ist auf das Original zu verweisen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 495–96. Juli. [1/2.] North Carolina, Univ.)

STEINHORST.

Oscar Baudisch, *Über Nitrat- und Nitritassimilation. IV. Eine Erwiderung an Herrn Oskar Loew.* (3. Mitteilung a. S. 844.) LOEW (Chem. Ztg. 36. 57; C. 1912. I. 668, vgl. auch S. 526) hat gezeigt, daß Nitrate in Ggw. von Traubenzucker und sauerstoffhaltigem Platinmohr bei 60–70° zu Ammoniak reduziert werden. Die Rolle, die dem Platinmohr bei diesen Rkk. zukommt, wird irrtümlich im Sinne der NÄGELISCHEN Schwingungstheorie erklärt, während sie rein chemisch ganz einfach zu deuten ist. Das Platinmohr muß, solange es noch Sauerstoff enthält, stark oxydierend wirken, wodurch der Zucker in niedere Aldehyde und SS. verwandelt wird. Indem das Platinmohr nur so lange auf Nitrate reduzierend wirkt, als Sauerstoff vorhanden ist, so muß dieser bei der in Frage stehenden Rk. als der wirksame Teil angesehen werden. Ersetzt man in den LOEWSCHEN Verss. das Platinmohr durch  $H_2O_2$  oder  $PbO_2$  und das Kaliumnitrat durch Kaliumnitrit und arbeitet in Ggw. von  $K_2CO_3$ , so erfolgt die B. von  $NH_3$ , da bei der Oxydation des Zuckers reichlich Wasserstoff gebildet wird, der das Nitrit reduziert. Kaliumnitrat wird unter gleichen Bedingungen weder in Ggw. von  $H_2O_2$  noch von  $PbO_2$  verändert, während sauerstoffhaltiges Platinmohr in Ggw. von  $K_2CO_3$  sofort lebhaft Ammoniakentwicklung hervorruft, die so lange anhält, als aktiver Sauerstoff vorhanden ist. Die Erklärung, weshalb sauerstoffhaltiges Platinmohr bedeutend kräftiger „reduzierend“ wirkt als  $H_2O_2$  oder  $PbO_2$ , ergibt sich aus der Beobachtung, daß  $KNO_3$  durch mit Platinmohr aktivierten Wasserstoff — eine wss. Lsg. des Nitrats wird im Wasserstoff mit sauerstofffreiem Platinmohr geschüttelt — sehr leicht bei gewöhnlicher Temp. zu Ammoniak reduziert wird. Das Platinmohr wirkt bei den LOEWSCHEN Verss. sowohl als Sauerstoffüberträger, wie als Wasserstoffüberträger. Daß die Reduktion des Nitrats über das Nitrit geht, ergibt sich aus den Verss. von KASTLE und ELVORE (Amer. Chem. Journ. 31. 606; C. 1904. II. 360). Die von diesen Autoren beobachtete Beschleunigung der Reduktion in Ggw. von Form-



aldehyd oder A. wird durch Beobachtungen des Vfs. erklärt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2879—83. 26/10. [17/9.] Zürich. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

**Hans Handovsky**, *Untersuchungen über partielle Hämolyse*. Die Übereinstimmung der Hämolysewerte, die aus dem Hämoglobingehalt der überstehenden Fl. sich berechnen, u. die aus der Anzahl der zugrunde gegangenen Blutkörperchen bestimmt wurden, läßt die *partielle Hämolyse* als totale Hämolyse eines Teiles der Blutkörperchen erscheinen. Die restlichen ungelösten Blutkörperchen (ca. 15%) sind zwar in ihrem physikalischen Zustand verändert (gemessen an der Empfindlichkeit gegenüber Saponin) bieten aber äußerlich keine Anzeichen einer beginnenden Hämolyse. Unterss. über die Resistenz der Blutkörperchen bei der intravitralen Veränderung der Blutzusammensetzung ergaben, daß es die jungen Blutkörperchen sind, die sich dem Saponin gegenüber resistenter erweisen. Die älteren sind minder resistent. Jede Resistenzveränderung gegenüber dem Saponin fällt mit einer gegenüber NaOH zusammen, allerdings in umgekehrtem Sinne. Durch Zentrifugieren in 0,9%ig. NaCl-Lsg. kann man die gegen Saponin resistenten von wesentlich weniger resistenten Blutkörperchen trennen. Die sich zuerst absetzenden sind die weniger widerstandsfähigen. Das Verhalten beruht auf einer verschiedenen Salzaufnahmefähigkeit im NaCl-Medium. Die resistenten (jüngeren) Blutkörperchen nehmen weniger Salz auf, sie sind daher in einem mehr gequollenen Zustand u. haben mit dem W. eine innigere Beziehung. Sie sind darum einerseits beim Zentrifugieren schwer niederzuschlagen, andererseits dem Saponin gegenüber resistenter. Die älteren Blutkörperchen nehmen mehr Salz auf, sind entquollen, beim Zentrifugieren leicht niederzuschlagen u. dem Saponin gegenüber weniger widerstandsfähig. In Rohruckerlsg. tritt dieses differente Verhalten der beiden Blutkörperchenarten nicht zutage, weil hier die differenzierenden Salze fehlen. Dadurch erklärt sich auch die geringere Empfindlichkeit der Blutkörperchen gegen lytische Stoffe im Rohruckermedium. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 69. 412—30. 26/9. Wien. Pharmakol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

**Franz Zaribnicky**, *Zur Kenntnis des Smegmaettes der Pferde*. Aus 1 kg Smegma, welches das Sekret der Glandulae praeputiales beim Hengst oder Wallach darstellt, wurden durch Ätherextraktion ca. 85 g einer lichtbraunen, fettartigen Masse von salbenartiger Konsistenz gewonnen. Durch die Unters. wurde eine gewisse Ähnlichkeit des Fettes mit dem der Dermoidcysten und der Vernix caseosa konstatiert. Die Unters. gab folgendes: Säurezahl 120,4; Verseifungszahl I. 197,6, II. 197; Reichert-Meißlzahl = 1,88; Jodzahl = 49,2; Acetylzahl der Fettsäuren = 47,5. Zu Estern gebundenes Cholesterin waren im Fett 3,67% vorhanden; der unverseifbare Rückstand machte 11,71% aus, wovon 1,07% (auf das Gesamtfett bezogen) freies Cholesterin waren.

Aus 50 g Fett wurden nach der Verseifung, Abscheidung der Fettsäuren u. des Cholesterins 0,8 g eines weißlichen öligen amorphen Rückstandes erhalten, die in Eg.-Lsg. der Oxydation durch Chromsäure unterworfen wurden. Das durch Umschmelzen mit W. gereinigte Oxydationsprod. stellte eine farblose kristallinische, sauer reagierende Subst. dar. Unter der Annahme, daß das Prod. eine einheitliche S. ist, wurde dafür das Äquivalentgewicht von 583, resp. 454 berechnet. Das hohe Äquivalentgewicht ist nicht auf ein hohes Molekulargewicht der zu SS. oxydierten Alkohole zu beziehen. Es ist zu vermuten, daß unter den höheren Alkoholen außer Cholesterin und primären Alkoholen noch andere sekundäre oder tertiäre Alkohole vorhanden sind, die durch Chromsäure nicht zu SS. oxydiert werden können. Die verhältnismäßig große Zahl der freien Fettsäuren ist dadurch hervorgerufen, daß das Smegma in ständiger Zers. begriffen ist. Die Höhe der Jodzahl weist auf



einen beträchtlichen Gehalt an ungesättigten SS. hin und läßt die Ggw. von Oxyssäuren vermuten. Das durchschnittliche Mol.-Gew. der Fettsäuren steht dem der Palmitinsäure nahe. (Ztschr. f. physiol. Ch. 80. 232—36. 10/8. [10/7.] Lab. f. med. Chem. an der tierärztl. Hochschule. Wien.) FÖRSTER.

**Helene Tschernorutzky**, *Über das Vorkommen von Nucleinsäure in reifen Heringseiern*. Durch 3maliges Auskochen frischer, reifer, unbefruchteter Heringseier mit A. u. Ä. resultierte ein weißgraues, grobkörniges Pulver, das im Durchschnitt 1,06% P u. 10,97% N enthielt. Durch 14stündiges Kochen von 100 g dieser Subst. mit einem Gemisch von 150 cem konz.  $H_2SO_4$  + 600 g  $H_2O$  W. wurde eine dunkelbraune Lsg. erhalten, die 10,92 g N enthielt. Nach Übersättigung mit Ammoniak schied sich aus der Lsg. durch ammoniakalische  $AgNO_3$ -Lsg. ein dunkelbrauner spärlicher Nd. ab, der nach dem Umlösen grauweiße Farbe hatte. Er enthielt 0,1032 g Stickstoff. Mit wenigen cem der Lsg. war vorher ausgesprochene Murexidreaktion festgestellt. Nimmt man als mittleren Stickstoffgehalt der Basen 44,1% (Guanin = 46,4%, Adenin = 51,9%, Xanthin = 36,8%, Hypoxanthin = 41,2% N), u. legt die STEUDELSche Nucleinsäureformel (Ztschr. f. physiol. Ch. 77. 504; C. 1912. I. 2037) zugrunde, so entspricht der gefundene Stickstoffwert einer Nucleinsäuremenge von 1,19 g. (Ztschr. f. physiol. Ch. 80. 194—97. 10/8. [3/7.] Berlin. Physiol. Inst. d. Univ.) FÖRSTER.

**A. Zimmermann**, *Laboratoriumsstudien über Rennin*. Vf. bespricht die verschiedenen Herstellungsverff. des Fermentes *Rennin* durch Fällung des Labs mittels  $Na_2SO_4$ , NaCl. Rennin kann in Schuppen hergestellt werden. Die Wirksamkeit, sowie Haltbarkeit der verschiedenen Renninpräparate sind untersucht, und Studien über die günstige Wrkg. der SS. (speziell Phosphorsäure) und die hemmende Wrkg. von Alkalien bei der Einw. des Rennins auf Milch angestellt. Die Gerinnungsdauer der Milch infolge des Rennins ist nicht immer eine gleiche. Die Haltbarkeit der Renninlsgg. hängt von der Menge der HCl, die pro l vorhanden ist, ab. Gut hält sich eine Lsg., die 1,30 Vol.-% HCl enthält und die D. 1,090 zeigt. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 506—8. Juli. [17/1.] Brooklyn, N. Y.) STEINH.

**Luigi Preti**, *Über die katalytische Einwirkung des Bleis auf Harnsäurebildung und Harnsäurezersetzung*. Die Harnsäurebildung, die in autolysierten Organextrakten (Leber u. Milz des Kalbes, Leber des Hundes) durch das Ferment *Xanthinoxidase* bewirkt wird, nimmt erheblich zu, wenn kleine Mengen von neutralem Bleiacetat oder Bleinitrat zugefügt werden. Größere Mengen wirken hemmend. Dagegen wird die von dem *urikolytischen Ferment* bewirkte Harnsäurezersetzung in Extrakten der Leber und Niere durch jene Pb-Salze nicht beeinflußt. (Biochem. Ztschr. 45. 488—99. 12/10. [8/8.] Mailand. Clinica delle Malattie professionali dei RR. Istituti Clinici di perfezionamento di Milano.) RIESSER.

**E. Louis Backman**, *Die Einwirkung der Befruchtung auf den osmotischen Druck der Eier von Bufo vulgaris und Triton cristatus*. Die Eier von *Bufo vulg.* haben nach der Befruchtung einen osmotischen Druck, der in der Nähe von  $\Delta = 0,02$  liegt. Unbefruchtete Eier haben einen osmotischen Druck von  $\Delta = 0,45$  bis 0,445. Die befruchteten Eier behalten diesen niedrigen osmotischen Druck bis zum Beginn der Gastrulation bei. — Die Eier von *Triton cristatus* reduzieren ihren osmotischen Druck durch die Befruchtung von  $\Delta = 0,52$  bis zu  $\Delta = 0,02$  bis 0,125. Die Tritoneier behalten im Verlauf der ersten Embryonalentwicklung diesen niedrigen osmotischen Druck bei, um ihn erst nach Eintritt der Gastrulation zu verändern. Es ist in hohem Grade wahrscheinlich, daß die bei den Eiern von



Bufo und Triton beobachtete Reduktion des osmotischen Druckes, die nach der Befruchtung auftritt, wie bei der Rana von einer Gelumwandlung der Kolloide u. Adsorption der Krystalloide der Eizelle abhängt. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 148. 141—66. 30/9. Upsala. Physiol. Inst. d. Univ.) RONA.

Emil Abderhalden und Arno Ed. Lampé, *Weiterer Beitrag zur Frage nach der Vertretbarkeit von Eiweiß, resp. eines vollwertigen Aminosäuregemisches durch Gelatine und Ammoniumsalze.* Zur Erklärung der Stickstoffretention bei Zugabe von Ammoniumsalzen zu stickstofffreier Nahrung wird neben der früheren Deutung auf die Möglichkeit hingewiesen, daß zu speziellen Funktionen Ammoniak vom Organismus vielleicht immer benötigt wird, wodurch bei direkter Zufuhr von Ammoniak eine Ersparnis der sonstigen Quellen von Ammoniak bewirkt wird. In einer Versuchsreihe, bei der einem Hunde große Mengen von Kohlenhydraten und von Kohlenhydraten und Fett ohne jede Beigabe von Stickstoff gegeben wurde, trat Gewichtsabnahme des Tieres erst auf, als es bedeutend weniger Nahrung aufzunehmen begonnen hatte. Bei Zugabe von Gelatine zu reichlicher Nahrung, bestehend aus Kohlenhydraten u. Fett, war die Stickstoffbilanz mit einer einzigen Ausnahme negativ. Gegenüber den erhaltenen Hungerwerten, resp. der Stickstoffausscheidung während reicher Kohlenhydrat- und Fettfütterung ergab sich nicht unerhebliche Stickstoffretention. In einer weiteren Versuchsreihe wurden der reichlichen Nahrung außer Gelatine noch Ammoniumsalze hinzugefügt. Es wurde hierbei von folgender Vorstellung ausgegangen: Sollte im Organismus eine Eiweißsynthese aus Kohlenhydraten u. Ammoniak stattfinden können, so müßte sie besonders eindeutig auftreten, wenn man dem Organismus durch Zufuhr einer gewissen Anzahl Aminosäuren, wie sie durch die Gelatine gegeben sind, die Arbeit erleichterte. Sowohl in dieser als in einer weiteren Versuchsreihe, wobei ein Tier längere Zeit mit Kohlenhydraten, Fett, Gelatine, Ammoniumsalzen, Knochenasche u. Eisen ernährt wurde, war die Stickstoffbildung mit einer einzigen Ausnahme negativ. Die Versuche sprechen eindeutig dafür, daß der Zusatz von Gelatine plus Ammoniumsalz nicht zur Eiweißbildung ausreicht. — Bei Verfütterung von Ammoniumsalzen an Hunde mit einer Duodenalfistel trat sofort Diarrhöe ein. Eine Fütterung von Kaninehen mit Ammoniumsalzen, bei der ca. 1 g Stickstoff in Form von Ammoniumacetat gegeben wurde, hatte nach 24 Stdn. den Tod des Tieres zur Folge. (Ztschr. f. physiol. Ch. 80. 160—74. 10/8. [1/7.] Halle. Physiol. Inst. d. Univ.) FÖRSTER.

Thomas B. Osborne, Lafayette B. Mendel und Edna L. Ferry, *Beobachtungen über Wachstum bei Fütterungsversuchen mit isolierten Nahrungssubstanzen.* Nachdem sich eiweißfreie Milch als ein geeignetes Substrat für Fütterungsversuche mit isolierten Nahrungssubstanzen erwiesen hatte, insofern als dieselbe für sich allein als Nahrung gänzlich unzureichend ist, mit geeigneten Eiweißstoffen, Fett u. Kohlenhydraten gemischt aber bei weißen Ratten ein völlig normales Wachstum zu erzielen ermöglicht, wurden Gemische von eiweißfreier Milch, Stärke, Fett und einzelnen Eiweißkörpern bereitet. Diese Gemische wurden längere Zeit hindurch (60—380 Tage lang) an junge weiße Ratten verfüttert; periodisch wurde das Gewicht der Tiere ermittelt, u. es wurde die Gewichtszunahme u. somit das Wachstum derselben verglichen mit dem normal ernährter Kontrolltiere. Auf diese Weise ließ sich zeigen, daß Wachstum veranlaßt werden kann durch Substanzmischungen, in welchen der N-Komponent des Futters durch einen einzigen Eiweißkörper dargestellt wird, also z. B. durch ein Gemisch von eiweißfreier Milch, Stärke, Fett u. Kasein. Und zwar erwiesen sich als wachstumsfördernd: Ovovitellin, Kasein, Ovalbumin, Kürbissamenglobulin, Excelsin, Maisglutelin, Laktalbumin, Baumwollsamenglobulin, Weizenglutelin, Glycinin, Edestin, Hanfsamenglutelin; dagegen waren



Legumelin, Vignin, Weizengliadin, Erbsenlegumin, Hordein, Roggengliadin, Konglutin, Leim, Zein u. Phaseolin nicht imstande, im Verein mit eiweißfreier Milch, Fett u. Stärke ausreichendes Wachstum hervorzurufen. Worauf das Ausbleiben des Wachstums bei Verfütterung der letztgenannten Eiweißkörper beruht, ließ sich bisher nicht völlig aufklären; ungenügende Nahrungszufuhr oder mangelhafte Ausnutzbarkeit können jedenfalls für die Unzulänglichkeit der fraglichen *Proteine* nicht verantwortlich gemacht werden.

Weitere Vers. betreffen die Menge des zur *Ermöglichung des Wachstums erforderlichen Eiweißes* und den *Einfluß des Betrages an anorganischen Salzen auf das Wachstum*. Dabei zeigte sich, daß die eiweißfreie Milch erfolgreich durch ein künstliches Prod. ersetzt werden kann, das wie folgt bereitet wird. Man löst in 450 cem  $H_2O$  12,75 g  $HCl$ , 10,32 g  $H_3PO_4$ , 10,1 g Citronensäure, 0,92 g  $H_2SO_4$ ; versetzt mit 13,48 g  $CaCO_3$  u. 2,42 g  $MgCO_3$  u. gibt nach Lag. dieser Salze eine Lsg. von 14,13 g  $K_2CO_3$ , 14,04 g  $Na_2CO_3$  und 0,634 g Ferricitrat in 100 cem  $H_2O$  hinzu. Zu der milchigen Fl. fügt man noch 246 g Milchzucker u. dampft bei  $70^\circ$  zur Trockne. Bei Verfütterung eines Gemisches aus 29,5% dieser künstlichen eiweißfreien Milch, 26,5% Stärke, 26% Fett und 18% Kasein wurde normales Wachstum erzielt; es sind dies die ersten Fütterungsversuche, bei welchen ein andauerndes Wachstum mit sorgfältig gereinigten Nahrungstoffen und künstlichen Salzmischungen erreicht wurde. — Schließlich zeigte sich, daß auch beim Fehlen von Fett u. jeder Spur von ätherlöslicher Substanz in der Nahrung Wachstum erfolgen kann. — Den Abschluß der Arbeit bilden Verss. über die Unterdrückung des Wachstums durch ungeeignete Nahrungszufuhr und die Wiederaufnahme derselben nach Verabreichung der beschriebenen künstlichen Nahrungsgemische. (Ztschr. f. physiol. Ch. 80. 307—70. 28/8. New Haven, Connecticut. YALE Univ.)

HENLE.

Thomas B. Osborne, Lafayette B. Mendel und Edna L. Ferry, *Die Rolle des Gliadins bei der Ernährung*. Es werden Ernährungsverss. an jungen und ausgewachsenen weißen Ratten beschrieben, ähnlich denen, welche im vorst. Referat ausführlich wiedergegeben sind. Als einzige N-haltige Nahrungsstoffe wurden Gliadin aus Weizen u. aus Roggen u. Hordein aus Gerste verabreicht. Es zeigte sich, daß diese Stoffe zwar ein normales Wachstum junger Ratten nicht ermöglichen, daß sie aber im Verein mit Kohlenhydraten, Fett u. geeigneten Salzmischungen (eiweißfreier Milch) völlig ausreichen, um die Tiere im N-Gleichgewicht u., ohne daß Gewichtsverlust erfolgt, am Leben zu erhalten. Tiere, welche längere Zeit hindurch als einziges N-haltiges Nahrungsmittel Gliadin erhalten hatten, zeigten überdies völlig normale Fähigkeit zur Erzeugung von Nachkommenschaft u. zur Ernährung ihrer Jungen. (Journ. of Biol. Chem. 12. 473—510. Sept. New Haven, Connecticut. YALE Univ.)

HENLE.

A. Sulima, *Über die Ausnutzung biologischer Eigenschaften des nicht denaturierten Nahrungsmaterials für Nutritionszwecke*. Vf. berichtet über die an Scyllium catulus mit Sardinenfleisch (*Clupea picardae*) durchgeführten Verss. Daraus geht hervor, daß ungekochtes Sardinenfleisch sich sowohl bei der Pepsinverdauung, wie auch bei der Autodigestion ganz anders verhält, als durch hohe Temp. denaturiertes. Bei der Einw. von Hundemagensaft zeigt sich ungekochtes Fleisch gleichfalls entschieden verdaulicher als das denaturierte. Am größten ist der Unterschied bei der Autodigestion, denn diese wird überhaupt nur bei nicht erhitztem Fleische beobachtet. — Eine stark hydrolysierende Tätigkeit weisen die proteolytischen Endoenzyme des Sardinenfleisches nur in sauren Lsgg. auf, und zwar liegt die optimale Säurekonzentration für  $HCl$  bei 5 und 10% und für Milch-, Citronen-, Ameisen- und Essigsäure bei 10—15% Lag. der n. SS., wie auch für Säuregemische



bei 5% HCl mit 5—10% n. organ. S. Die Proteolyse ist hier unter günstigen Bedingungen eine sehr bedeutende und kann selbst so weit gehen, daß bis 40% des Eiweiß-N innerhalb 24 Std. in unkoagulable Form übergehen. Zusatz von Thymol wirkt auf die Autolyse hemmend, ist bei den erwähnten optimalen Säurekonzentrationen aber auch überflüssig, denn die Autolyse dabei verläuft ohnedies steril.

Beim Aufbewahren des Fleisches auf dem Eise erhalten sich seine Endoenzyme lange Zeit ungeschwächt. — Die übliche Denaturierung der Nahrungsmittel durch hohe Temp. zieht bestimmte ungünstige Folgen nach sich, die die günstigen Wrkgg. dieser Maßnahme mehr oder weniger beeinträchtigen und die Verwertbarkeit vieler, insbesondere vegetabilischer Nahrungsmittel herabdrücken, so daß bei Vorbereitung der Speisen die Fähigkeiten dieser Endoenzyme zur Geltung gebracht werden, um möglichst die Verdauungsarbeit des zu ernährenden Organismus zu schonen. Die Nahrungsmittel könnten also entweder in nativem Zustande oder erst nach vorhergegangener Selbstverdauung *in vitro* und erst dann denaturiert zugeführt werden. (Arch. f. Hyg. 75. 235—62. Sept. Petersburg. Physiol.-chem. Abtlg. d. biolog. Station in Neapel.) PROSKAUER.

W. Weichardt und H. Stötter, *Über verbrauchte Luft*. II. Mittlg. (vgl. Arch. f. Hyg. 65. 252; 74. 185; C. 1912. I. 837. 838). Saugt man von Meerschweinchen ausgeatmete Luft durch doppelt dest. Glycerin, so hat es der von Vff. beschriebenen Oxydaserk. gegenüber die Eigenschaft, diese erst anzuregen u. bei längerer Versuchsdauer in eine Hemmung, resp. Aufhebung der Guajack. überzugehen. Die anregende Wrkg. erreicht bei einer bestimmten Konzentration der wirksamen Stoffe der Waschl. ein Maximum; nach längerem Durchleiten von Ausatemluft gewinnt dann das Waschl. die Fähigkeit, die Guajack. zu hemmen. Das Auftreten der hemmenden oder anregenden Phase ist von der Anzahl der verwendeten Tiere u. der durchgeleiteten Luftmenge abhängig; wenig von Einfluß dagegen scheint in bestimmten Grenzen die Menge der verwendeten Waschl. zu sein. Die Beobachtung der Rk. selbst nach verschiedenen Intervallen zeigt, daß nach längerer Zeit die Hemmung nachläßt.

Die von Vff. nach der geschilderten Methode untersuchten ganz reinen Kohlenhydrate, ferner Salze und CO<sub>2</sub> üben in schwacher Konzentration nur eine ganz geringe Einw. auf das „System“ aus, die mit steigender Konzentration, den Mengenverhältnissen entsprechend, zunimmt. Die Beeinflussung durch eine Reihe von Eiweißspaltprodd. entsprach dagegen den Mengenverhältnissen der angewendeten Substanz nicht, vielmehr zeigten diese zum größten Teil in geringer Konzentration Anregung, in stärkerer Hemmung der Guajacprobe. Durch Meerschweinchenausatemluft und Luft eines gefüllten Theaters, die über große Flächen reinen Glycerins geblasen worden war, wurde dieses so verändert, daß bei geringer Konzentration der im Glycerin aufgefangenen wirksamen Stoffe eine Anregung der Guajack. zu erkennen war; bei starker Konzentration wird diese gehemmt. Bei den Vers. mit Ausatemluft von Menschen u. Tieren müssen diese quantitativen Verhältnisse berücksichtigt werden, die Stoffe sind bis zur lähmenden Wrkg. in der Waschl. anzureichern. Als Waschl. empfiehlt sich Glycerin, weil hierin die reaktionsunfähigen Prodd. länger ihre Wirksamkeit beibehalten, als in wss. Lsg.; das Glycerin ist am besten auf große Flächen zu verteilen, über welche die zu untersuchende Luft streicht.

Statt des Perhydrols benutzen Vff. für die Guajack. Terpentinölwasser, welches nach Angaben von L. v. LIEBERMANN (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 104. 207; C. 1904. II. 882) hergestellt worden war. Den Meerschweinchenblutkatalysator bereiteten Vff. so, daß sie den vom Serum getrennten Blutkuchen zunächst mit physiologischer NaCl-Lsg. wuschen und dann eine kleine Menge davon in frisch de-



stilliertes W. brachten, in welchem das Hämoglobin in Lsg. geht. Der Katalysator wurde täglich frisch bereitet. (Arch. f. Hyg. 75. 265—89. Erlangen. Hygien.-bakteriol. Inst.)  
PROSKAUER.

**Ernst Masing, Über Zuckermobilisierung in der überlebenden Leber.** An der überlebenden, künstlich durchbluteten Leber von Kaninchen wurde durch Messung des Zuckergehalts im Transfusionsblut der Einfluß verschiedener Eingriffe — Temperaturschwankungen,  $O_2$ -Mangel, Fettzusatz, Zugabe von Giften —, auf den Zuckerumsatz der Leber festgestellt. Die Funktionstüchtigkeit des überlebenden Organs wurde durch Best. des O-Verbrauches verfolgt. Pro 100 g verschwanden bei  $33-39^\circ$  1,5—2,4 ccm  $O_2$  in der Minute. Die absolute Größe des Gaswechsels der überlebenden Leber ist abhängig von der Zirkulationsunterbrechung vor Einleitung der künstlichen Durchblutung. Dauert die Unterbrechung über 20—30 Minuten, u. sorgt man nicht für starke Abkühlung des Organs, so ist der  $O_2$ -Umsatz wesentlich niedriger. Wird die Leber sofort nach der Isolierung auf Eis gelegt, so verbraucht sie noch nach 2—3 Tagen bei  $37^\circ$  etwa die Hälfte der Anfangsgröße. Die  $O_2$ -Atmung bleibt 3—4 Stdn. ziemlich konstant. Sie wird beträchtlich (auf ca. 40%) vermindert, wenn die Temp. um ca.  $8-10^\circ$  sinkt. 1,4 g  $BaCl_2$  in isotonischer Lsg. auf 275 ccm Blut hemmte teilweise reversibel um 75%, 0,6 g  $MgCl_2$  auf 300 ccm Blut um ca. 60%. Formol,  $As_2O_3$ , HCN hemmten schon in kleinen Dosen um ca. 90%. Chinin hatte keine deutliche Wrkg. 1 mg Adrenalin auf 300 ccm Blut verlangsamte die Zirkulation sehr stark und vermindert die Oxydation.  $NH_3$  war meist ohne Einfluß.

Der Zuckergehalt des Transfusionsblutes geht während den ersten 10—20 Minuten der Durchleitung bedeutend in die Höhe; nachher bleibt er konstant oder sinkt langsam ab. Abkühlung und Hemmung der O-Zufuhr wirken zuckertreibend. Eine ähnliche Wrkg. hat die oxydationshemmende HCN auf die Zuckermobilisation. Stärker als mit den bisher besprochenen Agenzin ließ sich der Leberzucker durch Adrenalin mobilisieren. Die zuckertreibende Wrkg. ist nicht bloß eine Oxydationshemmung, denn andere oxydationshemmende Gifte,  $BaCl_2$ ,  $MgCl_2$ ,  $As_2O_3$  u. Formaldehyd steigern den Blutzucker nicht. Nach diesen Feststellungen an der isolierten Leber lassen sich die in vivo stattfindenden Glucosurien, — die Adrenalin-, die Erstickungs-, die Asphyxieglucosurie — auf eine vermehrte Zuckerbildung in der Leber zurückführen, die auch ohne Mitwirkung des zentralen Nervensystems stattfinden kann. Im Einklang damit stehen auch die Beobachtungen verschiedener Autoren betreffs Veränderungen im Gehalt an Leberglykosen. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 69. 431—57. 26/9. [11/6\*.] Dorpat. Pharmakol. Inst. u. Med. Klinik.

GUGGENHEIM.

**Armin von Tschermak, Über adaptative Fermentbildung im Verdauungskanal.** Länger, d. h. 3—6 Wochen, fortgesetzte Fütterung von Kaninchen mit inulinreicher Nahrung führte in der Regel zum Auftreten, bzw. zur Verstärkung fermentativer Spaltung des Inulins durch Extrakte von Pankreas u. Darmschleimbaut der Tiere. Die auf Inulin wirksamen Extrakte spalten auch das Lichenin. Bei längerer Fütterung mit einer licheninreichen Nahrung (isländ. Moos) gewannen die Extrakte die Fähigkeit, Lichenin zu spalten; diese Extrakte sind ihrerseits auch gegen Inulin wirksam. Es geht aus den Verss. hervor, daß bei länger dauernder enteraler Zufuhr atypischer Kohlenhydrate, wie Inulin und Lichenin, eine adaptive Fermentbildung im Tierkörper eintritt. (Biochem. Ztschr. 45. 452—61. 12/10. [5/8.] Wien. Physiol. Inst. der tierärztl. Hochschule.)  
RIESSER.

**A. Argyris u. O. Frank, Die Resorption der Monoglyceride der höheren Fettsäuren.** Die Verss. zeigen, daß die Monoglyceride der Fettsäuren ebenso gut als



die Triglyceride aufgenommen werden und im Chylus als fettartige Substanzen auftreten. Ein geringer Teil des im Chylus auftretenden Fettes besteht aus freien Fettsäuren. Ihr Anteil an dem gesamten Ätherextrakt wechselt von 2,5% (bei dem Trioleinversuch) bis 5,4% (bei dem Monoglyceridvers.). Von besonderer Bedeutung ist, daß die Monoglyceride nicht als solche im Chylus erscheinen, sondern in Triglyceride verwandelt werden. Die Monoglyceride sind also zu Triglyceriden synthetisiert worden; der Synthese muß eine umfangreiche Spaltung der Monoglyceride vorausgegangen sein. Die Verss. sprechen für die Auffassung, daß alles Fett im Darm gespalten werden muß, bevor es resorbiert werden kann. (Ztschr. f. Biologie 59. 143—64. 28/9. [1/6.] München. Physiolog. Inst.) RONA.

**Ernst Freudenberg**, *Zur Lehre vom Fettstoffwechsel*. Es wird die Frage studiert, inwieweit sich eine Spaltung des Gewebsfettes verschiedener Organe, bzw. denselben zugesetzten Fettes, also ihr Lipasegehalt, in vitro nachweisen läßt. Organteile wurden mit oder ohne Zusatz von Fett der aseptischen Autolyse überlassen und die Zunahme der Acidität in dem in Petroläther l. Anteil des Organes gemessen. Im Fettgewebe von Hunden (Netz) ließ sich nur eine ziemlich geringe Fettspaltung nachweisen. Dagegen ist die Leber imstande, ihr Gewebsfett sowohl wie künstlich durch intravenöse Injektion in ihr aufgehäuftes Fett vollständig aufzuspalten. Diese Fähigkeit geht durch Erhitzen verloren, ist also auf Fermentwrgk. zu beziehen. Auch die Milz zeigt ziemlich starken Lipasegehalt, es folgen Muskeln, Lungen, Nieren, Lymphdrüsen. Im Blute ist die Lipasewirkung nur sehr gering. Der Fettgehalt des Blutes ändert sich im Hungerzustande kaum, u. nach Blutentziehungen ist sehr bald der Fettgehalt, ebenso wie der Gehalt an Zucker, wieder hergestellt. Es bestehen somit im Organismus Einrichtungen, welche den Fettgehalt des Blutes regulieren u. es ist wahrscheinlich, daß der Leber, als fett-speicherndem und fettspaltendem Organe, eine Regulierung des Fettgehaltes in den Geweben zukommt. (Biochem. Ztschr. 45. 467—87. 12/10. [7/8.] Straßburg. Physiol.-chem. Inst.) RIESSER.

**Kinzuchi Anno**, *Über die Bildung von d-Milchsäure im bebrüteten Hühnerei*. Um festzustellen, ob im frischen Hühnerei schon d-Milchsäure vorhanden ist, wurden 754,5 g Eierklar und 432 g Dotter von ganz frischen Eiern gesondert auf Milchsäure verarbeitet. Es wurden in beiden Fällen nur geringe Mengen von Zinksalz erhalten, die deutlich die HOPKINSSche Rk. gaben, jedoch eine Analyse nicht erlaubten. Es ist somit als sehr wahrscheinlich zu bezeichnen, daß d-Milchsäure, wenn auch in sehr geringer Menge als ein konstanter Bestandteil im Hühnerei enthalten ist.

Aus dem Inhalt von 3 Tage lang bebrüteten Eiern (= 632 g) wurden 0,7982 g Zinksalz erhalten, während der Inhalt von 4 Tage lang bebrüteten Eiern (= 684 g) 1,3836 g Zinksalz lieferte. Die Verss. zeigen übereinstimmend, daß im bebrüteten Hühnerei eine B. der Milchsäure vor sich geht, deren Menge mit der Dauer der Bebrütung stetig wächst. Bei getrennter Unters. des Eierklars u. Dotters wurden aus 895 g Eierklar von 72 Std. lang bebrüteten Hühnereiern 0,639 g Zinksalz, aus 699 g Dotter, gewonnen von denselben Eiern, 0,1544 g Zinksalz der Milchsäure erhalten. Es findet also bei 3 tägiger Bebrütung des Hühnereis reichliche B. von d-Milchsäure im Eierklar statt, während unter der gleichen Bedingung sich nur eine geringe Menge von d-Milchsäure im Dotter nachweisen läßt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 80. 237—40. 10/8. [10/7.] Kyoto. Mediz.-chem. Inst. der Univ.)

FÖRSTER.

**Cesare Serono**, *Über die Priorität der Therapie mit Cholesterin und seinen Ätherderivaten*. Das vom Vf. therapeutisch verwendete *Lutein* ist von ihm schon



früher (vgl. SERONO, PALOZZI, Arch. d. Farmacol. sperim. 11. 553; C. 1901. II. 772) als ätherartige Verb. aus Cholesterin und Fettsäuren erkannt worden. Hieraus ergeben sich Prioritätsansprüche gegenüber PIERRE THOMAS und MADELEINE LEBERT (S. 1380). (Arch. d. Farmacol. sperim. 14. 109—11. 1/8. Rom. Istituto nazion. medico-farmacol.) GUGGENHEIM.

Dino Bogi, *Einfluß des Digitalis auf die Diplococcämie des Kaninchens*. Die von Digitalisinus und Digitalin MERCK hervorgerufene Hyperleukocytose ist zu unbedeutend, um bei der Pneumonie einen erheblichen therapeutischen Faktor zu bedeuten. Die Entw. des Pneumococcus in vitro wird durch Zusatz von Digitalin nur gehemmt, nicht verhindert. Die subcutane Injektion von Digitalis bei Pneumonie hat weder vor, noch nach der Infektion einen Einfluß auf den Verlauf der Krankheit. Der therapeutische Wert der Digitalispräparate bei Lungenentzündungen beruht nur auf ihrer Herzwirkung. (Arch. de Farmacol. sperim. 14. 133—66. 15/8. Pisa. Isst. di materia med. della R. Univ.) GUGGENHEIM.

J. G. Dusser de Barenne, *Die Wirkung von Strychnin auf das zentrale Nervensystem. VI. Theoretische Betrachtungen* (vgl. Arch. d. Farmacol. sperim. 12. 129; C. 1911. I. 1146). Wirkungsweise des Strychnins auf die Medulla. (Arch. d. Farmacol. sperim. 14. 167—73. 15/8. Amsterdam. Physiol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Alfred Chistoni, *Über die pharmakodynamische Wirkung des Pnumus Boldus*. Vf. prüfte den Fluidextrakt der Blätter dieser auch Ruizia fragrans u. Boldea fragrans genannten, aus Chile stammenden Pflanze, sowie das darin enthaltene Glucosid Boldin an verschiedenen Tierarten, bzw. an deren überlebenden Organen. Die Präparate erwiesen sich sowohl an Säugetieren als an Amphibien wenig giftig. Die Vergiftungserscheinungen — Krämpfe, Respirationsstörungen, Hämolyse bei intravenöser Injektion — treten erst bei höheren Dosen ein. Kleine Dosen vermindern im Frosch- und Krötenherzen die Pulszahl, vermehren die Kontraktionsstärke und verlängern die Systole, große (toxische) Dosen vermindern Amplitude u. Zahl der Pulse. An Hunden u. Kaninchen wird durch kleine Dosen der Blutdruck nur nach vorausgegangenem Aderlaß modifiziert, und zwar erhöht, größere Dosen geben Blutdrucksenkung. Am isolierten Kaninchen- und Katzenherz vermindert Boldin in der Konzentration von 1:80000 Zahl und Amplitude des Herzschlags, Verdünnungen von 1:160000 geben Verminderung der Pulse und Zunahme ihrer Amplitude. Die Respiration wird tiefer und rascher. Am Ösophaguspräparat der Kröte bewirkt Boldin in der Konzentration 1:2000 Tonussenkung u. Auslöschung der rhythmischen Bewegungen der Elementarmuskeln, 1:4000 verursacht Tonussteigerung mit vorübergehender Hemmung der Einzelkontraktionen, 1:10000 Tonussteigerung u. Verstärkung der Einzelbewegungen. Lsgg. von 1:8000 steigern den Tonus von Arterien u. Venengefäßwänden. Die gestreifte Muskulatur des Frosches wird durch Boldin kontrahiert u. kaguliert. Der Stoffwechsel von Kaninchen wird nicht verändert. Das eingeführte Boldin läßt sich im Harn nicht mehr nachweisen; die Rk. für Boldin, Grünblaufärbung der Lsg., des mit Ä. oder Chlf. extrahierten und in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gel. Prod. auf Zusatz von K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> oder KMnO<sub>4</sub> ist negativ. (Arch. d. Farmacol. sperim. 14. 174—86. 15/8. 181—99. 1/9. Neapel. Pharmakol. u. therap. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Ugo Lombroso, *Über die Verbindung der Fettausscheidung nach parenteraler Injektion von Fett*. In einer früheren Mitteilung (C. r. d. la Soc. biol. 1904. 608) war festgestellt worden, daß Hunde, welche durch parenterale (intraperitoneale) Einverleibung von Fett (10—20 cem Mandelöl pro kg) vorbehandelt waren, bei der-



selben enteralen Fettzufuhr (100 g Ochsenfett) eine erhebliche Steigerung der Fettausscheidung in den Faeces auftritt. Die an 5 Hunden wiederholten Verss. zeigten mittels der Fettbest. von KUMAGAWA-SUTO eine 5–6fache Erhöhung der Fettausscheidung in den Faeces. Die Erhöhung erfolgt allmählich und progressiv mit erheblichen individuellen Schwankungen des Verlaufs und der Intensität. Gleichzeitig zeigt sich der *Fettgehalt des Blutes* um 30–50% erhöht. Die Lipämie dauert Tage bis Monate. Sie hat mit einer alimentären Lipämie, welche sich nur während der Verdauungszeit u. bloß auf das Pfortaderblut erstreckt, nichts zu tun, sondern beruht wahrscheinlich auf einer erheblichen Veränderung der lipolytischen Tätigkeit des Darmes u. des Blutes. (Arch. d. Farmacol. sperim. 14. 219–28. 1/9. Rom. Physiol. Lab. d. Univ.) GUGGENHEIM.

**Helene Nothmann-Zuckerkandl**, *Die Wirkung der Narkotica auf die Plasmaströmung*. An *Vallisneria spiralis* wurde der Einfluß einiger Narkotica u. anderer Gifte auf die Plasmaströmung studiert. Innerhalb der untersuchten homologen Reihe von 1-wertigen Alkoholen nimmt die Giftigkeit mit steigendem Mol.-Gew. zu, die Zunahme entspricht annähernd dem TRAUBESchen Gesetz. Beim Äthylalkohol stimmt die Kurve für Konzentration und Zeit mit dem Verlauf einer unimolekularen Rk. überein. Die Kurven der übrigen Alkohole ergeben keine erkennbaren Gesetzmäßigkeiten. Die Best. der Oberflächenspannung der wirksamen Lsgg. ergab keinen Zusammenhang zwischen dieser physikalischen Konstante und der Hemmung der Plasmaströmung. Mit steigender Temp. (bis +38°) nimmt die Giftigkeit der untersuchten Substanzen zu. Im Dunkeln tritt die Hemmung der Plasmaströmung durch A. bei 38° schneller ein, als im Licht. Der Zusatz von  $MnSO_4$  u.  $ZnSO_4$  schwächt die schädigende Wrkg. einiger Alkohole ab, bei anderen zeigt sich keine Hemmung, ebensowenig bei Chlf. u. Chloralhydrat. Dieser Unterschied, der mit dem Unterschied in der Oxydationsfähigkeit dieser Narkotica parallel geht, hängt vielleicht mit der oxydationsfördernden Wrkg. der Metallsalze zusammen, oder er beruht auf einer Permeabilitätsänderung der Plasmahaut unter dem Einflusse jener Salze. — Cyankalium verstärkt die Wrkg. der Alkohole und des Äthyluretans. Chlf. und Chloralhydrat werden kaum beeinflusst. Sauerstoffentziehung verstärkt bei Zimmertemp. die Wrkg. der Alkohole nicht. Bei 30° und darüber wird aber durch O-Mangel der Widerstand der Zellen gegenüber allen untersuchten Substanzen (Alkohole, Säuren, KCN, Sublimat etc.) herabgesetzt. (Biochem. Ztschr. 45. 412–51. 12/10. [21/7.] Prag. Pflanzenphysiol. Inst. der Deutschen Univ.)

RIESSER.

**A. Bickel und A. Tsiwidis**, *Über den Einfluß der Digitaliskörper auf die Kurve des Elektrokardiogramms*. Kleine und mittlere, intravenös applizierte Digitalisdosen (bis ca. 1 ccm Digitalysatum BÜRGER pro kg Körpergewicht) haben beim Elektrokardiogramm von Kaninchen eine Tendenz der Zacken zur Vergrößerung zur Folge. Bei größeren Dosen nimmt die Zackenhöhe ab. In allen Fällen, unabhängig von der Größe der Dosis, tritt Verlängerung der Herzpause und noch mehr der Herzphase ein. (Biochem. Ztschr. 45. 462–66. 12/10. [6/8.] Berlin. Experiment.-biol. Abt. Kgl. pathol. Inst. d. Univ.)

RIESSER.

**Ernst R. W. Frank**, *Über die Einwirkung des Hexals (sulfosalicylsäures Hexamethylentetramin) auf die Infektionen der Harnwege*. (Vorläufige Mitteilung.) Die Substanz verbindet die stark antiseptischen Eigenschaften des Urotropins mit den sedativen und adstringierenden Wrkgg. der Sulfosalicylsäure, die ebenfalls antiseptisch wirkt. Durch Verss. am eigenen Körper wurde festgestellt, daß dem Präparat keinerlei unangenehme Nebeneigenschaften anhaften. Vf. erprobte das Mittel an etwa 80 Fällen; es wurde in Pulvern und Tabletten in der Dosis von 3–6 g



pro Tag gegeben und erwies sich als baktericid und antiseptisch wirkend bei Infektion der Harnwege. (Münch. med. Wchschr. 59. Nr. 38. 8/10. Berlin. Urolog. Klin. — Sep. v. Vf.)  
PROSKAUER.

K. Seegers, *Über Hexal (sulfosalicylsaures Hexamethylentetramin)*. (Vgl. auch vorstehendes Referat.) Dieses Mittel wird als Ersatz für das als Harnantisepticum in den Handel gebrachte Hexamethylentetramin empfohlen. Schon eine Stunde nach Verabreichung des Hexals konnten seine Komponenten im Urin nachgewiesen werden. Es ist dies ein Zeichen dafür, daß die Wrkg. anscheinend sehr bald eintritt; im Einklange hiermit stehen die klinischen Beobachtungen. Eine Kumulierung des Mittels findet nicht statt, da die Unters. ergab, daß es nach Einstellen der Gaben gänzlich aus dem Urin entfernt ist. Aus den Verss. geht hervor, daß die antibakterielle Wrkg. des Hexals eine intensivere ist, als die des Hexamethylentetramins. (Berl. klin. Wchschr. 49. Nr. 38. 8/10. Uchtsprings [Altin.] Chem. Lab. d. Landesheilanstalt. — Sep. v. Vf.)  
PROSKAUER.

## Gärungschemie und Bakteriologie.

A. Chowrenko, *Über das Reduktionsvermögen der Hefe. Hydrogenisation des Schwefels bei der Alkoholgärung*. (Vgl. PALLADIN, Ztschr. f. physiol. Ch. 56. 81; C. 1908. II. 532.) Die angestellten Verss. hatten die nachstehenden Resultate: Hydrogenisation des Schwefels bei Alkoholgärung ist allen bei den Verss. angewendeten Hefenarten eigen; die größte Wirksamkeit kommt der Weinhefe zu, dann folgt Bierhefe, zuletzt Preßhefe. — Mit Erhöhung des Zuckergehalts der Gärungssfl. vergrößert sich die Menge des entwickelten Schwefelwasserstoffs. — Die Maximalmenge des Schwefelwasserstoffs entsteht nicht während der Gärung, sondern in der unmittelbar danach eintretenden Periode, wonach der Prozeß rasch fällt, besonders in Anwesenheit von Luft. Bei weiterem Zusammenlassen von Hefe und Schwefel erfolgt geringe Ausscheidung von Schwefelwasserstoff, dessen Menge sich in gelüftetem Medium bis zu Spuren vermindert. Ein Luftstrom vermehrt die B. des Schwefelwasserstoffs nur in der ersten Periode der Hefeentw. und während der Hauptgärung; in den weiteren Stadien hemmt er den Prozeß. — Die Gesamtmenge des in Kohlensäure gebildeten Schwefelwasserstoffs übertrifft bei allen Hefecarten diejenige, welche mittels derselben Hefeart im Luftstrom gewonnen wird. — Nach Zugabe von Giftstoffen — Toluol, Thymol und A. — dauert die  $H_2S$ -Entw. fort, wenn auch in sehr schwachem Maße. Luft bringt im Verlauf von nicht mehr als 48 Stunden diesen Prozeß ganz zum Stillstand, wenn die Hefe abgetötet ist. — Im *Zymon*, folglich auch in *Hefe*, befindet sich ein Enzym, welches elementaren Schwefel zu  $H_2S$  zu reduzieren imstande ist; dieses ist in W. und auch in verd. A. (1:1) auflöslich; die Wrkg. des Enzyms beschleunigt sich bei Temperaturerhöhung; beim Kochen wird das Enzym zerstört.

Die Hydrogenisation des Schwefels bei der Alkoholgärung erklärt sich durch Entstehung reduzierender, an der Zuckerspaltung teilnehmender Fermente in den Hefezellen, und darum muß die alkoholische Gärung in einer ihrer Phasen ein Reduktionsprozeß sein. (Ztschr. f. physiol. Ch. 80. 253—73. 21/8. [12/7.] Pflanzenphysiol. Lab. von N. CHUDJAKOW. Landw. Inst. Moskau.)  
BLOCH.

N. O. Sieber, *Die Hydrolyse der Tuberkelbacillen*.  $H_2O_2$  (Perhydrol) l. Tuberkelbacillen auf. Die volle Hydrolyse von Eiweißkörpern durch  $H_2O_2$  bis zum Verschwinden der Biuretrk. dauert gewöhnlich im Autoklaven bei  $143^\circ$  und 3 Atm.  $\frac{1}{4}$ —2 Stdn. Für ein jedes Objekt sind gewisse Grenzen, wie Dauer des Verss.,  
XVI. 2.



Konzentration, Temp. und Volumen des Hydrolysators einzuhalten. 1 g Casein wird von 100 ccm  $H_2O_2$ -Lsg. (1 : 100) bei 3 Atm. und  $143^\circ$  völlig gel.; zur Lsg. von 1 g Tuberkelbacillen sind 300—350 ccm einer 1,5%ig.  $H_2O_2$ -Lsg. unter gleichen physikalischen Bedingungen erforderlich. Das Hydrolyisationsprod. ist klar und farblos; vorheriges Entfetten der Bacillen ist nicht nötig. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 66. 554—56. 29/10. Petersburg. Chem. Lab. d. Kaiserl. Inst. f. experim. Med.)

PROSKAUER.

F. J. Melnikowa und M. A. Wersilowa, *Zur Lehre von der Toxiinfektion. Über die Wirkung der Blutgifte auf die Agglutination von Typhusbacillen.* Die Zerstörung der Erythrocyten beim immunisierten Tiere durch sog. Blutgifte (Hydroxylamin oder Phenylhydrazin) wird von einem raschen Herabgehen des Agglutinationstiters begleitet, welches von der nachfolgenden Regeneration der Erythrocyten fast nicht beeinflusst wird. Die im Blutserum gelösten Agglutinine wurden von den Blutgiften nicht unmittelbar angegriffen; Zusatz von Hydroxylamin oder Phenylhydrazin zum Serum von immunisierten Kaninchen mit hohem Agglutinationstiter ergab keine merkliche Abschwächung des Agglutinationsvermögens. Die Zerstörung von Erythrocyten drückt nicht nur den schon entwickelten Agglutinationstiter herunter, sondern beeinträchtigt auch die Entw. des Agglutinationsvermögens. Es ist nicht ausgeschlossen, daß die Leukocyten das Material zur B. der Agglutinine liefern. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 66. 525—31. 29/10. Petersburg. Med. Klin. d. Kais. med. Inst. f. Ärztinnen.)

PROSKAUER.

Alb. Klöcker, *Untersuchungen über einige neue Pichiaarten.* Entgegen der Ansicht von E. Chr. HANSEN (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. 2. Abt. 12. 529; C. 1909. II. 1331) gehören die Pichiaarten zu den Gärungserregern. *Pichia suaveolens* n. sp. vergärt Dextrose und Saccharose, letztere nach vorhergehender Inversion, und entwickelt einen Geruch nach Fruchtester. — *Pichia alcoholophila* n. sp. vergärt Dextrose nur in geringer Menge, dagegen nicht Saccharose, Maltose u. Lactose. — *Pichia polymorpha* n. sp. vergärt Würze, Lsg. von Dextrose, Saccharose (nach Invertierung) und in geringem Grade Maltose; Lactose wird nicht vergoren. — *Pichia calliphorae* n. sp. vergärt nur Würze u. Dextroselsg., nicht aber Saccharose, Maltose u. Lactose. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. 2. Abt. 35. 369 bis 374. 30/10. Kopenhagen. Carlsberg-Lab.)

PROSKAUER.

G. Kita, *Hefen aus „Ikashiokara“.* Ikashiokara ist das eingesalzene Fleisch des Tintenfisches. Das kleingeschnittene Fleisch desselben wird in Kochsalz gelegt, nach einiger Zeit gewaschen und Reiskoje zugesetzt, worauf sich beim Lagern ein besonderes Aroma und ein pikant süßlicher Geschmack entwickelt. Die gel. Bestandteile sind teilweise Aminosäuren, die den Geschmack beeinflussen. Vf. fand in einem Präparate viele Hefearten, darunter 4 *Torulaarten*. Alle Arten besitzen nur schwache Gärungsenergie, schwache Assimilierbarkeit, bewirken Proteolyse u. wachsen gut in Nährlsgg. mit Maltose, aber nicht in einer Lsg. mit Glucose. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. 2. Abt. 35. 388—91. 30/10. Tokio. Techn. Inst. d. Univ.)

PROSKAUER.

Pedro Arens, *Bacterium prodigiosum* (Ehrenb.) Lehm. et Neum., als Erreger der roten Flecken auf frisch vorbereitetem Kautschuk. Aus dem Milchsaft von Manihot Glaziovii bereitete Kautschukfelle waren mit großen, carminroten Flecken bedeckt, aus denen sich das Bacter. prodig. züchten ließ. Der stark eiweißhaltige Parakautschuk scheint für dieses Bakterium ein sehr geeigneter Nährboden zu sein. Zur Abhilfe empfiehlt Vf., die Gummifelle unmittelbar vor dem Trocknen eine



Stunde lang mit einer 4%ig. Auflsg. von Formalin zu behandeln. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. 2. Abt. 35. 465—66. 30/10. [25/6.] Malang [Java]. Vers.-Stat.) PROSKAUER.

## Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Guido M. Piccinini, *Experimentelle Untersuchungen über die natürlichen, intern zu gebrauchenden, Chlor-Jod-Natrium-Heilwässer. 3. Mitteilung. Physikalisch-chemische und physiologische Eigenschaften der jodhaltigen Mineralwasser Sovrana, Preziosa, Vittoria.* Von den untersuchten Mineralwässern repräsentiert Sovrana ein mäßig hypotonisches ( $\Delta = 0,34$ ), Preziosa ein schwach hypotonisches ( $\Delta = 0,46$ ), Vittoria ein stark hypertonisches ( $\Delta = 0,90$ ) W. Die Bestst. der Flüssigkeitsmengen und deren  $\Delta$  in den einzelnen Abschnitten des Verdauungstrakts der Versuchstiere (Hunde) ergab für die hypotonischen WW. eine Steigerung der Resorption, für die hypertonischen eine Verminderung. Das h. eingeführte W. bleibt länger unresorbiert im Darm als das bei gewöhnlicher Temp. gegebene. Resorption und osmotischer Austausch sind bei den Mineralwässern erheblich größer als bei NaCl-Lsgg. von gleichem Gefrierpunkt. Isosmotische Lsgg. von NaCl und NaJ nähern sich dem Verhalten der Mineralwässer. Offenbar beschleunigt das J die osmotische Tätigkeit der Gewebe. Kryoskopische und viscosometrische Bestst. im Harn und Serum der Versuchstiere ließen die Resorption und Zirkulation der Mineralwasser-salze, sowie deren modifizierenden Einfluß erkennen. (Arch. d. Farmacol. sperim. 14. 85—108. 1/8. [Juni.] Pharmakol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

J. T. Ainslie Walker und John Morris Weiss, *Notiz über die Rideal-Walker Phenolkontrolle.* (Über Desinfektionsmittel.) Phenolkristalle sind meist in so starkem Maße durch Kresole verunreinigt, daß eine Verwendung als bakterientötendes Mittel meist nicht möglich ist. Durch Titration mit Brom läßt sich die Reinheit des Phenols nicht genau bestimmen. Die Reinheit läßt sich am besten durch Best. des F. ermitteln, der bei 40,5° liegen muß. Die Verwendung eines Phenols mit einem niedrigeren F. als 40° für bakterientötende Zwecke ist nicht ratsam. (Journ. Franklin Inst. 174. 101—8. Juli.) STEINHORST.

R. S. Fleming, *Bemerkungen über die Zusammensetzung und die Analyse von getrockneter Milch und Rahm.* Die Analyse der Trockenmilch weicht von der der frischen Milch ab. Vf. bespricht kritisch die Bestst. des W., der Milch, des Rohrzuckers, des Caseins, Albumins, der Asche und des Buttergehalts. Aus einer Reihe dem Original beigegebener Analysen ersieht man, in wie weiten Grenzen die Analysen von pulverförmigen Prodd. aus der Milch schwanken. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 543—44. Juli. [17/2.] Syracuse N. Y. MERRELL-SOULE Co. Lab.) STEINHORST.

Henri Bimar, *Eigenschaften und Zusammensetzung eines Öles von Jatropha mahafalensis.* Die aus dem südlichen Madagaskar stammenden Samen enthalten 60% fettes Öl von gelblicher Farbe und geringer Fluorescenz,  $D_{20}^{20} = 1,4648$ , F. der Fettsäuren 21°, VZ. 194, SZ. der Fettsäuren 17,6, Jodzahl 111,8, Jodz. der fl. Fettsäuren 110, AZ. 17, trocknet bei 50° in 26 Stdn. Das Öl enthält anscheinend keine S. mit einem niedrigeren Mol.-Gew. als Palmitinsäure u. ziemlich große Mengen von Linolensäure. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 11. 914—15. 20/9.—5/10.) DÜSTERBEHN.



## Medizinische Chemie.

**Lamberto Corridi**, *Die Leukocytenreaktion bei Salvarsan, Ectin und Arsacetin*. Die Injektion von *Arsacetin*, *Ectin* (Benzolsulfo-p-amidophenylarsensäure) u. *Salvarsan* verursacht am Kaninchen nach einer vorübergehenden Leucopenie eine starke Leukocytose, die speziell die polynukleären Neutrophilen betrifft. Beim *Arsacetin* und *Ectin* sind diese Modifikationen von sehr kurzer, beim *Salvarsan* von längerer Dauer. Bei chronischer Einverleibung der Präparate ist die Wrkg. auf das Blutbild qualitativ dieselbe, speziell beim *Ectin* und *Salvarsan*, quantitativ ist der Effekt jedoch vermindert. (Arch. d. Farmacol. sperim. 14. 112—32. 1/8. Rom. Inst. nazion. med. farmacol.) GUGGENHEIM.

**Luigi Stropeni**, *Ist die Jodoformidiosynkrasie ein Anaphylaxieprozeß?* Es gelang nicht, Meerschweinchen durch Übertragung von Serum eines Jodoformidiosynkratiker gegen Jodoform überempfindlich zu machen. Der Idiosynkratiker war nur gegen  $\text{CHJ}_3$  überempfindlich, andere J-Präparate (*Airol*, J) waren unwirksam. Gegen  $\text{CHCl}_3$  und  $\text{CHBr}_3$  bestand keine größere Reaktionsfähigkeit als beim Normalen. Die *Jodoformidiosynkrasie* stellt sich danach als eine für  $\text{CHJ}_3$  spezifische Hypersensibilität dar und hat mit Anaphylaxie nichts zu tun. (Arch. d. Farmacol. sperim. 14. 200—9. 1/9. Turin. Chirurg. Operationsklin. d. Univ.) GUGGENHEIM.

**Wilhelm Ginsberg**, *Diureseversuche*. An Hunden mit permanenter Blasen fistel wurde der Einfluß verschiedener Zustände und verschiedener Diuretica auf die Diurese geprüft. Nach Fütterung von Fleisch steigt die Diurese annähernd proportional der zugeführten Nahrungsmenge an. Der Wassergehalt der Nahrung ist dabei nicht allein maßgebend. Auch der Harnstoff ist nicht die Ursache dieser *Fleischdiurese*. Durch Atropin wird die *Fleischdiurese* auf Stunden unterbrochen. Wasser (20 ccm) macht an nüchternen Tieren eine deutlich vermehrte Diurese. Im Hunger ist diese *Wasserdiurese* viel geringer. Gleiche und größere als die per os sicher wirksame Menge zeigten subcutan oder intravenös keine Wrkg., während die gleiche Menge isotonischer (1,5% ig.) Glaubersalzlösung intravenös wirksam war. Vom Darm aus resorbiertes W. ist demnach wirksamer als direkt in die Blutbahn gebrachtes. Die bessere Wrkg. beruht möglicherweise auf der Wrkg. von aus dem Darm oder aus der Leber ausgeschwemmten Substanzen. Atropin bewirkt einen rapiden Abfall der *Wasserdiurese*. *Pilocarpin* bewirkt einen Anstieg der *Diurese*. Ä., *Chloralhydrat* u. *Morphium* drücken die Harnausscheidung auf ein Minimum herunter. Die Senkung nach *Chloralhydrat* hält 1½ Stde. an und geht dann, während die Narkose noch lange andauert, auf normale Werte zurück, bei Ä. und *Morphium* erst nach dem Aufhören der Narkose. Aus den Verss. ergibt sich die Notwendigkeit bei *Diureseverss.* ohne Narkose zu arbeiten und nüchterne Hunde zu verwenden und nicht in Verdauung befindliche oder hungernde. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 69. 381—92. 26/9. Wien. Pharmakol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

**Douglas Cow**, *Einige Studien über Diurese*. Bei der gleichen Anordnung der Verss. wie in vorstehender Arbeit ergab sich, daß wss. Extrakte von *Juniperus* u. von *Ononis* bei weitem stärkere Diuretika sind als *Equisetum* und *Petroselinum*. Subcutan oder intravenös sind sie nahezu ohne diuretische Wrkg. verglichen mit der Wrkg. per os. Die von GINSBERG bei oraler Eingabe von W. festgestellte *Wasserdiurese* hängt nicht nur von der aufgenommenen Wassermenge ab, sondern auch vom bestehenden Flüssigkeitsgehalt und von der Ggw. einer Substanz, die mit W. während des Resorptionsprozesses vom Magendarmkanal aus aufgenommen



wird. Extrahiert man diese Substanz aus Magen und Duodenum mit verd. HCl, so besitzt dieser Extrakt auch bei subcutaner Eingabe eine diuretische Wrkg., welche der bei oraler Einverleibung gleich kommt. — Die *Diuresehemmung durch Atropin* beruht hauptsächlich, wenn nicht ausschließlich, auf der Wrkg. auf die glatte Muskulatur der Ureter. *Pilocarpin* beeinflusst den Urinabfluß sowohl indirekt durch Flüssigkeitsverlust der anderen Drüsen als auch durch herabgesetzten Blutdruck, ebenso und wahrscheinlich in höherem Maße durch die Wrkg. auf die glatte Uretermuskulatur. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 69. 393—411. 26/9. Wien. Pharmakol. Inst. d. Univ.)  
GUGGENHEIM.

A. R. Moore, *Zu M. H. Fischers Säuretheorie der Albuminurie*. (Vgl. S. 860.) Bei einer durch starke Säureinjektion verursachten Albuminurie ließ sich kein abnormer Säuregehalt in den Nieren nachweisen, was gegen M. H. FISCHERS Albumintheorie spricht. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 148. 167—68. 30/9. RUD. SPRECKELS Physiolog. Lab. d. Univ. Californien.)  
RONA.

### Agrikulturchemie.

G. S. Fraps, *Die Wirksamkeit aktiven Kalis bei Topfversuchen*. Nach Vf. ist durch  $\frac{1}{6}$ -n. HNO<sub>3</sub> aus dem Boden lösbares Kalium aktives Kalium. Aus dem Studium der Wirksamkeit des aktiven Kaliums ergibt sich folgendes. Der Durchschnitt der im Kaligehalt ungenügenden Ernten nimmt mit dem aktiven Kaligehalt im Boden ab. Der Durchschnitt der durch Kali beeinträchtigten Ernten nimmt mit dem Gehalt an aktivem Kali im Boden ab. Die Wrkg. der Kalidüngung auf das Gewicht der Ernte nimmt mit der Vergrößerung des aktiven Kaligehaltes des Bodens ab. Der Durchschnitt des Kaligehalts in der Ernte steigt mit der Zunahme des Gehalts an aktivem Kali im Boden. Der gesamte Kaligehalt, der durch die Ernte dem Boden entzogen wird, vergrößert sich mit der Zunahme des aktiven Kaligehaltes des Bodens. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 525—26. Juli. [25/3.] Texas. College Station. Agric. Exp. Station.)  
STEINHORST.

W. H. Harrison und M. R. Ramaswami Sivan, *Ein Beitrag zur Kenntnis der schwarzen Baumwollböden Indiens*. Die Böden entstammen keiner bestimmten geologischen Formation. Sie zeigen, falls sie nicht alluvial sind, eine nahe Verwandtschaft zu dem darunterliegenden Gestein. Titaneisenmagnetit gehört nicht zu ihren konstanten Bestandteilen und kann daher nicht als Ursache für die Farbe oder physikalische Beschaffenheit dieser Böden in Betracht kommen, wie die Unterss. ANNETTS (Memoirs of the Department of Agriculture in India 1. Nr. 9) vermuten ließen. Farbe und besondere Eigenschaften der schwarzen Baumwollböden stehen vielmehr in Beziehung zu Bestandteilen niedriger D., von denen 2 Arten zu unterscheiden sind. Die eine ist wahrscheinlich ein wasserhaltiges Eisen- u. Aluminiumsilicat, das kleine Sandteilchen verkittet u. in seinen Eigenschaften gewöhnlichem Ton ähnelt, die andere ist organischer Natur und vielleicht eine organische Fe- u. Al-Verb. (Memoirs of the Department of Agriculture in India 2. 259—80. September. Madras.)  
KEMPE.

Sven Odén, *Über die Natur der Humussäure*. Die Abhandlung gibt im wesentlichen eine frühere Mitteilung (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 651; C. 1912. I. 1496) wieder. (Arkiv för Kemi, Min. och Geol. 4. Nr. 26. 14 S. 19/2. [10/1.\*] Upsala. Chem. Univ.-Lab.)  
GROSCHUFF.



L. H. Smith, *Die Veränderung der Zusammensetzung des indianischen Kornes durch Auswahl des Samens*. Die Verss. erstrecken sich auf 14 Jahre. Es ist der Proteingehalt in dieser Zeit von 10,92 auf 14,87 gebracht und durch Auslese im entgegengesetzten Sinne auf 8,25% gefallen. Der Ölgehalt ist in der gleichen Dauer von 4,70 auf 7,72% gestiegen, bezw. auf 2,11 gefallen. Wird ein stark proteinhaltiges Korn erzielt, so ist meist die Ernte an Stroh etwas geringer. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 524—25. Juli. [8/1.] Univ. of Illinois College of Agriculture.)  
STEINHORST.

Henry Prentiss Armsby und J. August Fries, *Der Einfluß der Rasse und des Alters auf die Ausnutzung des Futters beim Rindvieh*. Die umfangreichen Verss., die Vff. an 2 Stierkälbern mit Hilfe des Respirationscalorimeters ausführten, zeigten keine wesentlichen Unterschiede zwischen den physiologischen Prozessen der Futterverwertung bei Tieren verschiedener Rasse und verschiedenen Alters. Es besaß aber das Tier von reiner Fleischrasse eine ökonomische Überlegenheit gegenüber dem Tier der Mischrasse, insofern als die Produktion von menschlicher Nahrung in Form von Fleisch und Fett pro Einheit des von dem Tiere verzehrten gesamten Futters bei dem reinrassigen Tiere beträchtlich größer war. (Landw. Jahrb. 43. 1—176. 21/9. Bureau für Tierindustrie des Landwirtschaftsministeriums der Vereinigten Staaten von Nordamerika und Inst. für Tierernährung des Staats-Colleges in Pennsylvania.)  
KEMPE.

Wilhelm Völtz und August Baudrexel, *Über die Verwertung des Kartoffelkrautes und der Kartoffelbeeren durch den Wiederkäuer (Schaf)*. Die schon S. 1147 mitgeteilten Unterss. sind ausführlich dargestellt. (Landw. Jahrb. 43. 177—210. Berlin. Ernährungsphysiol. Abt. des Inst. für Gärungsgewerbe u. Stärkefabrikation der Landw. Hochschule.)  
KEMPE.

## Mineralogische und geologische Chemie.

St. Kreutz, *Über Sylvinkristalle aus Kalusz und über die Strukturverhältnisse des Sylvins*. Die Unterss. der Krystallformen von natürlichem Sylvin aus Kalusz lieferte eine Reihe neuer Formen, darunter neben rechten auch linke Gyroeder. Als Einlagerungen fanden sich Steinsalz (oft blau gefärbt), flüssige und gasförmige Einschlüsse. Die Unters. des Ätzverhaltens zeigte, daß als Ätzflächen einfache Flächen auftreten; die Würfel- u. Oktaederflächen sind primäre Ätzflächen. Die Diskussion der Eigenschaften und des Verhaltens des Sylvins ergibt, daß das hexaedrische 24-Punktsystem am besten geeignet ist, über die Struktur des Minerals Anhaltspunkte zu geben. (Anzeiger Akad. Wiss. Kr. Reihe A. 1912. 400—15. Mai. [6/5.] Krakau. Univ. Mineralog. Inst.)  
BUGGE.

Matsusuke Kobayashi, *Über die Zusammensetzung des Thorianits*. Nach OGAWA existieren 3 Formen des Thorianits:  $\alpha$ -Thorianit, schwarz, kubisch, spez. Gew. ca. 9;  $\beta$ -Thorianit, glänzender, spez. Gew. ca. 6, Krystallform unbestimmt, reich an Titan;  $\gamma$ -Thorianit, in Krystallform und spez. Gew. identisch mit der  $\alpha$ -Form, Farbe gelbbraun. Die Unters. des  $\gamma$ -Thorianits ergab, daß beim Kochen mit verd. HCl die gefärbte Oberflächenschicht sich löst, und ein schwarzes Mineral hervortritt. Der Hauptbestandteil der in Lsg. gehenden Substanz ist ein Eisenoxydhydrat ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  73,73%,  $\text{U}_3\text{O}_8$  5,96%,  $\text{SiO}_2$  2,21%). Der zurückbleibende Thorianit [L.] enthält 33,27%  $\text{U}_3\text{O}_8$  und 58,31%  $\text{ThO}_2$ .  $\beta$ -Thorianit erwies sich als ein Gemisch von zwei verschiedenen Mineralien: dasjenige mit dem höheren spez. Gew.



[II.] ist identisch mit der  $\gamma$ -Variation ( $U_3O_8$  33,24%,  $ThO_2$  59,48%); das leichtere (spez. Gew. 4,67) ist wahrscheinlich *Ilmenit* ( $FeTiO_3$ ;  $Fe_2O_3$  52,89%,  $TiO_2$  52,71%)  $\alpha$ -Thorianit ist ebenfalls kein einheitliches Mineral. Die Krystalle mit scharfen Kanten enthalten 32,96%  $U_3O_8$  und 62,35%  $ThO_2$  inkl. durch Oxalsäure fällbare seltene Erden. Die Krystalle mit stumpfen Kanten [III.] sind reicher an  $ThO_2$  ( $ThO_2$  78,00%,  $U_3O_8$  14,54%).

	$ThO_2$ (Ce, La, Di) $_2O_3$	$Sc_2O_3$	$U_3O_8$	PbO	$Fe_2O_3$	CuO	$SiO_2$	$TiO_2$	$ZrO_2$	$Al_2O_3$	MnO
I. 58,37	1,05	0,12	33,27	3,80	1,83	0,02	0,20	0,88	0,15	0,03	Sp.
II. 59,48	0,91	0,11	33,24	3,76	0,79	0,03	0,18	—	0,09	0,04	—
III. 78,00	1,41	0,46	14,54	2,66	1,54	0,02	0,20	—	0,09	0,15	—

Spez. Gew.: 9,245 (I.), 9,229 (II.), 9,073 (III.). Glühverlust: 0,61% (I.), 0,70% (II.), 1,12% (III.). — Thorianit scheint demnach in zwei verschiedenen Formen vorzukommen: die erste enthält ca. 78%  $ThO_2$  u. ca. 15%  $U_3O_8$ , die zweite ca. 60%  $ThO_2$  und ca. 33%  $U_3O_8$ . Das molekulare Verhältnis von  $ThO_2$  zu  $UO_2$  ist im ersten Fall 6 : 1, im zweiten 2 : 1. (Science Reports of the Tōhoku Imp. Univ. Sendai 1. 201—6. 16/10. Sep.)

BUGGE.

Wanda Zygmuntowska, *Ein Natronrhyolith von den Kommandeurinseln*. Das Gestein ergab in der Analyse ein unerwartet starkes Überwiegen des  $Na_2O$  (6,23%) gegenüber  $K_2O$  (0,71) und  $CaO$  (0,99). Offenbar handelt es sich um ein quarzkeratophrisches Magma. Das Gestein ist ein typisches Natrongestein mit holokrystalliner porphyrischer Struktur. Außer Quarz und wenig verzwillingten Feldspäten treten Apatit spärlich und Magnetit reichlich als primäre Bestandteile auf. Die Grundmasse hat sphärolithische Struktur. In einem anderen Stück fanden sich noch blaßgrüne Pyroxeneinsprenglinge, dabei war die Grundmasse mikrogranitisch. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau, Reihe A. 1912. 682—91. Juli. [1/7\*].) ETZOLD.

Z. Starzyński, *Ein Beitrag zur Kenntnis der pacifischen Andesite und der dieselben bildenden Mineralien*. Vf. untersucht mineralogisch, mkr. und chemisch einige auf den Kommandeurinseln im Beringmeer vorkommende Gesteinstypen. Außer Amphibol- u. Augitandesiten, von denen sowohl Bauschanalysen, wie Analysen der einzelnen Komponenten gegeben werden, interessiert vor allem ein vom Vf. als *Beringit* bezeichneter neuer Gesteinstypus, der gangförmig die oligocänen Andesitdecken durchsetzt. An seiner Zus. beteiligen sich besonders idiomorpher Barkevit und eine aus Feldspatmolekülen (Kali- und Natronfeldspat), Apatit u. Ilmenit bestehende feinkörnige Grundmasse. Das Gestein ist als ein Effusivanalogon der Lamprophyre und insbesondere der alkalischen Vogesite aufzufassen. Sein V. beweist, daß neben den Kalknatrongesteinen auch ein alkalisches Magma vorhanden war. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau, Reihe A. 1912. 657—81. Juli. [1/7\*].) ETZOLD.

Friedrich Glöckner, *Das Volumenverhältnis zwischen Moortorf und daraus resultierender autochthoner Humusbraunkohle*. Vf. sah, daß eine einem Braunkohlenflöz eingeschaltete schwache Tonschicht bei im übrigen horizontalem Verlaufe sich über einen im basalen 2 m mächtigen Flözteil aufrecht stehenden Wurzelstock um 1,6 m emporwölbte und dann wieder um den gleichen Betrag absank. Er folgert hieraus, daß 3,6 m Moortorf 2 m Braunkohle geliefert haben, das Setzungsverhältnis der letzteren also 1,8 : 1 oder unter Berücksichtigung der den Stock unterlagernden Kohle höchstens 2—2,5 : 1 beträgt, nie aber, wie häufig angenommen, 10 : 1 sein kann. (Ztschr. f. prakt. Geologie 20. 371—75. September. Berlin.) ETZOLD.



## Analytische Chemie.

W. N. Iwanow, *Der qualitative Nachweis von Salpetersäure im Schwefelsäureanhydrid*. Die Verss. des Vfs. haben ergeben, daß die Diphenylaminrk., in der Ausführung wie sie LUNGE angibt, bei der Prüfung auf  $\text{HNO}_3$  des  $\text{SO}_3$ , zu Trugschlüssen führen kann. Ein von  $\text{HNO}_3$  freies Anhydrid von 20% freiem  $\text{SO}_3$  liefert mit Diphenylamin keine Färbung; enthält es jedoch mehr als 20%, so tritt unter Umständen eine Färbung ein. Das Eintreten der Färbung wird dadurch erklärt, daß das Anhydrid im Stadium des Zerfalles von  $\text{SO}_3$  zu  $\text{SO}_2 + \text{O}$  als oxydierendes Agens wirkt. Dafür spricht, daß bei zunehmender Konzentration auch die Temp. bei der Ausführung der Rk. steigt. Um Irrtümer bei der Prüfung von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit hohem  $\text{SO}_3$ -Gehalt auf  $\text{HNO}_3$  zu vermeiden, schlägt Vf. folgende Ausführungsform der Rk. vor: 10 ccm der zu untersuchenden rauchenden  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit einem Gehalt von etwa 30% freiem  $\text{SO}_3$  (dem gewöhnlichen Gehalt der technischen Ware) werden mit 20 ccm chemisch reiner  $\text{H}_2\text{SO}_4$  vom spez. Gew. 1,84 gemischt, so daß die Mischung nahezu ein Monohydrat darstellt. Das Gemisch wird bis zur Anfangstemp. abgekühlt, 1 ccm Diphenylaminslg. zugegeben, durchgeschüttelt und 1 Min. stehen gelassen. Erscheint die blaue Färbung nicht, so ist das Anhydrid frei von  $\text{HNO}_3$ . (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 44. 1334—37; Chem.-Ztg. 36. 1170. 8/10. St. Petersburg. Analyt. Lab. der TENTELEWSchen Chem. Fabrik.) FISCHER.

John G. Fairchild, *Eine genaue volumetrische Bestimmung von Phosphorsäure in Rohphosphaten*. Das Rohphosphat wird in  $\text{HNO}_3$  gelöst und wie üblich mit Ammoniummolybdat gefällt, der ausgewaschene Nd. wird in  $\text{NaOH}$  gelöst und der Überschuß bei Gegenwart von 3 Tropfen Phenolphthalein und 1 Tropfen Methylorange mit  $\text{HCl}$  oder  $\text{HNO}_3$  zurücktitriert. Das Natriumphosphat wird mit 10%ig.  $\text{BaCl}_2$ -Lsg. ausgefällt u. nochmals 8 ccm  $\text{NaOH}$  hinzugesetzt u. die Lauge wiederum zurücktitriert. Die Genauigkeit dieser in 1 Stde. ausführbaren Best. beträgt 0,25%. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 520—22. Juli [30/1.] Washington. D. C. U. S. Geological Survey.) STEINHORST.

S. Jakubowski, *Ein Verfahren zur schnellen Bestimmung von Chrom in Chrombeizen*. Einfacher und genauer als in Form von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  oder  $\text{BaCrO}_4$  kann man Cr bestimmen, indem man es zu Chromsäure oxydiert und diese jodometrisch in stark saurer Lsg. bestimmt. Von den zur Oxydation empfohlenen Mitteln eignen sich wegen ihrer raschen Wrkg. und leichten Zerstörbarkeit am besten  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}_2$  oder Natriumpercarbonat in alkal. Lsg. Man verd. die neutrale oder schwach saure Lsg. der zu untersuchenden Substanz bis zu einem Gehalt von ca. 0,05 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  in 25 ccm, versetzt 25 ccm mit etwas Lauge und 2—3 ccm 3%ig.  $\text{H}_2\text{O}_2$  oder kleinen Portionen  $\text{Na}_2\text{O}_2$ , verd. etwas, erhitzt 10 Min. zum starken Sieden, kühlt gut ab, versetzt mit 15—20 ccm KJ-Lsg. (1:10) und überschüssigem  $\text{HCl}$  und titriert mit  $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat. — Kleine Mengen organischer Substanz beeinträchtigen die Genauigkeit nicht merklich, größere Mengen reduzieren das gebildete Chromat während des Kochens wieder. In diesem Fall vereinigt man die Zerstörung der organischen Substanz mit der Oxydation der Chromsalze, indem man die ca. 0,05 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  enthaltende Substanz oder eingedampfte Lsg. mit ca. 1 g  $\text{NaOH}$  im Nickeltiegel schm. und eine Messerspitze  $\text{Na}_2\text{O}_2$  zugibt; in einigen Sekunden ist alles Cr oxydiert. Bei längerem Erhitzen wird der Tiegel etwas angegriffen. (Färber-Ztg. 23. 415—16. 1/10. Iwanowo-Wosnessensk. Lab. d. Textilmanufaktur POLUSCHINS Erben.) HÖHN.



**Jerome F. Kohout**, *Eine colorimetrische Bestimmung von Kohlenstoff in Eisen und Stahl*. Das colorimetrische Verf. des Vf. zur Best. des Kohlenstoffgehaltes in Eisen und Stahl beruht, wie die EGGERTZ-STEADsche Methode auf dem colorimetrischen Vergleiche von Lsgg. von Eisen u. Stahl in verd.  $\text{HNO}_3$ . Vf. verdünnt nicht das Vergleichsmuster mit bekanntem C-Gehalt, sondern verdünnt die zu untersuchende Lsg. und liest aus der Anzahl der cem den Gehalt an C direkt ab. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 378. Mai [29/1.] STEINHORST.

**E. Escott Wood**, *Eine colorimetrische Bestimmung von Kohlenstoff in Eisen und Stahl*. Vf. weist darauf hin, daß die Art der Verdünnung u. des Vergleiches der Lsgg. nach KOHOUT (siehe vorst. Referat) schon vor Einführung der EGGERTZschen Methode seit 17—18 Jahren angewendet wird. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 547—48. Juli. Wreham. Wales. Lab. of the Brymbo Steel Works.) STEINHORST.

**C. G. Hellmann**, *Eine colorimetrische Bestimmung von Kohlenstoff in Eisen und Stahl*. Vf. weist darauf hin, daß die Methoden von EGGERTZ und KOHOUT (vgl. vorst. Ref.) identisch sind. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 548. Juli. Jersey City. N. Y.) STEINHORST.

**F. J. Metzger und F. W. Zons**, *Eine volumetrische Methode zur Bestimmung des Thoriums in Gegenwart anderer seltener Erden*. Die Analyse des Monazitsandes. Bei Zimmertemp. wird Thorium quantitativ aus k. essigsaurer Lsg. (20 cem Eg + 300 cem W.) mittels Ammoniummolybdat als normales Molybdat ausgefällt. Aus einer Reihe von Verss. ergab sich, daß ein Überschuß des Molybdänsalzes leicht und genau durch eine völlig reine, wenigstens 14 Tage alte, alkoh. Lsg. von Diphenylcarbaid kenntlich gemacht wird, es tritt Farbumschlag von Gelbbraun ins Rosenrote ein. Die Analyse geht folgendermaßen vor sich: Ca 1 g des gepulverten Sandes wird mit 10—15 cem  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (konz.) einige Stunden erwärmt und dann unter Rühren in 700 cem W. von etwa 0° gegossen, zur Lsg. der Sulfate läßt man über Nacht stehen und filtriert; der Rückstand wird mit k. W. gut ausgewaschen. Nach der Neutralisation mit  $\text{NH}_3$  werden 50 cem einer kaltgesättigten Lsg. von Oxalsäure hinzugegeben und die Mischung wieder über Nacht stehen gelassen. Der Nd. wird bfiltriert, mit verd. Oxalsäurelsg. ausgewaschen u. dann samt dem Filter in einem Becherglase mit 20—25 cem KOH (konz.) erhitzt. Die gebildeten Hydroxyde der seltenen Erden werden dann in verd.  $\text{HNO}_3$  gelöst u. zur Trockene verdampft, der trockene Rückstand wird mit 20 cem Eg. und 300 cem W. übergossen und nach Zufügung von 1 g Natriumazetat unter Rühren gelöst. Bei Zimmertemperatur wird mit einer Standard Ammoniummolybdatlösung titriert. Eine Reihe von Analysen bestätigt die Genauigkeit dieser Methode. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 493—95. Juli [13/2.] Columbia Univ. HAVENMEYERs Lab.) STEINHORST.

**Ross A. Gortner und Clayton O. Rost**, *Die Bestimmung des gesamten Manganengehaltes der Ackerböden*. Die Methode von WALTER zur Best. kleiner Mengen Mangan in Ackerböden ist auf die Nebraskaböden nicht anwendbar und erfordert außerdem eine viermalige Extraktion eines Grammusters mit HF und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zur völligen Lsg. des gesamten Mangans. Vf. fanden, daß, wenn derartige Böden mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  aufgeschlossen werden, u. die Lsg. der Schmelze nach dem Ansäuern mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit wismutsaurem Natrium oxydiert wird, das gesamte Mangan zu Permanganat oxydiert werden kann u. auf colorimetrischem Wege leicht bestimmbar ist. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 522—24. Juli. [25/1.]) STEINHORST.

**V. Auger**, *Über eine neue volumetrische Bestimmung des Urans*. Es ist möglich, Uran neben Fe zu bestimmen, wenn man als Oxydationsmittel eine titrierte Ferri-



salzslg. benutzt. Man löst die zu analysierende Substanz in  $\text{HCl}$  oder  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , reduziert die Lsg. durch amalgamiertes  $\text{Zn}$ , leitet einige Minuten Luft hindurch, um dreiwertiges Uran in vierwertiges zu verwandeln, gibt 1–2 g  $\text{CNS}\cdot\text{NH}_4$  hinzu u. titriert mittels der Ferrisalzslg. Die Oxydation geht um so rascher vor sich, je weniger sauer die Fl. ist; enthält sie ca. 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , so muß auf 45–50°, enthält sie 15–20%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , auf 70–75° erhitzt werden. Die Resultate sind auf etwa 0,5% genau, wenn auf 1 Tl. Uran nicht mehr als 5 Tle. Fe vorhanden sind. In Ggw. von Titan muß man dagegen den folgenden Weg einschlagen. Man stellt sich eine Lsg. her, welche das Fe als  $\text{Fe}''$ , das Uran als  $\text{U}'''$  u. das Titan als  $\text{TiO}_2$  enthält, indem man die Reduktion durch eine  $\text{TiO}$ -Verb. in Ggw. eines großen Überschusses von Natriumtartrat ausführt, wobei das entstehende  $\text{Ti}''''$  in komplexes Tartrat verwandelt wird. Es muß so viel Natriumtartrat zugesetzt werden, daß sämtliche freie Mineralsäure gebunden wird. Als Indicator dient Azoinulin (Farbwerke Höchst), welches durch überschüssiges Titanosalz gelb gefärbt wird. Dieser Teil der Best. muß in einer  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre ausgeführt werden. Man setzt jetzt eine genügende Menge von Mineralsäure zu, um die komplexen Ionen zu zerstören, u. oxydiert das Uran durch Ferrisalz in der oben angegebenen Weise in Ggw. von  $\text{NH}_4\text{CNS}$ . Die Ggw. von größeren Fe-Mengen schadet hier weniger, als oben, und ruft hier die umgekehrte Wrkg., d. i. eine Erhöhung der Resultate hervor. (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 647–49. [7/10.\*]) DÜSTERBEHN.

F. L. Shannon, *Der Nachweis der Ameisensäure in Fruchterzeugnissen*. Der Nachweis der S. erfolgt meist durch Überführen in Formaldehyd, bezw. durch Best. des Reduktionsvermögens an Ag- oder Hg-Salzen. Wegen der Ungenauigkeit dieser Rkk. schlägt Vf. vor, die Ameisensäure in das gut krystallisierende Bleisalz überzuführen und aus diesem zu weiteren Prüfungen zu regenerieren. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 526–28. Juli. [22/3.] Lansing. Michigan Dairy and Food Dep.) STEINHORST.

C. M. Pence, *Die bromo- und jodometrischen Methoden zur volumetrischen Bestimmung des Kresols*. o- und p-Kresol sind durch Jodslg. in Gegenwart von Natriumacetat leicht u. quantitativ in die Dijodverb. überführbar. m-Kresol kann durch die Überführung in das Tribrom-m-kresol bestimmt werden, eine Dijodverb. resultiert unter gleichen Bedingungen wie bei der o- u. p-Verb. nicht. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 518–20. Juli [17/1.] Indianapolis. Eli Lilly Comp. Dep. of Chem. Research.) STEINHORST.

C. F. Cross und E. J. Bevan, *Die Bestimmung der Cellulose in Holzarten und Gespinnstfasern*. Die Vff. weisen die Replik von KÖNIG u. HÜHN (S. 1066) zurück und halten ihre Einwände aufrecht. (Ztschr. f. Farbenindustrie 11. 237–38. 15/8.) HÖHN.

Fred West, *Der Nachweis von Preußischblau im Tee*. Auf einer Glasplatte wird ein glattes Filter, welches mit Oxalsäurelsg. gesättigt ist, ausgebreitet u. mit dem gesiebten Tee bestreut. Nach dem Trocknen des Filters entfernt man den Tee und hat auf demselben eventuelle blaue Flecken. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 528. Juli [26/1.] San Francisco. Cal.) STEINHORST.

N. Gregory Redmond, *Eine Abänderung der Babcockschen Prüfung zur Bestimmung des Fettgehaltes in der Trockenmilch*. Die Methode von BABCOCK zur Best. des Fettgehaltes der Trockenmilch ergibt um 3% zu niedrige Resultate, und hat Vf. daher diese Methode abgeändert. Die Hauptfehlerquellen des gesamten Verf. liegen in dem Auflösen der Trockenmilch in warmem W. und in der Zugabe



von konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Durch Auflösen des Pulvers in verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  fallen diese Fehlerquellen fort. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 544. Juli. [17/2.] Syracuse. N. Y. MERRELL-SOULE Co. Lab.)

STEINHORST.

J. B. Rippetoe, *Bemerkung über die Bestimmung des digestiven Wertes des Papains*. (Vgl. GRABER, Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 919; C. 1912. I. 1323.) Vf. bestimmt den digestiven Wert des *Papains* in alkal. Lsg. 0,2–0,3%ig.  $\text{HCl}$  hebt die Wrkg. des Ferments auf. Der digestive Wert des *Ananassaftes* ist nach dieser Methode auch bestimmbar. 1 g des trockenen Saftes wird mit 10 g Eiweiß in 35 cem  $\frac{1}{10}$ %ig.  $\text{NaOH}$  3 Stunden der Digestion ausgesetzt. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 517–18. Juli. [11/1.] New York. SCHIEFFELIN & Co. Anal. Dep.)

STEINHORST.

Parker C. Mc Ilhiney, *Eine Methode zur Bestimmung von chinesischem Holzöl*. Läßt man Jod auf *chinesisches Holzöl* einwirken, so bleibt nur ein geringer Anteil des Öles in flüssiger Form zurück. Diesen Anteil bestimmt Vf. dadurch, daß er Holzöl und Jod in 99 $\frac{1}{2}$ %iger Essigsäure löst und die beiden Lsgg. aufeinander einwirken läßt. Nach Beendigung der Rk. werden die fl. von den festen Anteilen durch dreimaliges Ausschütteln mit unter 80° siedendem Benzin getrennt. In der gut ausgewaschenen Benzinlsg. wird das fl. Öl, welches auch alle zur Verfälschung zugesetzten Öle enthält, nach Verdunsten des Benzins bestimmt „als Prozente löslicher Jodide“. Die Rk. kann nach dem Vf. zur Prüfung des Reinheitsgrades des chinesischen Holzöles verwendet werden. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 496–97. Juli. [2/4.] New York. 7 East 42nd Street.)

STEINHORST.

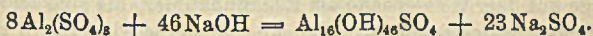
Louis Elsberg Wise, *Über die Brechungsindices von chinesischem Holzöl*. *Chinesisches Holzöl* besitzt einen auffallend hohen Brechungsindex der durch den hohen Gehalt an Oleomargarinsäureglycerid bedingt ist. Dies Glycerid fehlt in anderen trocknenden Ölen. Durch Best. des Brechungsindex lassen sich grobe Verfälschungen leicht nachweisen, da Leinöl und Sojabohnenöl, wie nachgewiesen wurde, den Brechungsindex erniedrigen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 497–98. Juli. [11/5.] Elm Park. N. Y. Lab. of the Standard Vanish Works.)

STEINHORST.

L. Feldstein, *Der Refraktionsindex des Bienenwachses*. Der Refraktionsindex einer großen Zahl Proben von *Bienenwachsen* wurde bei 75° zwischen 1,4398 bis 1,4451 gefunden. Durch Best. dieser Zahl lassen sich Verfälschungen mit Paraffin und anderen Verfälschungsmitteln leicht nachweisen. Die Ausführung der Best. erfolgt aus praktischen Gründen bei 75°, da das Wachs bei niederen Tempp. keinen klaren Tropfen bildet. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 498–99. Juli. [5/1.] Washington. Contracts Lab. Bur. of Chem.)

STEINHORST.

W. Herbig, *Färberei- und textilchemische Untersuchungen. V. Gehaltsbestimmungen von Tonerdebeizen*. (Vgl. S. 969.) Versetzt man eine *Aluminiumsalzlsg.* mit 2–4 Tropfen Corallinlsg., gibt  $\text{NaOH}$  zu bis zur Rötung, kocht u. setzt weiter so lange Lauge zu, bis die Rötung auch bei längerem Kochen bestehen bleibt, so entsteht nach MEEZ ein basisches Salz entsprechend der Gleichung:



Nach den Unterss. des Vfs. gibt das volumetrische Verf. nur bei normalen Salzen (Alaun, Sulfat, Chlorat) mit den gewichtsanalytischen Werten gut übereinstimmende Werte; bei basischen Salzen findet die Umsetzung mit  $\text{NaOH}$  nach anderen Verhältnissen statt. (Färber-Ztg. 23. 418–19. 1/10. Chemnitz.) HÖHN.



Earl B. Putt, *Mikrochemische Prüfungen auf Alkaloide*. Bisher kann nur *Cocain* auf mikrochemischem Wege identifiziert werden. Vf. hat eine Reihe Vorfl. zur Prüfung auf andere Alkaloide ausgearbeitet u. die Photographien der erzielten Mikrokrystalle dem Original beigegeben. Charakteristische Krystalle mit  $\frac{1}{10}$ -n. Jodlsg. wurden von Morphin, Kodein, Dionin und Atropin erhalten. Mit Palladiumchlorid Krystalle von Morphin, Kodein u.  $\beta$ -Eucain, mit Platinchlorid Krystalle von Cocain,  $\beta$ -Eucain, Nicotin, Antipyrin, Heroin und Strychnin. *Morphin* gibt mit  $\frac{1}{10}$ -n. Jodlsg. zuerst einen amorphen Nd., der sich bald in Platten von glänzender roter Farbe umwandelt. — *Kodein* ergibt gelbe wie rote blättchenartige Nadeln, die Verzweigungen tragen. — Mit *Sionin* (Äthylmorphin) resultieren stark verzweigte, dünne, gelbe, sich sehr schnell bildende Nadeln. Die Nadeln tragen sehr viele Verzweigungen. — *Atropin* ergibt zunächst kleine, rote, ölige Kügelchen, die sich sehr schnell in sehr kleine rote Krystalle umwandeln, die sich oft zu Büscheln vereinigen. — *Morphin* ergibt mit Palladiumchlorid schöne charakteristische Büschel von garbenartigen Krystallen, dieselben sind hellbraun gefärbt. — Aus *Kodein* resultieren äußerst eigenartige Krystalle, von einem kugelförmigen Kern zweigen sich sehr stark verästelte Nadeln ab; die Farbe derselben ist hellbraun. — Die Krystallisation der aus  $\beta$ -Eucain und Palladiumchlorid gebildeten Krystalle schreitet sehr langsam vor. Nach längerer Einw. bilden sich tiefgelbe, meist sich kreuzende Nadeln. Die Höchstzahl der gekreuzten Arme der gebildeten Sterne beträgt 8. — *Cocain* ergibt mit Platinchlorid federartige Krystalle. —  $\beta$ -Eucain gibt höchst charakteristische Krystalle, die kleinen goldenen Blüten ähneln. — Mit *Nicotin* resultieren Krystalle, die denen aus Cocain sehr ähnlich sind. — KNORRS *Antipyrin* gibt gelbe, stark verzweigte, oft federartige Krystalle. — Mit *Strychnin* erhält man weißförmige Krystalle, wie auch zu kleinen Büscheln vereinigte Nadeln. — *Heroin* gibt ein Büschel feiner Nadeln; im Zentrum des Büschels befindet sich ein orangegelber Würfel von Platinchlorid. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 508—12. Juli. [29/1.] North Dakota Agricultural College. Dep. of Pharm.)

STEINHORST.

B. Norris Shreve, *Vorschläge zur Abänderung der Bestimmung des Opiums für die Pharmakopöe der Vereinigten Staaten von Nordamerika*. Vf. weist auf folgende Nachteile der Methode zur Best. des Opiums nach der Pharmakopöe der Vereinigten Staaten von Nordamerika hin. Einmal läßt sich das Morphin durch Extraktion nicht völlig aus Opium gewinnen, sodann bleibt stets Morphin in den alkoh. Mutterlaugen, und drittens ist die Bestimmung der Reinheit des rohen ausgefallten Morphins ungenau. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 514—17. Juli. [17/1.] Newark. N. J. LAMAR. Chem. Works.)

STEINHORST.

Victor Boulez, *Neue Methode zur Analyse der Citronellöle*. Vf. schlägt vor, den Citronellal- und Geraniolgehalt des Öles getrennt wie folgt zu bestimmen. Man versetzt 25 oder 50 g des Öles mit 100 oder 200 g konz. Natriumdisulfitlsg., welche durch Sättigen einer käuflichen Disulfitlsg. von 35—37° Bé. mit Natriumdisulfit besonders bereitet worden ist, schüttelt die beiden Fl. so lange, bis der Aldehyd gebunden ist, läßt 2—3 Stdn. stehen, verd. mit 100, bzw. 200 cem W. u. erwärmt so lange auf dem Wasserbade am Rückflußkühler, bis eine scharfe Trennung der beiden Schichten eingetreten ist. Man überführt die Fl. jetzt in einen Scheidetrichter, zieht die ölige Schicht ab, stellt deren Gewicht fest, berechnet aus der Differenz die vorhandenen gewesene Citronellalmenge und bestimmt in dem nicht gebundenen Anteil des Öles die Geraniolmenge durch Esterifizierung. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 11. 915—17. 20/9.—5/10. [19/12. 1911.] Lille.) DÜSTERBEHN.



Charles Baskerville und W. A. Hamor, *Die Chemie der Anästhetica*. IV. *Chloroform*. (Teil III, Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 471; C. 1911. II. 1492.) Vff. beschreiben die Verwendung, die Herstellungsmethoden, die Reinigung, die physikalischen Konstanten, die Zers. des *Chloroforms* und die Prüfung auf die Verunreinigungen, sowie das Narkosechloroform. Man unterscheidet vier Sorten Chloroform: Reines (absolutes) Chlf., Narkosechloroform, bis 1% W. u. A. können enthalten sein, Handelschloroform, welches 90% absolutes Chlf. enthalten muß u. geringe organische Verunreinigungen aufweisen kann, ferner unreines Handelschloroform. Das Narkosechlf. dürfte den meisten Ansprüchen für Laboratoriumsarbeiten entsprechen. Vff. haben ein Schema zur Chloroformunters. aufgestellt, in bezug auf die Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 212—20. [März.] 278—88. [April.] 362—72. [Mai.] 422 bis 429. [Juni.] 499—506. [Juli.] 571—78. [August.] College of the City of New York.) STEINHORST.

Arthur T. Collins, *Eine Methode zur Untersuchung von Campherspiritus*. Der Camphergehalt des *Campherspiritus* kann leicht auf polarimetrischem Wege bestimmt werden. Der Campherspiritus wird im 200 mm-Rohr polarisiert, pro Grad über 20, bzw. unter 20° wird je eine halbe Minute der Drehung addiert, bzw. subtrahiert. Das Mittel von zehn Ablesungen wird genommen. 50 ccm des Campherspiritus werden auf dem Wasserbade verdampft, der Campher vorsichtig von einem Uhrglas in einen Trichter sublimiert und 2 1/2 g in 25 ccm A. gelöst u. wieder polarisiert. Diese Polarisierung wird von dem Vff. die Kontrolle genannt. Die Drehungszahl des ursprünglichen Campherspiritus wird durch die Drehungszahl der Kontrolle dividiert und die erhaltene Zahl mit 10 multipliziert. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 514. Juli. [29/2.] Swarthmore, P.A.) STEINHORST.

## Technische Chemie.

V. Hölbling, *Fortschritte auf den Hauptgebieten der anorganisch-chemischen Großindustrie*. Bericht darüber. (Chem. Industrie 35. 597—605. 1/10. 644—50. 15/10. 672—84. 1/11.) BLOCH.

William R. Fleming, *Die Korrosion von Eisen in reinem Wasser bei Gegenwart von gereinigter Luft*. (Eine weitere Bestätigung der elektrolytischen Theorie.) Vff. bestätigt die Verss. W. FRIENDS, nach denen *Eisen* und *Stahl* in reinem W. bei Ggw. reiner Luft nicht rosten. Erst bei etwas erhöhter Temp. tritt ein Rosten ein. Bei Temp. unter 22° u. nicht genügend langem Verweilen der Wasserdämpfe auf der Oberfläche des Metalls findet kein Rosten statt. Die Menge des gebildeten Rostes ist nach dem Vff. als eine Funktion der angewandten Temp. u. der chemischen Reinheit des verwendeten Eisens, bzw. Stahls zu betrachten. Alle vom Vff. beobachteten Erscheinungen stehen mit der elektrolytischen Theorie in Übereinstimmung. Die „Säuretheorie“ der Korrosion ist nicht haltbar, während die elektrolytische Theorie gestärkt ist. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 480—86. Juli.) STEINHORST.

William H. Walker, *Über das Rosten der Stahl- und Eisenrohre beim Gebrauch*. Der im W. enthaltene O ist der Grund der Korrosionen der Eisen- und Stahlrohre. 64 Unterss. von gebrauchten Eisen- u. Stahlrohren ergaben ein Rosten beider in etwa gleichem Verhältnis. In bezug auf die Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 486—88. Juli. [5/2.] Boston, Mass. Inst. of Technology. Research Lab. of Applied Chem.) STEINHORST.



Erik Liebreich und Fritz Spitzer, *Über Rosten und Rostschutzmittel*. Vf. machen gegenüber NÜBLING (S. 293) darauf aufmerksam, daß eine Leinöllösung sich zum Ausfüllen der Poren im Eisen deswegen nicht eignet, weil Leinöl beim Trocknen ja auch Feuchtigkeit abgibt, und fügen einige weitere Richtigestellungen hinzu. (Journ. f. Gasbeleuchtung 55. 1007. 12/10. Berlin.) LEIMBACH.

B. Nübling, *Über Rosten und Rostschutzmittel*. Gegenüber LIEBREICH und SPITZER (s. voranst. Referat) betont Verf., daß er die Verwendung der Leinöllösungen auch aus anderen Gründen als der Füllung der Poren wegen empfehle, daß er aber im übrigen seine Anschauungen aus erfolgreichen Verss. gewonnen habe. Er teilt einige derselben mit. Ferner hat Vf. bei Ölfarben beobachtet, daß die Porosität eines Anstrichs durch Wiederholung des Anstrichs vermehrt wird. Während aber einmaliger Bleimennigeanstrich ein übles Aussehen zeigte, hatte sich „Lösung“ porenfrei verstrichen. Der Anstrich eines völlig gleichmäßig gestrichenen Probebleches, das in unmittelbarer Nähe einer verzinkten Gefäßwand im W. gehangen hatte, war auf der der Gefäßwand zugekehrten Seite völlig von Rost zerstört, während auf der anderen Seite nicht die Spur von Rost zu sehen war. (Journ. f. Gasbeleuchtung 55. 1007—S. 12/10. Stuttgart.) LEIMBACH.

Henry A. Gardner, *Die Wirkung der Pigmente auf die Konstanten des Leinöls*. (Journ. Franklin Inst. 174. 415—23. — C. 1912. I. 98.) STEINHORST.

Rohland, *Über einige Beziehungen zwischen Silicaten und Ölen und Farbstoffen*. Besprechung der vermutlich auf ihrer kolloiden Struktur beruhenden Adsorptionswrkg. verschiedener Aluminium- u. Magnesiumsilicate (Floridaerde, Fullererde, Talke), die sich zum Entfärben von Ölen, Rohpetroleum, Paraffinen, Wachs etc. nutzbar machen läßt. Auf dieser Eigenschaft der Silicate beruht ein vom Vf. dargestelltes Mittel zur Verhütung von Auswitterungen an Zementkunststeinen; ferner läßt sich die Adsorptionswrkg. von Talken auf Farbstoffe u. Öle technisch verwerten. (Farbenzeitung 18. 82. 12/10. Stuttgart. Techn. Hochschule.) HÖHN.

Franz Erban, *Untersuchungen über die Ursachen des Nachgilbens gebleichter und bedruckter Baumwollwaren beim Lagern und beim Dämpfen*. Als Ursachen des Nachgilbens kommen in Betracht Nebenbestandteile und Verunreinigungen der Faser, chemische Veränderungen der Cellulosesubstanz, besonders während der Bleichprozesse, schließlich Stoffe, die erst nachträglich auf die Faser gelangen, wie unl. Seifenniederschläge, Rohölpräparate, Appreturen etc. — Die Unterss. des Vfs. ergaben zunächst, daß das in der rohen Baumwollfaser vorhandene, oftmals als eine direkte Ursache des Nachgilbens betrachtete Wachs diese Wrkg. nicht hat, sondern im Gegenteil dem Nachgilben entgegen wirkt. Die vollständige Entfettung der Baumwolle mit Extraktionsmitteln, wobei jede Möglichkeit einer B. von Oxy-cellulose ausgeschlossen ist, hindert durchaus nicht das Nachgilben im Dampf, sondern befördert es sogar, so daß andere Bestandteile die Ursache dieser Erscheinung sein müssen. Bei einer nur mit W. genetzten, bezw. ausgekochten Baumwolle scheinen diese Bestandteile nicht in genügendem Maße zerstört zu werden.

Kalt gebleichte Baumwollmuster dunkelten bei Zusatz von Ricinuspräparaten zum Chlorbad am wenigsten nach, vermutlich, weil der das Capillarisieren der Bleichlauge befördernde Ölzusatz eine vollständigere Zerstörung der im Innern sitzenden Humin-, Pektin- und Eiweißstoffe gestattet, während andererseits die Fettsäure oder ein als Sauerstoffüberträger wirkendes Derivat derselben einen so raschen Verlauf des Bleichprozesses ermöglicht, daß die Entfärbung, resp. Zerstörung der Verunreinigungen erfolgt, ehe noch eine nennenswerte B. von Oxy-



cellulose eintreten kann. Das Baumwollwachs bleibt dabei erhalten und bewahrt der Faser, die namentlich für die mechanische Verarbeitung in der Spinnerei und Weberei wichtigen Eigenschaften der Glätte und Geschwindigkeit. In bezug auf Nachgilben im Dampf und Lagerbeständigkeit steht obige Bleichmethode einer guten Kochbleiche nicht nach. — Bei Anwendung von Kochbleiche, also besonders in Färberei und Druckerei, ist zu berücksichtigen, daß zwar die Entfettung von großer Wichtigkeit für das leichtere oder schwierigere Netzen der Ware und die davon abhängige Egalität und Durchfärbung ist, daß es jedoch zur Erzeugung einer im Dampf und am Lager wenig nachgilbenden Ware richtig ist, unter Vermeidung einer merklichen B. von Oxycellulose auf eine möglichst vollständige Zerstörung der am meisten nachdunkelnden Pektin-, Humin- und Eiweißkörper hinarbeiten; am besten gelingt dies, wenn jene Stoffe durch ein dem Chloren vorherrschendes Säurebad aus ihren salzartigen Verbb. in Freiheit gesetzt werden. (Färber-Ztg. 23. 370—77. 1/9. [19/5.\*] Vortrag vor der Hauptversammlung des Vereins der Chemiker-Coloristen in Wien. Wien. Lab. f. chem. Technologie organ. Stoffe d. Techn. Hochschule.)

HÖHN.

K. Schimke, *Fehler in der Wollwarenfabrikation*. Nach dem Färben unter Anwendung von ölhaltigem W. wurde Ausbluten von schwarzem Kammgarn konstatiert; der Farbstoff verbindet sich zum Teil mit dem Öl, geht nur mechanisch auf die Faser und wird dann auch durch Nachchromieren nicht mehr walkecht fixiert. — Nach dem Entsäuern mit Soda mangelhaft gewaschene Stücke erlitten beim Dekatieren infolge Einw. des Alkalis Zerstörungen. — Durch ein schadhaftes Eisenblechdach tropfendes Regenwasser verursachte auf trocknender Ware dunkle Eisenoxydflecken. — Streifen im Garn erklärten sich dadurch, daß 2 verschiedene Wollen im selben Bad gefärbt worden waren. — Berührung von Stücken mit Kupfer-, Messing- oder Eisenbestandteilen einer Walze bewirkte stellenweise Zerstörung des Farbstoffs. (Färber-Ztg. 23. 365—66. 1/9.)

HÖHN.

E. Grandmougin, *Tabellarische Übersicht der 1910—1911 erschienenen Küpenfarbstoffe*. (Fortsetzung von C. 1911. I. 849.) Die neuen Farbstoffe werden nach Gruppen besprochen u. unter Angabe von Handelsnamen, Konstitution, Literatur, Eigenschaften, Rkk. und Anwendung tabellarisch zusammengestellt. (Elsässisches Textilblatt, Gebweiler. 1912. 11 Seiten. September. Mülhausen i. E. Sep. vom Vf.)

HÖHN.

William K. Main, *Die Industrie des Celluloids*. Bericht über den gegenwärtigen Stand der Darst. und Verarbeitung des Celluloids. (Revue générale de Chimie pure et appl. 15. 153—62. Mai. 191—97. Jui.)

HÖHN.

Charles E. Munroe, *Nebenprodukte der Gasanstalten*. Eingehende Erläuterung der Nebenprodukte der Gasanstalten in bezug auf Rentabilität derselben. (Journ. Franklin Inst. 174. 1—34. [Juli]; Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 536—38. [Juli.] GEORGE WASHINGTON Univ.)

STEINHÖRST.

L. Volf, *Außenbesatz als Mittel zur Erhöhung der Sicherheit bei der Sprengarbeit in Anwesenheit der Schlagwetter, bezw. explosiven Kohlenstaubes*. Vor der Mündung des geladenen Bohrlochs wird eine Anhäufung von unbrennbarem Staub hergestellt, welches den Zweck hat, die Flamme oder die heißen Gase des explodierten Sprengstoffs auszulöschen, bezw. abzukühlen. Die Verss. des Vfs. betreffen die für verschiedene Sprengstoffe nötigen Mengen von Außenbesatz. (Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 60. 469—72. 24/8. Karwin.)

HÖHN.



## Patente.

Kl. 6a. Nr. 253489 vom 28/11. 1911. [7/11. 1912].

Verein der Spiritus-Fabrikanten in Deutschland, Berlin, *Leicht sterilisierbarer Essigbildner für die Verwendung sterilisierend wirkender Flüssigkeiten*, dadurch gekennzeichnet, daß Boden und Deckel des Bildners konisch ausgebildet und am tiefsten, bezw. höchsten Punkt mit Zu- und Ablauföffnungen versehen werden, so daß die sterilisierend wirkende Fl. von unten nach oben durch den Bildner geleitet werden kann, und alle Stellen im Innern des Bildners mit Sicherheit erreicht werden.

Kl. 10b. Nr. 253426 vom 23/1. 1912. [5/11. 1912].

Charles Gérard, Cureghem-Brüssel, *Verfahren zur Herstellung eines künstlichen, für sich zu verwendenden oder mit anderen Brennstoffen zu brikettierenden Brennstoffs aus Petroleum und stärkehaltigen Stoffen*. Die stärkehaltigen Stoffe werden mit dem Petroleum unter Zulaß heißen W. gemischt. Nach dem Erkalten verdickt sich die M., und weder das Wiedererhitzen in dem zur Herst. der Briketts verwendeten Mischer, noch die Hitze des Verbrennungsherd bewirken eine Wiederverflüssigung des Petroleums, d. h. also seine Austreibung aus den Stärkekörnern, durch welche es eingehüllt ist. Das Petroleum brennt vollständig und ohne jedes Auslaufen ab.

Kl. 12a. Nr. 253429 vom 29/9. 1911. [11/11. 1912].

Gesellschaft für Elektro-Osmose m. b. H., Frankfurt a. M., *Verfahren zur elektroosmotischen Behandlung von Suspensionen*, dadurch gekennzeichnet, daß man zwecks getrennter Gewinnung von Stoffen verschiedener Korngröße oder bestimmter Fraktionen aus Suspensionsgemischen das elektroosmotische Verf. mit dem mechanischen Absetzverf. abwechselnd zur Anwendung bringt.

Kl. 12a. Nr. 253563 vom 26/1. 1911. [11/11. 1912].

(Zus.-Pat. zu Nr. 249983 vom 1/2. 1910; C. 1912. II. 774.)

Graf Botho Schwerin, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Trennung verschieden schwerer Substanzen oder Substanzen verschiedener Ladungsfähigkeit oder verschieden feiner Teilchen derselben Substanz nach Patent 249983*, dadurch gekennzeichnet, daß man den Stoffen zunächst Gelegenheit gibt, kolloidale Körper von ausgesprochen elektropositivem oder elektronegativem Charakter zu adsorbieren.

Kl. 12e. Nr. 253225 vom 15/10. 1911. [4/11. 1912].

Albert Edgar Knowles, Wolverhampton, Engl., *Einrichtung zum Reinigen von elektrolytisch entwickelten Gasen*. Zwischen der Gaszuführung u. dem Reiniger ist ein Explosionssicherheitsverschluß eingeschaltet, dessen Abschlußmittel von dem Kondensationswasser gebildet wird, das sich in einem hinter dem Reiniger angeordneten Sicherheitsverschluß ansammelt.

Kl. 12i. Nr. 253283 vom 6/1. 1911. [4/11. 1912].

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von haltbarem, hochprozentigem und schwerlöslichem Zink-Natriumhydrosulfit*, dadurch gekennzeichnet, daß man Zinkhydrosulfit- u. Natriumhydrosulfitrohlauge in der Wärme miteinander verrührt und das abgeschiedene Salz von der Mutterlauge trennt. Es fällt ein wl. Prod. aus, das auf etwa 2 Tle. Zinkhydrosulfit einen Teil Natriumhydrosulfit enthält. Wird mehr Natriumhydrosulfit angewandt, so bleibt der Überschuß davon in Lsg.



**Kl. 12i. Nr. 253284** vom 13/9. 1910. [7/11. 1912].

**Österreichischer Verein für chemische und metallurgische Produktion,** Aussig a. Elbe, *Verfahren zur gleichzeitigen Gewinnung von hochprozentigem Wasserstoffsuperoxyd und festem sauren Fluornatrium aus Natriumsuperoxyd und Flußsäure* dadurch gekennzeichnet, daß man unter Aufrechterhaltung einer Säurekonz. von 20–80 g HF im Liter *Natriumsuperoxyd* u. *Flußsäure* in derartigen Gewichtsverhältnissen aufeinander einwirken läßt, daß das gesamte Alkali in das wl. saure Fluornatrium übergeführt wird.

**Kl. 12i. Nr. 253492** vom 31/5. 1910. [12/11. 1912].

**John Parke Channing,** New York, *Verfahren zur Erzielung von Gasen beim Pyritschmelzverfahren zwecks Herstellung von Schwefelsäure*, dadurch gekennzeichnet, daß das Schmelzen unter Zuschlag der geringst möglichen Menge kohlenstoffhaltigen Materials durchgeführt und so viel Luft durch die Charge geblasen wird, daß sie genügt, einen Überschuß von freiem Sauerstoff von 4–5% über den Betrag zu erhalten, welcher für die Oxydation des Schwefeldioxyds nötig ist.

**Kl. 12i. Nr. 253493** vom 10/6. 1911. [6/11. 1912].

**Aktien-Gesellschaft für Bergbau, Blei- und Zinkfabrikation zu Stolberg und in Westfalen, Aachen,** *Verfahren zur Verarbeitung von schwach schwefligsauren Gasen (z. B. Bleierzröstgasen) auf Schwefelsäure in Bleikammern.* Es werden die schwach schwefligsauren Gase mit heißen, stark schwefligsauren Röstgasen nach deren Hindurchgang durch den Glover gemischt, und alsdann wird diese Mischung in den Bleikammern auf Schwefelsäure verarbeitet.

**Kl. 12i. Nr. 253494** vom 29/12. 1911. [12/11. 1912].

**Otto Rast,** Berlin, *Vorrichtung zur Herstellung sauerstoffreicher Luft* nach dem Absorptionsverfahren, dadurch gekennzeichnet, daß eine Luftkompressionspumpe mit mehreren durch die Flüssigkeitsräume miteinander kommunizierenden Absorptionskammern von kreisförmigem Querschnitt derart in Verbindung steht, daß ohne jede Steuerung durch den Pumpenkolben wechselweise in den Absorptionskammern Kompressionen und absaugende Wirkungen hervorgerufen werden.

**Kl. 12i. Nr. 253552** vom 14/4. 1909. [9/11. 1912].

**The Magnesite Company m. b. H.,** Hamburg, *Ofen mit stehender Retorte, insbesondere zum Brennen von Kalkstein und Magnesit zwecks Gewinnung von Kohlensäure*, bei dem die Retorte durch zueinander versetzte Bauglieder abgestützt ist, gekennzeichnet durch die Anordnung eines mit dem äußeren Mauerwerk nirgends verbundenen, gleichsam eine äußere Retorte bildenden Feuerkranzes, in den unmittelbar aufeinanderfolgende Reihen von dünnen Platten als Stützglieder für die innere dünnwandige Retorte eingesetzt sind.

**Kl. 12o. Nr. 253083** vom 23/3. 1910. [1/11. 1912].

**Walter Gerhardt,** Bonn a. Rh., *Verfahren zur Darstellung acetalartiger Kondensationsprodukte aus mehrwertigen Alkoholen mit Aldehyden oder Ketonen*, dadurch gekennzeichnet, daß die durch Erhitzen eingeleitete Rk. durch weiteres Erhitzen unter Abdestillieren des entstehenden Wassers zu Ende geführt wird, worauf event. zwecks Gewinnung fester Prodd. eine Behandlung mit gasförmigem Chlorwasserstoff erfolgt. — Aus *Glycerin* u. *Benzaldehyd* wird *Benzalglycerin*,  $C_6H_5 \cdot CH \langle \overset{O}{\parallel} \rangle C_2H_5(OH)$ , Kp. 230°, erhalten; durch Einleiten von Salzsäuregas wird das Benzalglycerin als fester, weißer Körper, F. 84°, erhalten. — *Propylenglykol*, Kp. 188–189°, liefert



mit Benzaldehyd das Acetal,  $C_{10}H_{12}O_2$ , Kp.<sub>14</sub> 113,5—115,5°. — *Trimethylenglykol* gibt mit Benzaldehyd *Benzaltrimethylenglykol*,  $C_{12}H_{10}O_3$ , vom F. 50°, Kp.<sub>15</sub> 121—124°. — *Benzalchlorhydrin*,  $(C_6H_5CH)O_2C_3ClH_5$ , Kp.<sub>14</sub> 144—146°, wird aus Chlorhydrin und Benzaldehyd dargestellt. — Aus *Glycerin* und *Anisaldehyd* wird die Verb.  $C_{11}H_{14}O_4$ , Kp.<sub>18,5</sub> 208—210°, erhalten. — *Glycerin* gibt mit *Piperonal* die Verb.  $C_{11}H_{12}O_6$ , F. 107—107,5°. — *Acetophenon* und *Glycerin* geben *Acetophenonglycerin*, eine dickliche, farblose Fl. von schwach aromat. Geruch, Kp.<sub>16</sub> 156°; es hat denselben Kp. wie das Prod. aus Acetophenondiäthylacetol und Glycerin.

**Kl. 12o. Nr. 253159** vom 19/11. 1911. [5/11. 1912].

(Zus.-Pat. zu Nr. 225710 vom 10/7. 1909; früheres Zus.-Pat. 249906;

C. 1912. II. 652.)

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Darstellung von  $\alpha$ -Bromdiäthylacetylarnstoff**, darin bestehend, daß man das aus Bromdiäthylacetylurethan und Phosphorpentabromid darstellbare  $\alpha$ -Bromdiäthylacetylcarbaminsäurebromid mit Ammoniak behandelt.

**Kl. 12o. Nr. 253160** vom 21/5. 1911. [4/11. 1912].

**Walter Karo, Berlin, Verfahren zur Darstellung von Äthylen aus Acetylen und Wasserstoff in Gegenwart eines Katalysators**, dadurch gekennzeichnet, daß man als Katalysator die Mischung von mindestens einem Metall der Platin- oder Palladiumgruppe (Platin, Osmium, Iridium, Palladium, Rhodium, Ruthenium) mit mindestens einem Metall der Reihe: Eisen, Nickel, Kobalt, Kupfer, Silber, Magnesium, Zink, Cadmium, Aluminium anwendet, u. zwar in einer Anordnung, die eine ihrer Struktur nach geeignete freie Oberfläche beider Gruppen der Katalysatormetalle besitzt.

**Kl. 12p. Nr. 253357** vom 9/5. 1911. [6/11. 1912].

(Zus.-Pat. zu Nr. 250379 vom 17/1. 1911; früheres Zus.-Pat. 251936;

C. 1912. II. 1590.)

**Vereinigte Chininfabriken Zimmer & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M., Verfahren zur Darstellung von Hydrochinaalkaloidestern.** Die im Pat. 250379 und dessen Zusatz 251936 beschriebenen Verff. zur Herst. von Hydrochininestern lassen sich in analoger Weise zur Herst. der sämtlichen Ester anderer hydrierter Chinaalkaloide, wie *Hydrocinchonin*, *Hydrocinchonidin*, *Hydrochinidin*, *Hydrocuprein* oder *Hydroapochinin* verwenden. Man verfährt entweder in der Weise, daß man die Hydroalkaloide nach einer der üblichen Methoden, wie in dem Hauptpatent für Hydrochinin angegeben, verestert, oder daß man die betreffenden Ester der Chinaalkaloide nach dem Verf. des Zusatzpat. 251936 durch Behandlung mit Wasserstoff in Ggw. von fein verteilten Metallen der Platingruppe oder kolloidalen Lsgg. dieser Metalle in die Hydrochinaalkaloidester überführt. — Ausgenommen ist die bekannte Herst. von *Acetylhydrocinchonidin* aus *Hydrocinchonidin*. — *Hydrocinchoninäthylcarbonat* (aus *Cinchoninäthylcarbonat*) krystallisiert in feinen, geschmacklosen Nadeln, F. 134°; ll. in A., Bzl., Chlf. u. h. Bzn., wl. in k. Bzn.; in dem schwefelsaurer Lsg. gegen Kaliumpermanganat beständig. — *Benzoylhydrocuprein* (aus *Hydrocuprein*), farblose Krystalle (aus Bzl.), F. 172°, in A., Chlf. u. h. Bzl. ll., in Ä., k. Bzl. und Bzn. wl. — *Dibenzoylhydrocuprein* (aus *Benzoylcuprein*), feine Nadeln, F. 147°; in Ä., A. u. h. Bzl. sl., in Bzn. wl. — *Äthylhydrocupreinäthylcarbonat* (aus *Äthylhydrocuprein*) gibt mit Salicylsäure ein krystallisiertes Salz, farblose Krystalle, F. 138—142°, ll. in A. u. Bzl., l. in Ä., wl. in Bzn. — Die Prodd. haben den Vorzug der Geschmackslosigkeit u. besitzen eine besondere Heilwrkg.



Kl. 18b. Nr. 253502 vom 7/11. 1911. [9/11. 1912].

Tom Darke Mackie, Southwood, Middlessex, Engl., und George Frederick Forwood, Limpsfield, Surrey, Engl., *Verfahren und Vorrichtung zur Desoxydation von durch Frischen hergestelltem flüssigen Eisen*. Das Metall wird nach der Entfernung der Schlacke der Einw. eines reduzierenden Gases, wie Wasserstoff, blauen Wassergases o. dgl., zum Zwecke der Desoxydation unterworfen. Wenn das reduzierende Gas den oberen Teil des Ofens erreicht, trifft es mit Luft zusammen und verbrennt, mit der Wrkg., daß das Metall der Hitze ausgesetzt wird, die durch die Verbrennung erzeugt wird, aber vor der oxydierenden Wrkg. der Verbrennung geschützt ist.

Kl. 22a. Nr. 253287 vom 12/2. 1911. [5/11. 1912].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin-Treptow, *Verfahren zur Darstellung von o-Oxyazofarbstoffen*, darin bestehend, daß man diazotierte o-Aminophenol- oder o-Aminonaphtholsulfosäuren mit 1-Aryl-3-phenyl-5-pyrazolonen oder deren Substitutionsprodd. kombiniert. Die auf Wolle in saurem Bade hergestellten Färbungen besitzen nach dem Chromieren eine sehr gute Wasch-, Walk- u. Pottingechtheit. Die Patentschrift enthält ein Beispiel für die Kombination von diazotierter 4-Acetylamino-2-aminophenol-6-sulfosäure mit 1,3-Diphenylpyrazolon.

## Bibliographie.

- Bauer, H., *Chemie der Kohlenstoffverbindungen*. Band I: Aliphatische Verbindungen, Teil I. 2. Auflage. Berlin 1912. 8. 131 SS. Leinenband. Mark 0,80.
- Bleininger, A. V., *Effect of Heat upon Clays*. Indianapolis 1911. 8. cloth. Mark 10.
- Bragg, W. H., *Studies in Radioactivity*. London 1912. 8. with figures. cloth. Mark 5,20.
- Coward, H. P., and Perkins W. H., *Exercises in Chemical Calculation*. London 1912. 8. 160 pg. cloth. Mark 2,70.
- Das Erdöl, seine Physik, Chemie, Geologie, Technologie und sein Wirtschaftsbetrieb. Unter Mitwirkung von M. u. E. ALBRECHT, R. GOULISCHAMBAROFF, R. A. WISCHIN u. a. herausgegeben von C. Engler u. H. v. Höfer. (5 Bände.) Bd. I. Abteilung 1. Leipzig 1912. gr. 8. SS. I—XIV u. 1—593 mit Figuren. Mark 28.
- Doumer, P., *La Métallurgie du Fer*. Paris 1912. 8. VII et 248 pg. av. figures.
- Eisenhüttenwesen. — Gemeinfaßliche Darstellung des Eisenhüttenwesens. Herausgegeben vom Verein Deutscher Eisenhüttenleute in Düsseldorf. 8. Auflage. Düsseldorf 1912. gr. 8. XII u. 404 SS. mit 5 Tafeln (4 coloriert) u. Figuren. Leinenband. Mark 5.
- Fouard, E., *Recherches sur l'état colloïdal de l'Amidon*. Laval 1911. gr. in-8. 152 pg. av. figures.
- Guichard, M., *Conférences de Chimie Minérale faites à la Sorbonne. Métaux, mars—juin 1911*. Paris 1912. 8. 320 pg. av. 96 figures.
- Hahn, O., *Chemisches Experimentierbuch*. Leipzig 1912. 8. 165 SS. mit 79 Figuren. Leinenband. Mark 1,30.
- Hertwig, O., *Allgemeine Biologie*. 4., umgearbeitete u. erweiterte Auflage. Jena
- Herz, W., *Leitfaden der theoretischen Chemie*. Als Einführung in das Gebiet für Studierende der Chemie, Pharmazie und Naturwissenschaften, Ärzte u. Techniker. Stuttgart 1912. gr. 8. 271 SS. mit 32 Figuren. Mark 7.



- Hicks J. A.**, Laboratory Book of Mineral Oil Testing. 2. edition. London 1912. 8. 88 pg. cloth. Mark 2,70.
- Hugounenq, L.**, Précis de Chimie Physiologique et Pathologique. 3. édition, remaniée. Paris 1912. 8. 624 pg. av. 5 planches coloriées et 133 figures. Mark 7,50.
- Jahresbericht über die Leistungen der Chemischen Technologie für 1911**, bearbeitet von **P. F. Schmidt** und **B. Rassow**. Jahrgang 57. Abteilung 1. Unorganischer Teil. Leipzig 1912. 8. XXIV u. 735 SS. mit 284 Figuren. Mark 16.
- Jones, H. C., and Strong, W. W.**, The Absorption Spectra of Solutions of comparatively rare Salts, including those of Gadolinium, Dysprosium and Samarium. Washington 1911. 4. 8 and 112 pg. with plates and figures. Mark 20.
- Kappelmeyer, P.**, Die Konstitutionsforschung der wichtigsten Opiumalkaloide. Stuttgart 1912. (Aus der HERZschen Sammlung chem. und chem.-teehn. Vorträge.) gr. 8. III und 124 SS. Mark 4,50.
- Kesteven, H. L.**, Manual of practical Bio Chemistry for the use of Students doing introductory courses. London 1912. 8. 64 pg. Mark 2,70.
- Klein, J.**, Chemie. Organischer Teil. 4. Auflage. Berlin 1912. 8. 187 SS. Leinenband. Mark 0,80.
- König, J., und Hühn, F.**, Bestimmung der Cellulose in Holzarten und Gespinnstfasern. Berlin 1912. Lex. 8. V und 63 SS. Mark 4.
- Le Chatelier, H.**, Introduction à l'étude de la Métallurgie. Le chauffage industriel. Paris 1912. gr. in-8. 532 pg. av. 96 figures. Mark 10.
- Lehner, S.**, Die Kunststeine. 2., neu bearbeitete Auflage. Wien 1912. 8. XIII und 384 SS. mit 72 Figuren. Mark 6.
- Mac Donald, G. W.**, Historical Papers on Modern Explosives. With an Introduction by **A. NOBLE**. London 1812. 8. XI and 192 pg. Mark 3.
- Main, W.**, Le Celluloïd et ses succédanés. Paris 1912. 8. 163 pg. av. 15 figures. Mark 2.
- Mannheim, E.**, Pharmazeutische Chemie. Teil III: Methoden der Arzneimittelprüfungen. Berlin 1912. 8. 115 SS. m. 10 Figuren. Leinenband. Mark 0,80.
- Pantanelli, E.**, Fermentazioni dei Prodotti Agrari. Milano 1912. 12. 363 pg. c. figure. Mark 3,50.
- Pöschl, V.**, Allgemeine Warenkunde. Stuttgart 1912. gr. 8. XI und 504 SS. mit 250 Figuren. Mark 12.
- Smith, G. F. H.**, Gem-Stones and their distinctif Characters. London 1912. 8. with 3 coloured plates and figures. cloth. Mark 6,20.
- Spitta, E. J.**, Microscopy. Construction, theory and use of the Microscope. 2. edition. New-York 1911. 8. with illustrations. cloth. Mark 12,80.
- Städeler und Kolbe**, Leitfaden für die qualitative Chemische Analyse. 14., vermehrte Auflage, neu bearbeitet von **H. Abeljanz**. Zürich 1912. 8. 152 SS. Leinenband. Mark 3.
- Standenmaier, L.**, Die Magie als experimentelle Naturwissenschaft. Leipzig 1912. gr. 8. III u. 184 SS. Mark 4,50.
- Thenius, G.**, Meiler- und Retortenverkohlung. 2., vermehrte Auflage. Wien 1912. 8. XII und 307 SS. mit 80 Figuren. Mark 4,50.
- Waldheim, R. v.**, Nach Autoren und Sachnamen geordnete Sammlung der wichtigsten Reagenzien und Reaktionen für Chemie, Pharmazie, Physiologie usw. 6. Folge. Wien 1912. gr. 8. 147 SS. Mark 2,50.  
1.—5. Folge. 1906—1911. 392 SS. Mark 9.