

Apparate.

H. Schmid, Verbesserter Soxhlet'scher Extraktionsaufsatz. Der verbesserte *Extraktionsapparat* besitzt einen Extraktionsraum, der durch einen Durchgang mit einem in den Kolben mündenden Rohr verbunden ist. In dieser Verbindungsstelle ist dann ein Dreiweghahn mit seitlichem Abflußrohr eingeschaltet. Durch diese Anordnung wird es möglich, nach beendeter Extraktion durch eine einfache Hahndrehung die Extraktionsflüssigkeit aus dem Kolben nach außen in ein geeignetes Gefäß abzudestillieren, ohne daß der Kolben abgenommen u. an einen besonderen Kühler angeschlossen zu werden braucht. Der App. eignet sich auch für fraktionierte Extraktionen u. zur Kontrolle des Extraktionsvorganges, indem man von Zeit zu Zeit eine Probe der Extraktionsfl. nach außen abfließen läßt. Auch gewöhnliche und fraktionierte Destat. lassen sich mit dem App. bequem ausführen. Der App. (DRGM. 463410 und Schweiz. Pat. 48593) ist durch die Firma C. DESAGA, Heidelberg (Filiale in Bern, Schweiz) zu beziehen. (Chem.-Ztg. 36. 1249. 24/10.) JUNG.

Wilhelm Boehm, Schnelldestillationsapparat „Hysan“. Der *Hysandestillationsapparat* zur Darst. kleiner Mengen sterilen Wassers enthält eine Retorte und eine Vorlage; beide müssen, falls das destillierte W. für Injektionszwecke ganz keimfrei sein soll, vor dem Gebrauche sterilisiert werden. Das geschieht entweder im Heißluftsterilisator oder durch direktes Erhitzen in der im Hysanapp. angebrachten Gas- oder Spiritusflamme. Im Original (s. d.) befinden sich nähere Angaben für den Gebrauch des App. — *Schüttel-, bezw. Meßzylinder.* Die neuen Zylinder erhalten einen angeblasenen Fuß, der auch graduert ist. Hierdurch wird erreicht, daß abgemessene Lsgg. im Zylinder in der Flamme erwärmt werden können, ohne daß ein Abbrechen des Fußes befürchtet werden muß. Auch für Erhitzung in Sterilisatoren sind die Zylinder außerordentlich geeignet. Die Apparate werden von der Firma WARMBRUNN, QUILTZ & Co., Berlin NW, Heidestraße 55/57, hergestellt. (Ztschr. f. angew. Ch. 25. 2255—56. 1/11. [13/9.] Charlottenburg.) JUNG.

Elektrischer Tiegelofen für hohe Temperaturen. Bei dem vorliegenden *Tiegelofen* erfolgt die Beheizung nicht nur von der Seite, sondern auch von unten, außerdem ist die Form des Heitziegels so gewählt, daß die üblichen konischen Tiegel hineinpassen, u. die Wärmeübertragung auch durch Leitung geschieht. Der Ofen besteht aus dem Mantel, der im Oberteil die ringförmige Graphitelektrode trägt, in die ein konisches Rohr aus feuerfestem Material eingesetzt ist, der stabförmigen Elektrode u. dem Heitziegel; er ist am Rande mit 3 Nasen versehen, welche korrespondierenden Nasen im Graphitring aufliegen, wodurch ohne weiteres ein gleichmäßiger Zwischenraum zwischen Tiegel und Rohr entsteht, der als Heizraum dient und gleichmäßig mit Kohlengries ausgefüllt wird. Der Heitziegel ist im Innern mit 3 Vertikalrippen versehen, so daß die zu beheizenden Tiegel leicht eingesetzt und herausgenommen werden können. Der Ofen eignet sich zur Erzeugung aller Temp. bis etwa 1800°. Der Ofen (DRGM. 495268 u. 498085) ist von der Firma H. SEIBERT, Berlin-Pankow 2, zu beziehen. (Chem.-Ztg. 36. 1263. 29/10.) JUNG.

Allgemeine und physikalische Chemie.

C. J. T. Hanssen, *Die Reform chemischer und physikalischer Rechnungen*. (Vgl. Chem. News 104. 232; C. 1912. I. 310.) Da Vf. vor 20 Jahren entdeckt hat, daß 1 cbm reinen Sauerstoffs unter $41^{\circ} 10'$ nördlicher Breite, 0° und 760 mm genau $\frac{10}{7}$ kg wiegt, so schlägt er wiederum vor, alle chemischen und physikalischen Best. auf diese Breite zu beziehen. Er polemisiert gegen die von STAS bestimmten At.-Geww. und gibt eine Atomgewichtstabelle, in welcher sämtliche Werte auf ganze Zahlen abgerundet sind. (Chem. News 106. 215. 1/11. [17/10.] Kopenhagen. Valdemarsgade 3.) MEYER.

Max Trautz, *Reaktionsgeschwindigkeit und Katalyse. Sammelreferat I. Teil, Jan. 1909 bis Juli 1912*. Der vorliegende erste Teil behandelt referierend kritisch die allgemeine chemische Kinetik unter besonderer Berücksichtigung der theoretischen Arbeiten. (Ztschr. f. Elektrochem. 18. 908—19. 15/10.) SACKUR.

James Frederick Spencer, *Die Bestimmung der Löslichkeit weniglöslicher Salze mittels Elektroden dritter Art*. Elektroden dritter Art unterscheiden sich von solchen zweiter Art dadurch, daß sie zwei wl. Depolarisatoren besitzen, von denen der erste dasselbe Kation enthält wie das Metall, mit dem er in Berührung steht, während der zweite löslichere als der erste das gleiche Anion hat wie der erste Depolarisator. Eine derartige Elektrode besteht z. B. aus Hg, Mercurjodat und Thallojodat und soll zur Messung der Konzentration der Thalloionen dienen: $\text{Hg} \cdot \text{Hg}_2(\text{JO}_3)_2 \cdot \text{TIJO}_3 \cdot \text{TI}'$. Jede Elektrode dritter Art ist gleichzeitig auch eine Elektrode zweiter und erster Art und kann nicht nur zur Berechnung des Ions, der sie dienen sollte, sondern auch zur Ermittlung der Konzentration des Metallions aus dem ersten Depolarisator und des Anions der Depolarisatoren benutzt werden. Für die erwähnte Elektrode ist: $\epsilon = 0,80 + 0,0297 \log \text{Hg}_2''$, $\epsilon = 0,4027 - 0,0595 \log \text{JO}_3'$, $\epsilon = 0,7027 + 0,0595 \log \text{T}'$ jeweils bei 25° . Zur Best. der Löslichkeit von Thallojodat werden gesättigte Lsgg. von Thallojodat in W. und in Thallonitratlsgg. verschiedener Konzentration gemessen, und aus den Einzelpotentialdifferenzen werden mittels der obigen Ausdrücke die Konzentrationen des Anions und Kations berechnet. Die Löslichkeit des Thallojodats in Molen per l ist danach $= 2,12 \cdot 10^{-3}$ gefunden worden.

Außerdem ist noch die Elektrode $\text{Hg} \cdot \text{Hg}_2\text{J}_2 \cdot \text{TIJ} \cdot \text{TI}'$ zur Best. der Konzentration von Thalloionen geeignet. Es ist $\epsilon = 0,4194 + 0,0595 \log \text{TI}'$ und $\epsilon = 0,80 + 0,0297 \log \text{Hg}_2''$ jeweils bei 25° . Ist die Löslichkeit des einen Jodids bekannt, so kann die andere berechnet werden. Bei Annahme der Löslichkeit des Mercurjodids zu $3 \cdot 10^{-3}$ ist der Löslichkeit des Thallojodids 4,244. (Ztschr. f. physik. Ch. 80. 701—8. 18/10. [20/6.] Bedford College. Univ. of London.) LEIMB.

G. Tschermak, *Über das Verhalten von Hydraten und Hydrogelen in trockener Luft*. Krystallisierte Hydrate u. amorphe Hydrogele verwandeln sich bei gewöhnlicher oder erhöhter Temp. unter Wasserabgabe in wasserärmere Verbb. Die Mehrzahl der Hydrate läßt bei konstanter Temp. mit abnehmendem Wassergehalt Abstufungen der Tension erkennen, wobei jede Stufe ihre konstante Tension aufweist, andere dieser Hydrate zeigen jene Abstufungen zwar auch, zugleich aber eine mit dem Wassergehalt sinkende Tension. Ebenso verhalten sich die einfachen Hydrogele. Mit der Tension hängt auch die nach Maßgabe der Zeit entwickelte Dampfmenge zusammen, daher lassen auch die entsprechenden Gewichtsänderungen Tensionsabstufungen wahrnehmen. Die Frage, ob nach diesen Erscheinungen eine

Analogie der Hydrate und Hydrogele anzunehmen sei, gab Anlaß zu den mit folgenden Resultaten angestellten Unterss.: Bei mehreren krystallisierten Salzhydraten und Hydroxyhydraten wurde die Tension während der Zers. bei gleichbleibender Temp. konstant befunden, bis das Anhydrid oder ein neues Hydrat gebildet ist (Natriumsulfat, Bariumchlorid). Der Abfall der Tension erfolgt also hier bei einem bestimmten stöchiometrischen Verhältnis von Anhydrid und W. — Die Geschwindigkeit der Dampfentw. bei konstanter Temp. erwies sich innerhalb derselben Abstufung nicht konstant, sondern gegen das Ende zu abnehmend. Entsprechend dem statisch ermittelten Tensionsabfall ließ sich eine Hemmung der Dampfemanation wahrnehmen u. deren Eintritt nach Beobachtungen in Intervallen annähernd berechnen. Die Hydrate der Hydroxyde, wie Strontiumhydroxyd, verhalten sich wie die Salzhydrate.

Das entwässerte Präparat nimmt den ursprünglichen Wassergehalt wieder auf, aber infolge erfolgter Strukturänderung mit kleinerer als der vorher ermittelten Geschwindigkeit. Auch bei Salzhydraten mit während der Zers. innerhalb derselben Abstufung des Wassergehaltes abnehmender Tension zeigen sich Tensions- und Geschwindigkeitsabstufungen, die augenscheinlich bei stöchiometrischen Verhältnissen eintreten (Ceroxalat). Wss. Salzhydratslsgg. zeigen bis zum Verschwinden des Lösungswassers fallende Tension, die dann beginnende Zersetzungstension des allein noch vorhandenen Hydrats setzt meist mit einem geringeren Betrag, also einem weiteren Abfall der Tension, ein. Die Emanationsgeschwindigkeit der übersättigten Lsg. nimmt gleichfalls mit dem Wassergehalt ab, u. eine Hemmung der Emanation tritt ein, wenn die Zers. des Hydrats selbst beginnt. Hat das Hydrat Abstufungen des Wassergehaltes, so können entsprechend weitere Hemmungen eintreten. Jeder Hemmung entspricht ein stöchiometrisches Verhältnis (Natriumsulfat, -phosphat, Strontiumchlorid). Die Geschwindigkeitsmethode ist demnach geeignet, Abstufungen der Hydratation erkennen zu lassen.

Einfache, in feuchtem Zustande einem niederen Dampfdruck ausgesetzte Hydrogele ergaben bezüglich der Tension und der Emanationsgeschwindigkeit bestimmte Abstufungen des Wassergehaltes. Im freien, dem Entstehungszustand naheliegenden Zustande (frische Hydrogele) tritt der 1. Tensionsabfall u. damit die 1. Hemmung bei einem Wassergehalt ein, der einem bestimmten Hydrat entspricht. Bei fortgesetzter Wasserabgabe zeigt sich oft eine einem ferneren Hydrat entsprechende Hemmung (also wieder bei einem stöchiometrischen Verhältnis). Zwischen der 1. Hemmung und dem Ende der Wasserabgabe zeigen die Präparate bei gewöhnlicher Temp. als feinporöse Körper die oft untersuchten Absorptionserscheinungen (gelbe Wolframsäure, Tonerdehydrogele, Eisenoxyd, Metazinnsäure, Titansäure, Kieselsäure). Stark entwässerte Hydrogele nehmen, Wasserdämpfen ausgesetzt, reichlich W. auf, doch ist infolge der Strukturänderung die Tension u. Geschwindigkeit im allgemeinen vergrößert. Langes Liegen, rasches Trocknen, Erwärmen usw. rufen neue Modifikationen u. Eigenschaften der Hydrogele hervor, demnach verhalten sich die frischen Hydrogele analog den krystallisierten Salzhydraten u. Hydroxyhydraten. Die Unterschiede sind der Schwerlöslichkeit, eigentümlichen Struktur und inneren Beweglichkeit der Hydrogele zuzuschreiben. Der Vergleich der Resultate zeigt, daß einige Hydrogele bei der 1. Hemmung sich als Hydroxyde mit 1 Mol. W. darstellen, während die übrigen, der Siliciumreihe zugehörigen, in diesem Zustande als Hydroxyde zu betrachten wären, die sich schon bei gewöhnlicher Temp. zers. (Monatshefte f. Chemie 33. 1087—1164. 2/11.) ETZOLD.

K. Arndt, *Anorganische Elektrochemie*. Bericht über den Stand vom 1. Oktober 1911 bis 30. Juni 1912. (Fortschr. der Chemie, Physik u. phys. Chemie 6. 157—66. 1/11.) BLOCH.

C. van Rossem, *Die Ableitung des Verdünnungsgesetzes*. Es wird der Versuch gemacht, zu zeigen, daß ARRHENIUS vom Dissoziationsgleichgewicht eine dynamische Auffassung hatte. Aus dieser Auffassung wird hergeleitet, daß $\lim_{\alpha, \infty} = 1$, sowie die Richtigkeit des Verdünnungsgesetzes bestätigt. (Chemisch Weekblad 9. 848—54. 19/10. [Sept.] Delft.) LEIMBACH.

Joseph de Kowalski, *Strahlung und Materie*. Zusammenfassender Vortrag, gehalten in der Hauptversammlung der Schweizerischen Gesellschaft für Naturwissenschaft in Atdorf am 9/9. 1912. — Der Vf. erörtert insbesondere die *Quantentheorie* und ihre Anwendungen (Forschungen von PLANCK, EINSTEIN, STARK u. a.). (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 34. 289—310. 15/10.) BUGGE.

E. N. da C. Andrade, *Das Verhalten metallischer Dämpfe in Flammen*. Die Verss. von TUFTS über mit Chlor gefärbte Flammen bestätigen die Anschauungen, die der Vf. (vgl. S. 1605) u. LENARD entwickelt hatten. (Philos. Magazine [6] 24. 809—10. Nov. [6/10.] London. Univ. Coll.) SACKUR.

Anorganische Chemie.

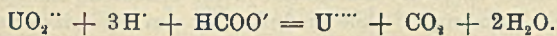
Eugene C. Bingham und George F. White, *Fluidität und die Hydrattheorie*. I. *Die Viscosität von Wasser*. Nach einem historischen Überblick über Viscositätsbest. des W. wird ein App. zur Viscositätsbest. beschrieben, der als eine Verbesserung des von THORPE und RODGER (Phil. Trans. Lond. A. 185. 397) beschriebenen App. angesehen werden kann. Einzelheiten müssen im Original nachgesehen werden. Die Viscosität des W. bei einer Temp. von 0° an um je 5° steigend beträgt 0,01797, 0,01525, 0,01301, 0,01138, 0,01086, 0,008949, 0,007998, 0,007229, 0,006563, 0,005994, 0,005500, 0,005081, 0,004735, 0,004369, 0,004075, 0,003806, 0,003570, 0,003348, 0,003143, 0,002993. Der Fehler der Best. selbst bei Benutzung verschiedener App. bleibt kleiner als 1%. (Ztschr. f. physik. Ch. 80. 670—86. 18/10. 1912. [17/11. 1911.] Richmond. Virginia V. S. A. Richmond College.) LEIMBACH.

Roberto Salvadori, *Verbindungen des Urans mit Hydrazin*. *Hydrazinuranat*. B. durch Einw. von wss. Hydrazinlg. auf Urannitratlg. Je nach der angewandten Temp. bilden sich verschieden gefärbte Verb. Herstellung in der Kälte. 3 g reinstes Urannitrat werden in 100 ccm W. gel. und zu der Lsg. eine 50%ig. Hydrazinhydratlg. bis zur schwach alkal. Rk. zugegeben. Den sich bildenden gelben Nd. läßt man 12 Stdn. absitzen, gießt die alkal. Fl. ab und wäscht mit W. durch Dekantieren nach jeweiligen 12-stdg. Absitzen bis zum Verschwinden der alkal. Rk. Abfiltrieren durch GOOCHschen Tiegel und unter Bedecken mit einem Uhrglase über CaCl₂ trocknen. Feinstes, amorphes, gelbes Pulver entsprechend der Formel $(N_2H_5)_2O \cdot 5UO_3 \cdot 8H_2O$. Verliert bei 100° 17,98% seines Gewichtes, spaltet also $W + \text{Hydrazin}$ ab. — Herstellung in der Wärme. Die Komponenten werden im selben Verhältnis wie bei der Herst. in der Kälte gemischt und die alkal. Fl. ca. 20 Min. gekocht. Der sich bildende grüne Nd. wird mit h., dann mit k. W. ausgewaschen und wie oben getrocknet. Entspricht der Formel $(N_2H_5)_2O \cdot 5UO_3 \cdot 6H_2O \cdot 2UO_3$. — *Hydrazinuranatrot*. Läßt man SO₂ auf überschüssiges Hydrazinuranat einwirken, so erhält man einen schwarzen Nd., der sich nicht in eine rote Verb. entsprechend einer event. Hydrazinverb. des KOHLSCHÜTTERschen Uranrots umwandeln läßt. Läßt man jedoch SO₂ auf Hydrazinuranat in Ggw. von überschüssigem Uranylnitrat oder -sulfat einwirken, so entsteht ein gelborange gefärbter Nd., der nach Austreiben des überschüssigen H₂S mit einem

O-Strome bis zur alkal. Rk. als cochenillerothes *Hydrazinuranrot*, $5\text{UO}_3 \cdot 2(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{N}_2\text{H}_5 \cdot \text{H}_2\text{S}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, identifiziert wurde. Waschen mit CS_2 zur Entfernung des gebildeten S, mit A., Ä. u. W. u. trocknen bei 100° . Verliert an feuchter Luft leicht das instabile Hydrazinmolekül unter Aufnahme von $2\text{H}_2\text{O}$ und B. der gelborangen Verb. $5\text{UO}_3 \cdot 2(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{S}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, welche leicht 1NH_3 aufnimmt unter Blutrotfärbung. Aus der NH_3 -Verb. läßt sich das Hydrazinuranrot durch Erhitzen mit Hydrazinhydrat auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden des NH_3 -Gemisches leicht wieder regenerieren. Durch Behandeln des Hydrazinuranats mit den Sulfaten des Mg, Co, Ni, Mn, Zn und Cd lassen sich leicht die korrespondierenden Verbb. herstellen, welche alle mehr oder minder tiefrot gefärbt sind. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 21. II. 455—60. 13/10. [12/9.] Florenz. Istituto tecnico Galilei.) GRIMME.

Herbert Schiller, *Über den Becquereffekt bei komplexen Eisen- und Uran-salzen*. Die Eisenkaliumoxalatelektroden werden während der Belichtung in allen Fällen negativiert. Auch reines Ferrokalinumoxalat zeigt eine Potentialänderung, die sich als Übereinanderlagerung eines Becquereffektes, wie die Potentialveränderung im Licht genannt wird, und eines Reduktionseffektes auffassen läßt. Die Ferro-Ferri-Kaliumelektroden klingen bei gleicher Lichtstärke um so schneller an, je ferrireicher sie sind; auch der Maximaleffekt steigt mit steigendem Ferrigehalt. Die Anfangsgeschwindigkeit des Anklingens ist der Lichtstärke proportional. Das Abklingen aber geht um so schneller vor sich, je ferrereicher die Zellen sind. Bei schwächerer Belichtung z. B. mit der Nernstlampe auf 50, bezw. 75 cm, kommt man zu einer Grenze der photochemischen Zers.; doch fällt dieser Schwellenwert nicht mit dem für den Becquereffekt erwarteten zusammen. Das läßt sich am einfachsten damit erklären, daß die unterhalb des Schwellenwertes der Zers. zur Geltung kommenden Potentialverschiebungen allein der Lichtsaugung des Ferrosalzes zuzuschreiben sind, und daß der Zersetzungsschwellenwert zugleich den Schwellenwert für die Lichtsaugung des Ferrisalzes darstellt.

Die beim Eisenoxalat bemerkten Gesetzmäßigkeiten lassen sich in groben Zügen, wenn auch z. T. mit geringerer Genauigkeit, beim Uranformiat und Uranoxalat verfolgen. Alle untersuchten Systeme zeigen beim Belichten eine Negativierung. Der Effekt schwankt zwischen 6 und 300 Millivolt. Auch die analytisch reinen Uransalzlsgg. zeigen einen negativen Lichteffect. Die Geschwindigkeit des Anklingens wird mit zunehmendem Uranogehalt kleiner. Die Geschwindigkeit des Abklingens verhält sich umgekehrt. Die analytisch reinen Uranyl-salzlösungen zeigen bei den ersten Belichtungen fast stets eine anfängliche Positivierung. Vf. faßt das Wesen des Becquereffektes energetisch auf und stellt fest, daß die elektronische Auffassung zu versagen scheint. Zum Schluß wird noch mitgeteilt, daß die Zers. des Uranylformiates im Licht der Gleichung gehorcht:



(Ztschr. f. physik. Ch. 80. 641—69. 18/10. [15/5.] Braunschweig. Elektrochem. Lab.)

LEIMBACH.

C. M. Stubbs und **E. B. R. Prideaux**, *Ein spektralphotometrischer Vergleich des Emissionsvermögens von festem und flüssigem Gold bei hohen Temperaturen mit demjenigen eines Vollstrahlers*. Die Vf. haben das Emissionsvermögen von festem und fl. Gold bei hohen Temp. für das Bereich des sichtbaren Spektrums gemessen und es mit dem Emissionsvermögen eines „schwarzen Körpers“ bei denselben Temp. verglichen. Es ergab sich, daß beim F. des Au eine deutliche Änderung des Emissionsvermögens eintritt, indem das fl. Au stärker im Rot und Gelb und schwächer im äußersten Blau emittiert als das feste Au. Die Gestalt der Kurven für das „relative Emissionsvermögen“ ist in beiden Fällen ganz verschieden. Die

Kurve für das relative Emissionsvermögen des festen Goldes bei hohen Temp. ähnelt der Kurve, die man aus Messungen des Reflexionsvermögens als charakteristisch für das Absorptionsvermögen bei niederen Temp. erhält. Ob beide Kurven identisch sind, konnte nicht ermittelt werden, da eine polierte Fläche beim Erhitzen ihre Struktur verändert. Ein Temperaturkoeffizient des relativen Emissionsvermögens konnte für das fl. Metall in einem Bereich von über 100° nicht entdeckt werden. Schließlich wurde gezeigt, daß die allgemeine Gleichung für die Strahlung eines selektiven Strahlers folgende Form hat:

$$E_{\lambda}' = f(\lambda' T) c_1 \lambda^{-5} e^{-c_2/\lambda T}.$$

Im Falle des Goldes und anderer Metalle läßt sich diese Gleichung nicht auf die Form der WIENSchen Gleichung für einen schwarzen Körper mit veränderten Konstantenwerten reduzieren. (Proc. Royal Soc. London, Serie A. 87. 451—65. 31/10. [21/6.] Liverpool. Univ. MUSPRATT Lab.) BUGGE.

Organische Chemie.

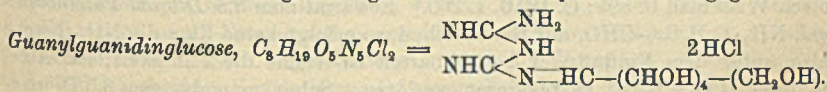
W. Kopaczewski, *Einfluß verschiedener Säuren auf die Hydrolyse der Maltose durch Maltase*. Da die Maltase sehr empfindlich gegen verschiedene chemische Agenzien, die Maltose durch SS. schwer hydrolysierbar ist, ließ sich ein eindeutiges Resultat für die Beeinflussung der durch Maltase bewirkten Maltosespaltung durch SS. erwarten. Die Versuchsanordnung war derartig, daß unfiltrierte Maltose- und Maltaselsgg. bei 39,5° zusammengegeben u. 3 $\frac{1}{2}$ Stdn. lang bei dieser Temp. gehalten wurden, wonach etwa 28% Maltose hydrolysiert waren. Hierauf wurde die Hydrolyse durch Neutralisation mit starker NaOH unterbrochen. Keine von den untersuchten SS. vermochte in der stärksten angewandten Konzentration allein die Maltose zu hydrolysieren. Alle SS. zeigen bei allmählicher Steigerung der Konzentration einen Punkt, an dem die befördernde Wrkg. beginnt, einen zweiten, an dem sie ihren Höhepunkt erreicht, einen dritten, an dem die S. die Wrkg. der Maltase zu hemmen beginnt, einen vierten, an dem die Hemmung vollständig wird. Die erhaltenen Resultate sind folgende: 1. Zwischen den organischen und anorganischen SS. ist in ihrer Einw. kein scharfer Unterschied bemerkbar. 2. Das erreichte Optimum beträgt mit einigen Ausnahmen für alle SS. 158,5%. 3. Bei den einbasischen gesättigten, organischen SS. wird die Wrkg. durch Häufung von CH₃-Gruppen allmählich schwächer. 4. Die Isoverbb. wirken im allgemeinen stärker als die entsprechenden n. SS. 5. Der Eintritt oder die Vermehrung der Zahl der OH-Gruppen, des Cl-Atoms u. der Phenylgruppe steigert die Wirksamkeit der SS. 6. Bei den ungesättigten zweibasischen SS. ist die Wrkg. eine stärkere, wenn die Carboxyle benachbart sind: die Maleinsäure wirkt bedeutend stärker als die Fumarsäure. 7. Optische Isomerie ist ohne Einfluß. — Es wurde somit derselbe Zusammenhang zwischen der Konstitution der SS. und ihrer Wrkg. beobachtet, den schon OSTWALD (Journ. f. prakt. Ch. 29. 385; C. 84. 600) für die Inversion des Rohrzuckers durch SS. festgestellt hatte, und der durch den Grad der elektrolyt. Dissoz. bedingt ist. Andererseits ist die H-Ionenkonz. nicht allein ausschlaggebend, sondern es spricht auch die Natur des Anions mit, an welche die SS. in den entsprechenden Enzymen gebunden sind. Das Optimum der Dichloressigsäure, das bei einer Verdünnung von $\frac{1}{200}$ -n. liegt, wird von den stärksten Mineralsäuren nicht erreicht, deren Optimum bei einer Verdünnung von $\frac{1}{160}$ bis $\frac{1}{170}$ -n. liegt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 80. 182—93. 10/8. [3/7.] Paris. Inst. PASTEUR.) FÖRSTER.

W. Kopaczewski, *Hydrolyse der Maltose durch die verdünnten Säuren*. (Vgl. vorstehendes Referat.) In den verschiedenen Verss. wurden Maltoselsgg. von ver-

schiedener Konzentration (von 2–50% auf das Endvolumen berechnet) mit den verd. SS., bei denen die Konzentration von $\frac{1}{15}$ - bis $\frac{1}{2}$ -n. variiert wurden, während einer Zeit von $3\frac{1}{2}$, 7 und 14 Stdn. bei Temp. von 40, 60 und 80° in einem Thermostaten zusammengehalten, um den Einfluß der Konzentration, Zeitdauer u. Temp. kennen zu lernen. Wenn man für die SS. die Konzentration $\frac{1}{2}$ -n., für die Maltoselsg. die Konzentration zu 50% wählte und die Mischung 14 Stdn. bei einer Temp. von 80° hielt, war die Hydrolyse der Maltose durch $\text{HCl} = 85,6\%$, $\text{H}_2\text{SO}_4 = 72,3\%$, $\text{HNO}_3 = 68,5\%$. Die hauptsächlichlichen Resultate, deren Einzelheiten im Original nachgelesen werden müssen, sind folgende: die hydrolysierende Wrkg. der SS. gegenüber der Maltose hängt von ihrer elektrolytischen Dissoziation ab, wie es schon OSTWALD für die Inversion des Rohrzuckers bestimmt hat. Die Wrkg. der SS., die bei einer Verdünnung von $\frac{1}{15}$ -n. nicht oder nur sehr schwach wirken, beginnt bei einer Konzentration von $\frac{1}{4}$ -n. rapid anzusteigen. Die Hydrolyse wächst mit der Temp. und mit der Konzentration der Maltoselsgg. Am ausgesprochensten ist diese Wrkg. bei der Schwefelsäure zu beobachten. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 11. 850–53. 5/9. [20/8.]) FÖRSTER.

Leopold Radlberger, *Über Verbindungen von Guanylharnstoff und Guanylguanidin mit Glucose*. I. Nach einer kurzen theoretischen Einleitung werden zunächst die beiden verwendeten Basen besprochen. *Guanylharnstoff (Dicyandiamidin)* wurde als Chlorid $\text{C}_2\text{H}_7\text{ON}_4\text{Cl} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ verwendet, gewonnen in dünnen, farblosen Blättchen durch Verdunsten der Lsg. in konz. HCl über CaO ; neutral reagierend, ll. in W. u. A. Die Lsg. des Chlorids in W. färbt sich bei Zusatz einiger Tropfen Cu -Lsg. und NaOH und Aufkochen violett; nach dem Abfiltrieren von etwas CuO scheidet sich beim Erkalten ein rosenroter, pulveriger Nd. aus von der Zus. $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_4\text{Cu}$, swl. in W. — *Guanylguanidin (Diguanid)*. Darstellung nach BAMBERGER und DIECKMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 25. 543) mit dem Unterschiede, daß die Reinigung nicht über die Cu -Verb. stattfand, sondern durch Umkrystallisieren aus 96%ig. A. Das verwendete Chlorid entsprach der Formel $\text{C}_2\text{H}_9\text{N}_5\text{Cl}_2$.

II. *Guanylharnstoffglucose*, $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}_6\text{N}_4\text{Cl}$; entsprechend den ähnlichen Verbb. wohl $\text{NHC} \begin{cases} \text{NHCONH}_2 \cdot \text{HCl} \\ \text{N}=\text{HC}-(\text{CH}\cdot\text{OH})_4-(\text{CH}_2\text{OH}) \end{cases}$. Lösen von 10 g *Glucose* und 12 g *Guanylharnstoffchlorid* in 200 ccm *Alkohol* (96%ig.), erhitzen am Wasserbade während 3 Stdn., abdestillieren der Hälfte des A. und Auswaschen der erhaltenen Krystalle mit A. (96%ig.); Ausbeute etwa 54%. Völliges Abtrocknen des A. auf der Nutsche ist zu vermeiden (vgl. ADLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1742; C. 1909. II. 29); Reinigung durch Umkrystallisieren aus A. Feine, mkr. Nadeln; F. 107° nach Zers.; in k. W. u. k. A. wl., in h. A. l., durch Zusatz von Ä. daraus ausfällbar. In 2%ig. Lsg. in A. (96%ig.) Drehung $+ 0,2^\circ$ bei 20° im 200 mm-Rohr. Reduziert FEHLINGSche Lsg. und gibt die für *Guanylharnstoff* angegebene Rk. —



Darst. durch 3-stdg. Erhitzen von 3,5 g *Guanylguanidinchlorhydrat* u. 4 g *Glucose* in 100 ccm A. (96%ig.) am Rückflußkühler, filtrieren und unter Zusatz von etwas Ä. — so viel, daß keine Fällung entsteht — auskrystallisieren lassen. Ausbeute 34%. Nadelchen von bitterem Geschmack; F. nach Sinterung undeutlich bei 116°; unl. in k. W. und Ä., ll. in h. W. und h. A. (96%ig.); in 2%ig. Lsg. im 200 mm-Rohr bei 20° Drehung $+ 0,5^\circ$. Reduziert FEHLINGSche Lsg.; mit ammoniakal. CuSO_4 -Lsg. B. der roten Nadeln von *Diguanidkupfersulfat*. (Österr.-ung.

Fréd. Swarts, *Über die Bildungswärme einiger organischer Fluorverbindungen*. IV. Mitteilung. (Forts. von Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1909. 26; C. 1909. II. 970.) Es wurde die Verbrennungswärme einer größeren Anzahl

	Formel	F.	Kp. bei mm Druck		Verbrennungswärme bei konst. Druck in Cal.	Bildungswärme in Cal.
<i>m</i> -Fluornitrobenzol	$C_6H_4F \cdot NO_2$	3,6°	—	—	706,36	13,14
<i>p</i> -Fluornitrobenzol	$C_6H_4F \cdot NO_2$	27°	—	—	702,82	16,7
<i>m</i> -Trifluornitrotoluol	$CF_3 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$	—2,4°	—	—	771,36	73,9
3,4-Dinitrofluorbenzol	$C_6H_3F(NO_2)_2$	25,8°	—	—	669,15	15,85
<i>m</i> -Fluoranilin	$C_6H_4F \cdot NH_2$	—	186,1°	754	777,04	11,6
<i>p</i> -Fluoranilin	$C_6H_4F \cdot NH_2$	—	187°	753	781,84	6,8
<i>m</i> -Fluoracetanilid	$C_6H_4F \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$	84,6°	—	—	978,09	67,9
<i>p</i> -Fluoracetanilid	$C_6H_4F \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$	—	—	—	978,92	67,2
<i>o</i> -Fluorphenol	$C_6H_4F \cdot OH$	16,1°	—	—	705,55	48,6
<i>m</i> -Fluorphenol	$C_6H_4F \cdot OH$	13,3°	108,3°	69	696,4	57,7
<i>p</i> -Fluorphenol	$C_6H_4F \cdot OH$	48,2°	—	—	696,72	57,4
ω -Trifluor- <i>m</i> -kresol	$CF_3 \cdot C_6H_4 \cdot OH$	—4,9°	—	—	763,13	116,9
<i>m</i> -Fluorphenetol	$C_6H_4F \cdot O \cdot C_2H_5$	—	171,4°	760	1020,4	60,3
<i>p</i> -Fluorphenetol	$C_6H_4F \cdot O \cdot C_2H_5$	—8,5°	172,7°	762	1023,65	57,05
4-Fluor-3-nitranilin	$NH_2 \cdot C_6H_3F \cdot NO_2$	96,5°	—	—	736,58	17,8
4-Fluor-3-nitroacetanilid	$CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3F \cdot NO_2$	138,9°	—	—	935,98	75,7
4-Fluor-2-nitrophenol	$NO_2 \cdot C_6H_3F \cdot OH$	73,7°	—	—	652,7	66,9
4-Fluor-2-nitrophenetol	$NO_2 \cdot C_6H_3F \cdot OC_2H_5$	33,7°	—	—	981,56	64,7
Difluoräthylnitramin	$CHF_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NO_2$	22,5°	—	—	290,54	44,66
Äthylnitramin	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NO_2$	6,0°	—	—	372,53	23,1
Phenetol	$C_6H_5 \cdot O \cdot C_2H_5$	—	172°	760	1060,27	39,13
<i>m</i> -Kresol	$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot OH$	4,0°	—	—	895,14	41,0

organischer Fluorverbb. sowie des Äthylnitramins, Phenetols und *m*-Kresols bestimmt. Die Resultate der Bestat. sind, nebst den daraus berechneten Werten für die Bildungswärme der Verbb. und einigen anderen physikalischen Konstanten, in der bestehenden Tabelle mitgeteilt. Über die Darst. der Verbb., soweit dieselben noch nicht beschrieben sind, soll in einer besonderen Abhandlung berichtet werden. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1912. 481—523. 15/10. [3/8.*] Gent. Univ.-Lab. f. allgem. Chemie.) HENLE.

J. J. Blanksma, *Darstellung von Halogenderivaten des Benzaldehyds*. (Vgl. Chemisch Weekblad 6. 899; C. 1910. I. 260.) Erwärmt man 3,5-Dibrom-4-aminobenzaldehyd, $NH_2 \cdot C_6H_3Br_2 \cdot CHO$, mit Benzaldehyd, so erfolgt keine Rk.; die NH_2 -Gruppe hat also unter dem Einfluß der benachbarten Br-Atome die Fähigkeit, mit Aldehyden unter H_2O -Austritt zu reagieren, verloren. Schm. man dagegen 3,5-Dibrom-4-aminobenzaldehyd mit Anilin, so entsteht 3,5-Dibrom-4-aminobenzylidenanilin, $NH_2 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CH : N \cdot C_6H_5$, hellgelbe Krystalle aus A., F. 99°. Suspendiert man 3,5-Dibrom-4-aminobenzaldehyd in konz. HBr, diazotiert und behandelt mit CuBr, so resultiert 3,4,5-Tribrombenzaldehyd, $C_6H_2Br_3 \cdot CHO$, farblose Krystalle aus verd. A., F. 108°, unl. in k. W., ll. in Bzl., w. A.; flüchtig mit H_2O -Dampf; durch $KMnO_4$ zu 3,4,5-Tribrombenzoesäure (F. 235°) oxydierbar. Löst man 3,4,5-Tribrombenzaldehyd in Essigsäureanhydrid unter Zusatz von 1 Tropfen konz. H_2SO_4 , so ent-

steht eine *Acetylverb.* von der Zus. $C_6H_2Br_3 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$: farblose Krystalle aus A., F. 100°, l. in A. Mit Anilin reagiert 3,4,5-Tribrombenzaldehyd unter B. von 3,4,5-Tribrombenzylidenanilin, $C_6H_2Br_3 \cdot CH : N \cdot C_6H_5$, farblose Krystalle, F. 99°, l. in A.; mit p-Toluidin unter B. von 3,4,5-Tribrombenzyliden-p-toluidin, $C_6H_2Br_3 \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, F. 98°.

Löst man 2-Brom-4-aminobenzaldehyd (F. 148°) in HCl u. behandelt mit Bromwasser, so entsteht 2,3,5-Tribrom-4-aminobenzaldehyd, $NH_2 \cdot C_6HBr_3 \cdot CHO$, Krystalle aus A., F. 182°, unl. in W., l. in w. A. Diazotiert man diesen Körper in schwefelsaurer Lsg. und behandelt mit sd. Alkohol, so resultiert 2,3,5-Tribrombenzaldehyd, $C_6H_2Br_3 \cdot CHO$, farblose Krystalle aus Bzn., F. 114°, unl. in k. W., l. in A.; flüchtig mit H₂O-Dampf; durch $KMnO_4$ zu 2,3,5-Tribrombenzoesäure (F. 187°) oxydierbar. Durch Behandlung des Diazoniumsalzes aus 2,3,5-Tribrom-4-aminobenzaldehyd mit CuBr und HBr erhält man 2,3,4,5-Tetrabrombenzaldehyd, $C_6HBr_4 \cdot CHO$, farblose Krystalle aus Bzn., F. 125°, unl. in k. W., ll. in Bzl., w. A. — Durch Diazotierung von 2,4,6-Tribrom-3-aminobenzaldehyd und Behandlung des Diazoniumsalzes mit sd. A. erhält man 2,4,6-Tribrombenzaldehyd, $C_6H_2Br_3 \cdot CHO$, farblose Krystalle aus A., F. 99°, ll. in Ä., Bzl.; flüchtig mit H₂O-Dampf; durch $KMnO_4$ zu 2,4,6-Tribrombenzoesäure (F. 186°) oxydierbar. Mit Anilin reagiert 2,4,6-Tribrombenzaldehyd unter B. von 2,4,6-Tribrombenzylidenanilin, $C_6H_2Br_3 \cdot CH : N \cdot C_6H_5$, hellgelbe Nadeln aus A., F. 90°. Durch Behandlung des Diazoniumsalzes aus 2,4,6-Tribrom-3-aminobenzaldehyd mit CuBr und HBr erhält man 2,3,4,6-Tetrabrombenzaldehyd, $C_6HBr_4 \cdot CHO$, farblose Krystalle aus A., F. 116°. Durch $KMnO_4$ wird diese Verb. zu 2,3,4,6-Tetrabrombenzoesäure (F. 177°) oxydiert; mit Anilin reagiert sie unter B. von 2,3,4,6-Tetrabrombenzylidenanilin, $C_6HBr_4 \cdot CH : N \cdot C_6H_5$, F. 108°.

Suspiziert man 3-Nitro-4-aminobenzaldehyd, $NH_2 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CHO$, in H₂O und behandelt mit Bromwasser, so entsteht 3-Brom-4-amino-5-nitrobenzaldehyd, $NH_2 \cdot C_6H_2Br(NO_2) \cdot CHO$, gelbe Krystalle aus A., F. 168°, unl. in W., l. in w. A. Bei Einw. von überschüssigem Bromwasser auf diesen Körper wird die CHO-Gruppe eliminiert, und es entsteht 2,4-Dibrom-6-nitranilin, $NH_2 \cdot C_6H_3Br_2 \cdot NO_2$, F. 127°. — Diazotiert man 3-Brom-4-amino-5-nitrobenzaldehyd in schwefelsaurer Lsg. und gießt das Produkt in sd. A., so erhält man 3-Brom-5-nitrobenzaldehyd, $NO_2 \cdot C_6H_3Br \cdot CHO$, hellgelbe Nadeln aus Bzn., F. 100°, unl. in k. W., ll. in A.; durch $KMnO_4$ zu 3-Brom-5-nitrobenzoesäure (F. 162°) oxydierbar. — Durch Reduktion mit Na_2S_2 in alkoh. Lsg. wird 3-Brom-5-nitrobenzaldehyd übergeführt in 3-Brom-5-aminobenzaldehyd, $NH_2 \cdot C_6H_3Br \cdot CHO$. Löst man diese Verb. in H₂SO₄ und behandelt mit Bromwasser, so entsteht 2,4,5,6-Tetrabrom-3-aminobenzaldehyd, $NH_2 \cdot C_6Br_4 \cdot CHO$, hellgelbe Nadeln aus Bzl., die bei 270° noch nicht schm., wl. in A., l. in sd. Bzl. Durch Diazotierung letztgenannten Körpers in schwefelsaurer Lsg. und Behandlung mit CuBr und HBr erhält man Pentabrombenzaldehyd, $C_6Br_5 \cdot CHO$, farblose Nadeln aus Bzl., die bei 270° noch nicht schm., unl. in W., swl. in Lg. Die Oxydation des Pentabrombenzaldehyds mit $KMnO_4$ ergibt Pentabrombenzoesäure, $C_6Br_5 \cdot CO_2H$, farblose Krystalle, F. 252°, l. in A., h. W., wl. in Bzn.

Diazotiert man 3-Nitro-4-aminobenzaldehyd in schwefelsaurer Lsg. u. behandelt die Diazoniumlsg. mit HCl und CuCl, so resultiert 3-Nitro-4-chlorbenzaldehyd, $NO_2 \cdot C_6H_3Cl \cdot CHO$, farblose Krystalle aus PAe. vom F. 65°, die durch $KMnO_4$ zu 3-Nitro-4-chlorbenzoesäure, F. 178°, oxydiert werden. Durch Behandlung des Diazoniumsalzes aus 3-Nitro-4-aminobenzaldehyd mit CuBr und HBr erhält man 3-Nitro-4-brombenzaldehyd, $NO_2 \cdot C_6H_3Br \cdot CHO$, farblose Krystalle aus A. vom F. 106°, die durch $KMnO_4$ zu 3-Nitro-4-brombenzoesäure, F. 199°, oxydiert werden. — Durch Behandlung des Diazoniumsalzes aus 3-Brom-4-amino-5-nitrobenzaldehyd mit CuBr und HBr erhält man 3,4-Dibrom-5-nitrobenzaldehyd, $NO_2 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CHO$, fast farblose Krystalle aus Bzl. + Bzn., F. 99°, ll. in Bzl., wl. in Bzn. Die Oxydation

dieses Körpers mit KMnO_4 ergibt *3,4-Dibrom-5-nitrobenzoesäure*, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, farblose Krystalle, F. 183° , wl. in k. W., l. in A., sd. W. — Behandelt man *2-Chlor-4-aminobenzaldehyd* mit Bromwasser, so entsteht *2-Chlor-3,6-dibrom-4-aminobenzaldehyd*, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{HClBr}_2 \cdot \text{CHO}$, hellgelbe Nadeln aus A., F. 174° . Durch Diazotierung dieses Körpers u. Behandlung mit HBr u. CuBr erhält man *2-Chlor-3,4,6-tribrombenzaldehyd*, $\text{C}_6\text{HClBr}_3 \cdot \text{CHO}$, farblose Krystalle aus Bzn., F. 121° , unl. in W., wl. in A., ll. in Bzl. — Die Nitrierung des *2-Chlor-4-acetaminobenzaldehyds* mit HNO_3 (D. 1,4) + H_2SO_4 bei gewöhnlicher Temp. ergibt *2-Chlor-4-acetamino-5-nitrobenzaldehyd*, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}(\text{NO}_2) \cdot \text{CHO}$, hellgelbe Krystalle aus Bzn., F. 98° , ll. in sd. W., wl. in Bzn. Durch Kochen dieses Körpers mit konz. HCl erhält man *2-Chlor-4-amino-5-nitrobenzaldehyd*, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}(\text{NO}_2) \cdot \text{CHO}$, gelbe Krystalle aus A., F. 194° . Diazotiert man diese Verb. in schwefelsaurer Lsg. und behandelt mit CuCl und HCl , so entsteht *2,4-Dichlor-5-nitrobenzaldehyd*, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{CHO}$, farblose Krystalle aus Bzn., F. 74° . (Chemisch Weekblad 9. 862 bis 870. 26/10. Amsterdam. Lab. d. Finanzministeriums.) HENLE.

Hugo Kauffmann und Leopold Weissel, *Die Fluoreszenz in der Terephthalsäurereihe*. Um über die auxochromen Funktionen des Stickstoffs bei der Fluoreszenz weitere Erfahrungen zu sammeln, haben die Vf. die Aminoderivate der Terephthalsäureester näher untersucht. Der *2,5-Diaminoterephthalsäureester* konnte relativ leicht gewonnen werden, dagegen gelang es nicht, *2,3-Diaminoterephthalsäureester* völlig rein zu erhalten, während der *2,6-Diaminosäureester* wieder ohne Schwierigkeit zu isolieren war.

Der Monoamino-, sowie der 2,5- und 2,6-Diaminoterephthalsäureester fluorescieren in festem Zustande und in Lsg. sehr intensiv. Da der Terephthalsäureester selbst nicht fluoresciert, auch nicht im Ultraviolett, so ist die spezifische Fluoreszenz hervorrufende Wrkg. der Aminogruppe klar ersichtlich. Die Fluoreszenz rückt offenbar ebenso wie die Farbe ins sichtbare Gebiet herein, weil die Aminogruppe ein kräftiges Auxochrom ist. Die Schwächung, welche Acylierungen auf die auxochromen Funktionen ausüben, äußert sich bei den Aminoterephthalsäureestern normal in einer Verschiebung der Fluoreszenzbande nach kürzeren Wellen. Bei Ersatz der Aminogruppen durch Hydroxyl erweist sich das Hydroxyl jedesmal als das schwächere Auxochrom. Auch das *Verteilungsgesetz* der Auxochrome, nach dem zueinander p-ständige Auxochrome die Fluoreszenzfarbe stärker vertiefen, als die zueinander m- oder o-ständigen, gilt für die Diaminoterephthalsäureester, und zwar nicht nur für die Fluoreszenz, sondern auch für die Körperfarbe. Aus dem geringen Unterschied der Fluoreszenzfarben bei den Diacetylderivaten dieser Ester ist zu schließen, daß der Verteilungssatz um so hervorstechender befolgt wird, je kräftiger die vorhandenen Auxochrome sind. Bei dem p-Diaminoterephthalsäureester ist, wohl infolge der kräftigen auxochromen Eigenschaften seiner Aminogruppen, der *Einfluß des Lösungsmittels* auf die Fluoreszenzfarbe besonders stark; weniger stark ist er beim m-Diamino- und Monoaminoester. Bei den acylierten Aminoestern ist der Wechsel der Fluoreszenzfarbe in verschiedenen Lösungsmitteln nur gering oder gar nicht bemerkbar. Der Wechsel der Fluoreszenz, der durch das Lösungsmittel hervorgerufen wird, ist also um so größer, je kräftiger das Auxochrom ist, das die Fluoreszenz bewirkt.

Es ergibt sich, daß die Lösungsmittel in erster Linie auf die Auxochrome einwirken. Lösungsmittel, denen im allgemeinen starkes Dissoziationsvermögen zugeschrieben wird, vertiefen die Fluoreszenzfarbe am meisten. Eine besondere Stellung nimmt der Schwefelkohlenstoff ein, der die Fluoreszenz in hervorragendem Maße schwächt oder auslöscht. Merkwürdigerweise scheint hier die Intensität der Fluoreszenz durch Acylierung gesteigert zu werden. — Der *Dimethylaminotereph-*

thalsäureester löst sich in fast allen Lösungsmitteln ohne Fluorescenz. Nur im Hexan, Tetrachlorkohlenstoff und Perchloräthylen zeigte sich Fluorescenz, d. h. in sogen. assoziierenden oder indifferenten Lösungsmitteln. Man kann danach diesen Ester zur Charakterisierung eines Lösungsmittels benutzen. So kann man schließen, daß Zinntetraäthyl, in dem der Ester schwach blau fluoresciert, zu den indifferenten Lösungsmitteln gehört. Daß wichtigste Ergebnis der vorliegenden Arbeit ist, daß die Aminoderivate des Terephthalsäureesters in geradezu typischer Weise den allgemeinen Auxochromregeln gehorchen.

Experimentelles. *Nitroterephthalsäuremethylester*. Aus Terephthalsäureester mit rauchender Schwefelsäure (D. 1,9) und Salpetersäure (D. 1,52) bei unter $+5^{\circ}$. Krystalle aus A., F. 76° . Als Nebenprod. bildet sich hierbei ein in Sodalslg. lösl. *Oxydinitroterephthalsäuremethylester*, $C_{10}H_8O_9N_2 = C_6H(OH)(NO_2)_2(CO_2CH_3)_2$. Farblose Krystalle aus A., F. 124° , swl. in A. und Ä., wl. mit gelblicher Farbe in W. Die Lsg. in Eg. färbt sich mit Zinkstaub intensiv rot, beim Kochen gelb, mit grüner Fluorescenz. — *Aminoterephthalsäuremethylester*, $C_6H_5(NH_2)(CO_2CH_3)_2$. Aus dem Nitroester mit Zinnchlorür und methylalkoh. HCl. Krystalle aus A., F. 134° . Die Fluorescenz der Lsgg. wechselt nur wenig von Violett bis Blau. Die kryst. Substanz fluoresciert hinter der Blauscheibe im Quecksilberlicht hellgelb mit blauem Schimmer. — *Acetylverb.*, $C_6H_5(NHCO \cdot CH_3)(CO_2 \cdot CH_3)_2$. Weiße Krystalle, F. 166° , wl. in den meisten Lösungsmitteln, ll. in Chlf. Die Lsgg. fluorescieren violett, die in CS_2 nicht, die feste Substanz hinter der Blauscheibe schwach blau. — *2,5-Nitroacetaminoterephthalsäuremethylester*, $C_{11}H_{11}O_7N_2$. Aus vorstehender Acetylverb. in konz. H_2SO_4 mit Salpetersäure (D. 1,52). Schwach gelbliche Prismen aus A., F. 142° . Ohne Fluorescenz, ll. in A. und Eg., wl. in Ä. Als Nebenprod. entstand ein isomerer $\beta(?)$, *5-Nitroacetaminoterephthalsäuremethylester*, $C_{11}H_{11}O_7N_2$. Krystalle aus A., F. 128° . Konnte nicht ganz rein erhalten werden. — *2,5-Nitroaminoterephthalsäuremethylester*, $C_{10}H_{10}O_6N_2$. Aus dem Nitroacetaminoester mit methylalkoh. H_2SO_4 . Schwach gelbe Krystalle aus A., F. 187° , wl. in A. und Ä., ll. in Pyridin. Ohne Fluorescenz. — *2,5-Nitroaminoterephthalsäure*, $C_8H_6O_6N_2$. Aus dem Ester und wss. Alkali. Blaßgelbe Krystalle. Zers. sich bei ca. 260° , ohne zu schm., zll. in h. A. und W. — *2,5-Diaminoterephthalsäuremethylester*, $C_{10}H_{12}O_4N_4 = C_6H_2(CO_2CH_3)_2^{1,4}(NH_2)_2^{2,6}$. Aus dem Nitroaminoester mit Zinnchlorür u. methylalkoh. HCl. Orangefarbene, nadelförmige Prismen aus A., F. 185° . Fluoresciert in festem Zustande orangefarben. Zeigt in Lsg. starken Fluorescenzwechsel von Grün (in Hexan) bis Rot (in verd. A.). Die Salze sind farblos und ohne Fluorescenz. — *2,5-Dibenzoylamino-terephthalsäureester*, $C_{24}H_{20}O_8N_2$. Mit Benzoylchlorid in Pyridin. Schwach grünlichgelbe Nadeln aus Pyridin, F. 268° , swl. in den meisten Lösungsmitteln. Die feste Substanz fluoresciert hinter der Blauscheibe stark blaugrün, die Lsgg. violett bis blau mit geringem Wechsel. — *Monoacetyl-2,5-diaminoterephthalsäuremethylester*, $C_{11}H_{14}O_5N_4$. Aus dem Nitroacetaminoester durch Reduktion mit Eg. u. Zinkstaub. Gelbe Nadeln aus A., F. 198° , ll. in Eg., wl. in A. und Ä. Die feste Substanz fluoresciert hinter der Blauscheibe schwach orangegelb, die Lsgg. wechselnd von Blau bis Grün. — *2,5-Diacetyldiaminoterephthalsäuremethylester*, $C_{14}H_{16}O_6N_4$. Aus dem Monoacetylesther mit Essigsäureanhydrid. Blaßgelbe Nadelchen aus Eg., F. 234° , swl. in den üblichen Lösungsmitteln. Die Lsgg. fluorescieren violett bis blau, die feste Substanz hinter der Blauscheibe schwach gelb. — *Benzoylacetyl-2,5-diaminoterephthalsäuremethylester*, $C_{19}H_{18}O_8N_4$. Hellgelbe Kryställchen, F. 248° , wl. in den meisten Lösungsmitteln, zll. in Chlf. und Pyridin. Die Lsgg. fluorescieren stark blau. — *2,5-Oxyaminoterephthalsäuremethylester*, $C_{10}H_{11}O_5N$. Aus der freien Säure (GATTERMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 26. 1851) durch Veresterung. Tiefgelbe Krystalle aus A., F. 144° , swl. in Ä., zll. in A. Die Lsgg. fluorescieren von Blaugrün bis Gelbgrün, die Krystalle hinter der Blauscheibe schwach gelb.

2,6-Diamino-p-toluylsäuremethylester, $C_9H_{11}O_2N_2 = C_6H_5(CH_3)(CO_2CH_3)(NH_2)_2$ ^{3,6}. Aus der freien S. durch Veresterung. Schwach gelbliche Krystalle aus A., F. 129°. Färbt sich an der Luft bräunlich. Ll. in A. und Eg. Die Lsgg. fluorescieren nicht, doch zeigt die alkoh. Lsg. mit Spuren von Mineralsäure kräftig violettblaue Fluorescenz. — *2,6-Diacetdiamino-p-toluylsäure*, $C_{12}H_{14}O_4N_2$. Aus der Diaminosäure mit Eg. und Essigsäureanhydrid. Farblose Nadeln, F. über 280°, swl. in den üblichen Lösungsmitteln. — *Diacet-2,6-diaminoterephthalsäure*, $C_{12}H_{10}O_6N_2$. Aus vorstehender S. durch Oxydation mit Kaliumpermanganat. Weißer Nd., swl. in allen üblichen Lösungsmitteln. F. über 280°. Zeigt in A. und Eg. kräftig violette Fluorescenz. — *2,6-Diaminoterephthalsäuredimethylester*, $C_{10}H_{12}O_4N_2 = C_6H_2(CO_2CH_3)_2(NH_2)_2$ ^{2,6}. Aus vorstehender S. beim Kochen mit methylalkoh. HCl. Gelbe Krystalle aus A., F. 162°, zwl. in A., swl. in Ä. Die Lsgg. fluorescieren intensiv violett bis grün, die Lsg. in sehr verd. Salzsäure blau, die in starker Salzsäure nicht. Die feste Substanz fluoresciert hinter der Blauscheibe kräftig gelb. — *Diacetylverb.*, $C_{14}H_{16}O_6N_2$. Mit Essigsäureanhydrid. Fast farblose Krystalle, F. 204°, ll. in Chlf. und Pyridin, sonst zwl. Die Lsgg. fluorescieren schwach violett bis blau, der feste Körper schwach blau. — *Dibenzoylverb.*, $C_{24}H_{20}O_6N_2$. Mit Benzoylchlorid in Pyridin. Fast farblose Krystalle, F. 248°, swl. in den meisten Lösungsmitteln außer Pyridin. Die Lsgg. fluorescieren violett, die Krystalle hinter der Blauscheibe grünlichweiß.

Aminoterephthalsäuredimethylester läßt sich mit Dimethylsulfat leicht methylieren und ist leicht diazotierbar, reagiert aber nicht mit Benzaldehyd und liefert nur schwierig mit Phenylsenfö Thiocarbaniliddicarbonsäuredimethylester, $C_{17}H_{16}O_6N_2S = C_6H_5NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_3(CO_2CH_3)_2$. Farblose Nadeln aus Aceton, F. 211°, wl. in A. und Ä., ll. in Bzl. Die Lsgg. zeigen keine Fluorescenz. — β -*Naphtholazoterephthalsäuremethylester*, $C_{20}H_{16}O_6N_2 = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot N : N \cdot C_6H_3(CO_2CH_3)_2$. Aus diazotiertem Aminoterephthalsäureester und β -Naphthol. Ziegelrote Nadelchen. Zers. sich beim Erhitzen, swl. in Lösungsmitteln. Purpurrot l. in konz. H_2SO_4 . — *Dimethylaminoterephthalsäuremethylester*, $C_{11}H_{16}O_4N$. Aus dem Aminosäureester mit Dimethylsulfat. Blaßgelbe Tafeln, F. 70,5°. Fluoresciert hinter der Blauscheibe kräftig gelb. Die meisten Lsgg. fluorescieren nicht, die Lsgg. in Hexan, Tetrachlorkohlenstoff und Perchloräthylen fluorescieren violett bis blau. Farblos und ohne Fluorescenz in verd. SS. l. Bildet kein Nitrosoderivat, kuppelt nicht mit Diazoverbb. und läßt sich nur sehr schwierig nitrieren. Als Nebenprod. entsteht aus dem Aminosäureester und Dimethylsulfat *Monomethylaminoterephthalsäuremethylester*, $C_{11}H_{15}O_4N = C_6H_5(CO_2CH_3)_2 \cdot NHCH_3$. Wird als Nitrosoverb. isoliert und aus dieser mit Zinnchlorür und methylalkoh. Salzsäure regeneriert. Krystalle aus A., F. 93°. — *Nitrosomonomethylaminoterephthalsäuremethylester*, $C_{11}H_{15}O_4N_2 = C_6H_5(CO_2CH_3)_2N(CH_3) \cdot NO$. Farblose Nadeln, F. 80°. Fluoresciert nicht. — *Trinitromonomethylaminoterephthalsäuremethylester* (?), $C_{11}H_{10}O_6N_3$. Aus Dimethylaminoterephthalsäureester durch längeres Erhitzen mit rauchender Salpetersäure. Farblose Krystalle aus A., F. 130°, ll. in Eg., zll. in A., wl. in Ä. (LIEBIGS Ann. 393. 1—29. 10/10. [14/6.] Stuttgart. Organ. Lab. d. Techn. Hochschule.) POSNER.

G. Bredig und P. S. Fiske, *Durch Katalysatoren bewirkte asymmetrische Synthese*. Nachdem BREDIG und FAJANS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 752; Ztschr. f. physik. Ch. 73. 25; C. 1908. I. 1392; 1910. II. 134) schon vor einigen Jahren mit Erfolg den asymmetrischen Abbau von dl-Camphocarbonsäure durch die katalytische Wrkg. von Chinin und Chinidin durchgeführt hatten, haben die vorliegenden Unterss. die *asymmetrische Synthese opt.-akt. Mandelsäure* aus Blausäure und Benzaldehyd durch die *katalytische Wrkg.* derselben Alkaloide zum Gegenstand. Es gelingt in der Tat, diese von ROSENTHALER (Biochem. Ztschr. 14. 238; C. 1909.

I. 375) auf fermentativem Wege, nämlich mit Hilfe des Emulsins, durchgeführte asymmetrische Synthese durch die Katalysatoren Chinin und Chinidin nachzuahmen. Das Verf. gestaltete sich so, daß z. B. 50 ccm Benzaldehyd mit 20 ccm wasserfreier Blausäure in 250 ccm Chlf. mit 0,5 g des reinen Alkaloids 24 Stdn. stehen gelassen wurden. Durch Ausschütteln mit viel H_2SO_4 wird das Alkaloid entfernt und die Drehung des gebildeten Cyanhydrins in der Chlf.-Lsg. bestimmt. Durch konz. HCl wird das Nitril zur Mandelsäure verseift, die ebenfalls polarimetrisch bestimmt und in einigen Fällen durch Reindarst. identifiziert wurde. Anwendung des linksdrehenden Chinins führt neben inaktivem Cyanhydrin zur B. rechtsdrehenden Cyanhydrins und linksdrehender Mandelsäure. Bei Benutzung des rechtsdrehenden Chinidins entstehen l-Cyanhydrin und d-Mandelsäure neben den Racemkörpern. Da die Menge der erhaltenen opt.-akt. Mandelsäure in Äquivalenten, bezw. Molen größer ist als die Menge des zugesetzten Alkaloids, so ist der Charakter der Rk. als Katalyse gesichert. Von Bedeutung für das Verständnis des Rk.-Verlaufs erscheint die Beobachtung, daß Cyanhydrine eine sehr starke Verwandtschaft zu den Alkaloiden besitzen, so daß die letzteren unter Umständen aus nichtwss. Cyanhydrinlsgg. mit wss. HCl kaum auszuschütteln sind. Es gelingt sogar umgekehrt, einer Lsg. von Chinin in wss. HCl durch Schütteln mit einer Toluollsg. von Benzaldehydcyanhydrin das Alkaloid völlig zu entziehen. Die durch dieses Verhalten angedeutete Verb. zwischen Cyanhydrin und Alkaloid spielt vielleicht als indermediäre Rk. eine Rolle in den geschilderten katalytischen Prozessen. (Biochem. Ztschr. 46. 7—23. 23/10. [12/9.] Zürich. Lab. f. physikal. Ch. u. Elektrochemie der Eidgenöss. Techn. Hochschule.) RIESSER.

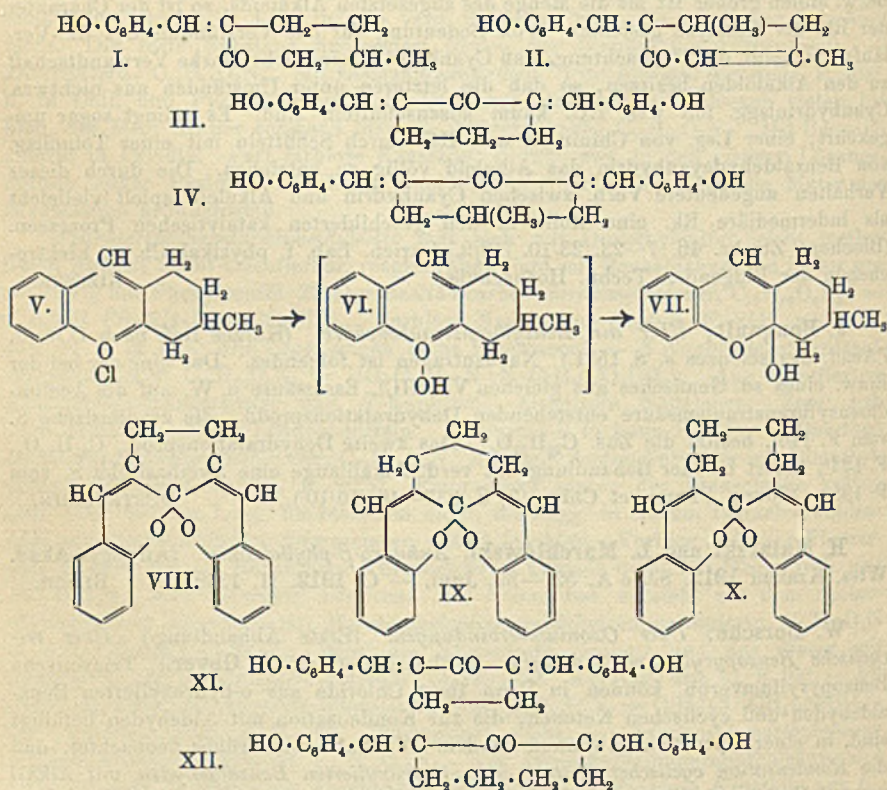
J. Bongault, *Über die Benzylbrenztraubensäure*. (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. S. 1551.) Nachzutragen ist folgendes. Das eine der bei der Einw. eines sd. Gemisches aus gleichen Vol. HCl, Essigsäure u. W. auf die Acetondibenzylbrenztraubensäure entstehenden Dehydratationsprodd., die zweibasische S. vom F. 146°, besitzt die Zus. $C_{23}H_{22}O_5$. Das zweite Dehydratationsprod., $C_{22}H_{20}O_4$, F. 124°, liefert bei der Behandlung mit verd. Alkalilauge eine zweibasische S. vom F. 198°. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 6. 337—46. 16/10.) DÜSTERBEHN.

H. Malarski und L. Marchlewski, *Anhydro- β -phyllotaonin*. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1912. Serie A. 527—32. Juni. — C. 1912. II. 1369.) BLOCH.

W. Borsche, *Über Oxoniumverbindungen*. (Erste Abhandlung) *Über tricyclische Benzopyryliumverbindungen*. (Mitbearbeitet von A. Geyer.) Tricyclische Benzopyryliumverbb. können in Form ihrer Chloride aus o-hydroxylierten Benzaldehyden und cyclischen Ketonen, die zur Kondensation mit Aldehyden befähigt sind, in einer Operation gewonnen werden. Vf. hat schon früher beobachtet, daß die Kondensation cyclischer Ketone mit o-hydroxylierten Benzaldehyden mit Alkali zu 4-Salicylalmethyl-R-hexan-3 on (I.) und 1,3-Dimethyl-6-salicylal- Δ^3 -R-hexen-5-on (II.) führt, während d-Campher und l-Menthon unter denselben Bedingungen unverändert bleiben. Er fand jetzt, daß auch Pulegon keine Salicylalverb. liefert, sondern Aceton abspaltet, das mit dem Salicylaldehyd reagiert. R-Hexanon, p-Methyl-R-hexanon u. R-Heptanon liefern ausschließlich Disalicylalverb., letzteres jedoch wenig glatt. Disalicylal-R-hexanon (III.) u. Disalicylal-p-methyl-R-hexanon (IV.) geben sehr leicht in pentacyclische Anhydride (Dibenzospiropyrane) über (s. unten). Aus allen o-Oxybenzalketonen mit Ausnahme des Disalicylalsuberons konnten mit Salzsäure Oxoniumchloride erhalten werden, die als Benzopyrylium-, bezw. Tetrahydroxanthylumchloride bezeichnet werden. Es zeigte sich, daß in den Pyryliumsalzen Methylen, das an dem mit dem O^{IV} verbundenen Kohlenstoffatom

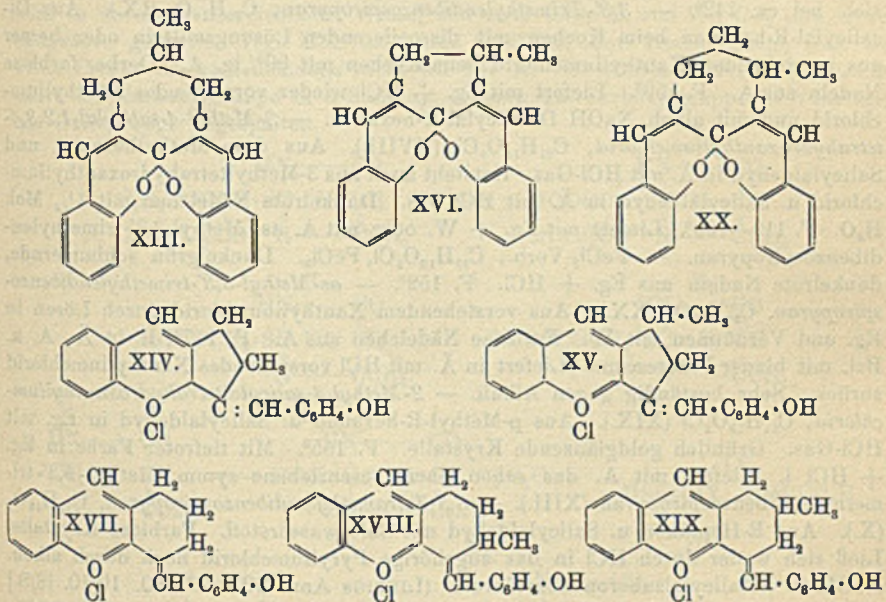
haftet, in ähnlicher Weise aktiviert wird, wie in den entsprechend gebauten N-Verbb., den α -alkylierten Pyridinen usw., und daß die Pyryliumchloride infolge dessen noch einmal mit einem Aldehydmolekül reagieren können, obwohl sie kein Carbonyl mehr enthalten. Die intensiv gefärbten Pyryliumchloride (V.) liefern mit W. chlorfreie Hydroxylverbb., die schon durch ihre Farblosigkeit zeigen, daß sie nicht die den Chloriden entsprechenden Benzopyryliumhydroxyde (VI.), sondern „Pseudobasen“ vom Carbinoltypus, d. h. Benzopyranole (VII.) sind.

Die Benzopyranole aus den Salicylalbenzopyryliumchloriden verlieren sogleich 1 Mol. H_2O und verwandeln sich in pentacyclische Anhydride, 3,3'-Äthylen-, 3,3'-Trimethylen- und 3,3'-Tetramethylen-dibenzospiropyrane (VIII., IX. und X.), die sich bezüglich ihrer Beständigkeit und Bildungsleichtigkeit charakteristisch voneinander unterscheiden.



Experimentelles. 4-Salicylal-1-methyl-R-hexan-3-on, $C_{14}H_{16}O_2$ (I.). Aus Salicylaldehyd und Methyl-R-hexanon in A. bei Ggw. von Alkali. Gelbe Nadeln aus Methylalkohol. F. 153° ; II. in A., zwl. in Ä. Konz. H_2SO_4 färbt orangerot. Na-Salz. Feuerrot; II. in W. — 1,3-Dimethyl-6-salicylal- Δ^5 -R-hexan-5-on, $C_{15}H_{18}O_2$ (II.). Aus Dimethyl-R-hexanon u. Salicylaldehyd analog. Dunkelgelbe, rhombische Tafeln aus Methylalkohol. F. 179° . — Pulegon liefert mit Salicylaldehyd kein Kondensationsprod., sondern spaltet Aceton ab und liefert daher Disalicylalaceton, $C_{17}H_{14}O_3$ (+ H_2O). Dasselbe wird aus seiner Na-Verb. mit CO_2 in Freiheit gesetzt und färbt hierbei als gelber Nd. mit 1 Mol. H_2O . Das Na-Salz, $C_{17}H_{12}O_3Na$, kristallisiert mit 7 Mol. H_2O .

Disalicylal-R-pentanon, $C_{19}H_{18}O_3$ (XI.). Aus Salicylaldehyd und R-Pentanon bei Ggw. von Alkali. Gelbe Blätter aus Aceton. F. 205—206° unter Dunkel- färbung und Schäumen. Wird beim Kochen mit verd. A. nicht verändert. — *Disalicylal-R-hexanon*, $C_{20}H_{18}O_3$ (III.). Aus R-Hexanon und Salicylaldehyd bei Ggw. von Alkali. Gelbe Nadeln aus Chlf. F. 150°. Verwandelt sich beim Kochen mit verd. A. in 3,3'-Trimethylendibenzospiropyran (s. unten). — *3,5-Disalicylal-1-methyl-R-hexanon*, $C_{21}H_{20}O_3$ (IV.). Aus p-Methyl-R-hexanon und Salicylaldehyd bei Ggw. von Alkali. Hellgelbes Krystallpulver. F. 159—160° unter lebhaftem Auf- schäumen. Läßt sich nicht umkrystallisieren, sondern geht schon beim Stehen mit Ä. oder Bzl. teilweise in das isomere Benzopyranol und das nachstehende Spiro- pyran über. — *Symm. Methyl-3,3'-trimethylendibenzospiropyran*, $C_{21}H_{18}O_3$ (XIII.). Aus vorstehender Verb. beim Kochen mit verd. A. Farblose Prismen aus Aceton + A. F. 140°; unl. in Alkali. — *Disalicylal-R-heptanon*, $C_{21}H_{20}O_3$ (XII.). Aus Suberon und Salicylaldehyd bei Ggw. von Alkali. Gelbe Blättchen aus Chlf. F. 155°. Wird beim Kochen mit verd. A. nicht verändert.



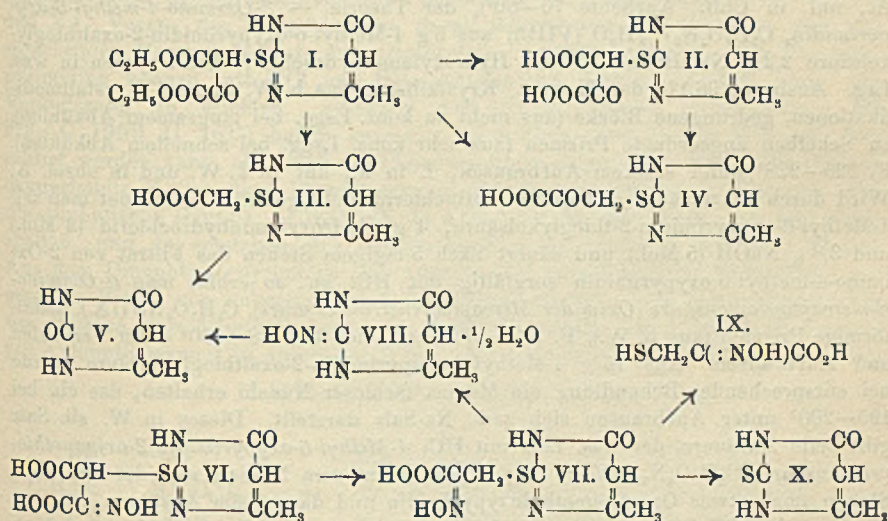
3-Methyl-1,2,3,4-tetrahydroxanthylumchlorid, $C_{14}H_{15}OCl$ (V.). Aus 4-Salicylal-1-methyl-R-hexanon in Ä. oder Eg. bei der Einw. von HCl. Dunkelrotes Öl. — $FeCl_3$ -Verb., $C_{14}H_{15}OCl$, $FeCl_3$. Bräunlichgelbe Nadeln aus HCl-haltigem Eg. F. 114 bis 115° unter Zers. — *Tetrahydromethylxanthylumjodidperjodid*, $C_{14}H_{15}OJ_2$. Aus vorstehendem Chlorid mit Jodkalium. Dunkelrotbraune Nadeln aus Eg. + HCl. F. 135°. Das Methyltetrahydroxanthylumchlorid liefert mit W. sofort *ac-2-Methyl- α,β -tetramethylen- α -oxybenzo- α -pyran*, $C_{14}H_{16}O_3$ + H_2O (VII.). Grünliches Pulver. Erweicht allmählich. F. ca. 90°; ll. in Ä., zwl. in A. Sehr beständig gegen Alkali. Eg. + HCl liefert das Tetrahydroxanthylumchlorid zurück. Bei der Destillation mit Chlorzink entsteht 3-Methylxanthen u. dessen Hydroderivate. — *ac-1-Salicylal- α,β -trimethylenbenzopyryliumchlorid*, $C_{19}H_{15}O_2Cl$ (XIV.). Aus Disalicylal-R-pentanon in Eg. mit HCl-Gas oder direkt aus R-Pentanon u. Salicylaldehyd in gleicher Weise. Messingglänzende, dunkelrote Krystalle mit $1\frac{1}{2}$ H_2O . F. 181—183° unter völliger Zers. Liefert beim Erhitzen mit A. 3,3'-Äthylendibenzospiropyran, $C_{19}H_{14}O_2$ (VIII.).

Gelbliche Krystalle aus Essigester. F. 218—219°. Liefert mit Eg. + HCl leicht das vorstehende Pyryliumchlorid zurück und wird von alkoh. NaOH in Disalicylal-R-pentanon zurückverwandelt. — *ac-β[oder -2?]-Methyl-ac-1-salicylal-α,β-trimethylenbenzopyryliumchlorid*, C₂₀H₁₇O₂Cl (XV.). Aus i-β-Methyl-R-pentanon und Salicylaldehyd in Eg. mit HCl. Goldglänzende Kryställchen mit 1½ Mol. H₂O. Zers. sich bei 142°. Zll. in A. und Eg., unl. in Ä. Zers. sich mit W. sofort unter Entfärbung. — *3,3'-Propylendibenzospiropyran*, C₂₀H₁₆O₂ (XVI.). Aus vorstehendem Pyryliumchlorid mit verd. A. und Natriumacetat. Farblose, federartig gruppierte Kryställchen aus Chlf. + A. Zers. sich bei 254—255°; wl. in A. Mit blauer Fluorescenz l. in Ä. Liefert mit Eg. u. HCl das Pyryliumchlorid zurück. — *4-Salicylal-1,2,3,4-tetrahydroxanthylumchlorid*, C₂₀H₁₇O₂Cl (XVII.). Aus Disalicylal-R-hexanon oder aus Salicylaldehyd u. R-Hexanon oder aus nachstehendem Dibenzospiropyran mit Eg. + HCl. Kupferglänzende Würfel oder metallisch schimmernde, dunkelbraune Täfelchen mit 1½ Mol. H₂O. F. 155° unter lebhaftem Schäumen. — FeCl₃-Verb., C₂₀H₁₇O₂Cl, FeCl₃. Grünschimmernde, dunkelrote Nadelchen. Beginnt bei 120° zu schm. Zers. sich bei ca. 142°. — *3,3'-Trimethylen-dibenzospiropyran*, C₂₀H₁₆O₂ (IX.). Aus Disalicylal-R-hexanon beim Kochen mit dissoziierenden Lösungsmitteln oder besser aus vorstehendem Xanthylumchlorid beim Kochen mit 90%ig. A. Derbe, farblose Nadeln aus A. F. 159°. Liefert mit Eg. + HCl wieder vorstehendes Xanthylumchlorid und mit alkoh. NaOH Disalicylal-R-hexanon. — *3-Methyl-4-salicylal-1,2,3,4-tetrahydroxanthylumchlorid*, C₂₁H₁₉O₂Cl (XVIII.). Aus d-m-Methylhexanon und Salicylaldehyd in Ä. mit HCl-Gas. Entsteht auch aus 3-Methyltetrahydroxanthylumchlorid u. Salicylaldehyd in Ä. mit HCl-Gas. Dunkelrote Nadelchen mit 1½ Mol. H₂O. F. 119—120°. Liefert mit Eg. + W. oder mit A. als Methyl-3,3'-trimethylen-dibenzospiropyran. — FeCl₃-Verb., C₂₁H₁₉O₂Cl, FeCl₃. Dunkelgrün schimmernde, dunkelrote Nadeln aus Eg. + HCl. F. 152°. — *as-Methyl-3,3'-trimethylen-dibenzospiropyran*, C₂₁H₁₈O₂ (XX.). Aus vorstehendem Xanthylumchlorid durch Lösen in Eg. und Verdünnen mit W. Farblose Nadelchen aus A. F. 147°; ll. in Ä, A. u. Bzl. mit blauer Fluorescenz. Liefert in Ä. mit HCl vorstehendes Xanthylumchlorid zurück. Sehr beständig gegen Alkali. — *2-Methyl-4-salicylal-tetrahydroxanthylumchlorid*, C₂₁H₁₉O₂Cl (XIX.). Aus p-Methyl-R-hexanon u. Salicylaldehyd in Eg. mit HCl-Gas. Grünlich goldglänzende Krystalle. F. 155°. Mit tieferer Farbe in Eg. + HCl l. Liefert mit A. das schon oben beschriebene symm. Methyl-3,3'-trimethylen-dibenzospiropyran (XIII.). — *3,3-Tetramethylen-dibenzospiropyran*, C₂₁H₁₈O₂ (X.). Aus R-Heptanon u. Salicylaldehyd mit Chlorwasserstoff. Farblose Krystalle. Ließ sich weder durch HCl in das zugehörige Pyryliumchlorid noch durch alkoh. NaOH in Disalicylal-suberon überführen. (LIEBIGS Ann. 393. 29—60. 10/10. [8/8.] Göttingen. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

Treat B. Johnson und Norman A. Shepard, *Untersuchungen über Pyrimidine. Die Einwirkung von Hydroxylamin auf 4-Methyl-6-oxypyrimidin-2-oxalthioglykolsäure. β-Mercapto-α-oximinopropionsäure*. 56. Mitteilung. PIUTTI (Gazz. chim. ital. 18. 457) erhielt Asparaginsäure, indem er Oxalessigester in das Oxim überführte, dieses mit Natriumamalgam in wss. Lsg. reduzierte und das entstandene Gemisch aus α- und β-Asparaginsäureester verseifte. Durch die vorliegende Unters. sollte geprüft werden, ob in entsprechender Weise durch Einw. von Hydroxylamin auf ein Mercaptoderivat des Oxalessigsäurediäthylesters die noch unbekannte Aminocaptobernsteinsäure, HO,CCH(SH)CH(NH₂)CO₂H, gewonnen werden könne. Als Ausgangsmaterial für die Verss. wurde *4-Methyl-6-oxypyrimidin-2-oxalthioglykolsäureester* (I) benutzt, der, wie Vf. früher (Amer. Chem. Journ. 46. 345; C. 1911. II. 1694) gezeigt haben, durch Kondensation von Oxalester mit 4-Methyl-6-oxypyrimidin-2-thioglykolsäureester erhalten werden kann. Dieser Ester erleidet leicht die

für γ -Ketoester typischen Säure- und Ketospaltungen. Beim Erwärmen mit Alkali wird unter Abspaltung von Oxalsäure 4-Methyl-6-oxypyrimidin-2-thioglykolsäure (III.) gebildet, während beim Digerieren mit HCl unter Entw. von C_2H_5Cl die zwei-basische Säure II. entsteht. Diese Säure ist unbeständig. Sie spaltet bei langem Digerieren CO_2 ab und geht quantitativ in 4-Methyl-6-oxypyrimidin-2-thiobrenztraubensäure (IV.) über. Es ist bemerkenswert, daß diese S. bei Ggw. von sd. HCl so beständig ist, während die entsprechende 2-Thioglykolsäure (III.) unter den gleichen Bedingungen quantitativ in Thioglykolsäure und Methyluracil (V.) übergeführt wird.

Bei Einw. von Hydroxylamin auf 4-Methyl-6-oxypyrimidin-2-oxalthioglykolsäure (II.) entstehen drei verschiedene Endprodd. Primär wird wahrscheinlich das Oxim (VI.) gebildet, das so unbeständig ist, daß es nicht isoliert werden konnte. Es spaltet bei gewöhnlicher Temp. CO_2 ab unter B. des Oxims der 4-Methyl-6-oxypyrimidin-2-thiobrenztraubensäure (VII.). Diese Zersetzungsart ist für diese Säure charakteristisch; denn das Prototyp dieser Säurereihe, die Oximinobernsteinsäure wird in durchaus abweichender Weise, und zwar unter B. von W., CO_2 und Cyansäure gespalten (vgl. HANTZSCH und CRAMER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 24. 1192. 1198). Es wird demnach nicht wie bei der CRAMERSCHEN Oximinobernsteinsäure die Carboxylgruppe in α -Stellung, sondern die Carboxylgruppe in β -Stellung zur Oxingruppe abgespalten.



Daß die α -Oximosäure (VII.) und nicht die entsprechende β -Oximinopropionsäure vorliegt, geht daraus hervor, daß die Brenztraubensäure IV. mit Hydroxylamin dieselben Verb. liefert, wie die Oxalthioglykolsäure II. Die α -Oximosäure VII. konnte isoliert und gereinigt werden. Sie ist aber bei Ggw. von freiem Hydroxylamin nicht beständig. Es wird dann die Bindung zwischen S u. dem Pyrimidin-C-Atom gelöst, und es entstehen quantitativ β -Mercapto- α -oximinopropionsäure (IX.) u. 2-Oximino-4-methyl-6-oxypyrimidin (VIII.), Verb., die neuen Typen organischer Verb. angehören. Ein Vers. durch Reduktion von VIII. mittels SnCl_2 und HCl zu dem entsprechenden 2-Aminopyrimidin zu gelangen, war nicht erfolgreich. Das Oxim wird verseift, und es entsteht Methyluracil (V.). Die β -Mercapto- α -oximinopropionsäure (IX.) und deren Pyrimidinderivat (VII.) konnten weder in alkalischer, noch in saurer, noch in neutraler Lsg. zum Cystein, $\text{HSCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$, bezw.

zum Pyrimidinderivat dieser Aminosäure reduziert werden. Es werden sowohl die Oximinogruppe als auch die Mercaptogruppe reduziert, und es entsteht Alanin. Der S wird dabei in H_2S übergeführt, bezw. als *2-Thio-4-methyluracil* (X.) erhalten. Die Ausbeute an Alanin ist nur sehr gering, weil der größere Teil der Oximinsäuren vor der Reduktion unter B. von Hydroxylamin verseift wird, das dann zu NH_3 reduziert wird. Die Unters. von Oximen, welche die Gruppe $HON : \overset{|}{C} - \overset{|}{CH} - S -$ enthalten, wird fortgesetzt.

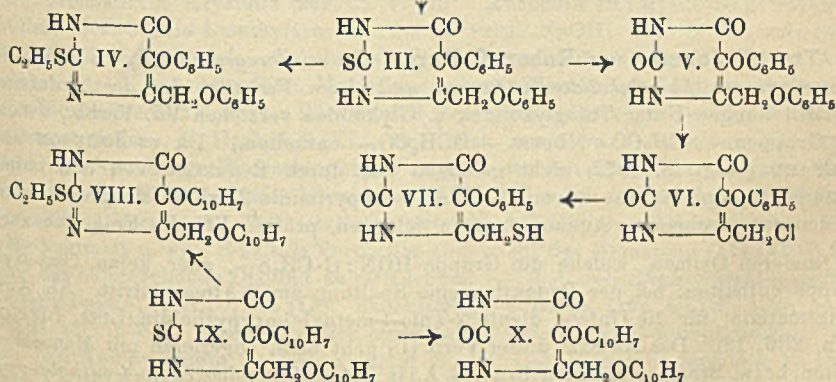
Experimentelles. *4-Methyl-6-oxypyrimidin-2-oxalthioglykolsäurediäthylester* (I.). B. aus *4-Methyl-6-oxypyrimidin-2-thioglykolsäureester* (1 Mol.) und Oxalsäureester (1,5 Mol.) in 5 Tln. absol. A., der $NaOC_2H_5$ (entsprechend 2,25—2,5 Atomen Na) enthält. Das nach mehrtägigem Stehen durch Ä. ausgefällte Na-Salz löst man sofort in kaltem W. und fällt das Pyrimidin durch wenig überschüssige Essigsäure. Hexagonale Tafeln, aus A., F. 140°. Ausbeute 80% der Theorie. Verdampft man 10 g des Esters zweimal mit je 20 ccm konz. HCl zur Trockne, so entsteht *4-Methyl-6-oxypyrimidin-2-thiobrenztraubensäure*, $C_8H_8O_4N_2S$ (IV.). Hexagonale Prismen (aus W.), F. 210—212° unter Aufbrausen, l. in h. W., unl. in sd. A. — *4-Methyl-6-oxypyrimidin-2-oxalthioglykolsäure*, $C_8H_8O_6N_2S$ (II.) erhält man, wenn man 22,4 g des Esters in 80 ccm konz. HCl suspendiert und nahezu zur Trockne verdampft. Rosetten schlanker Prismen (aus A.), F. 159—161° unter CO_2 -Entw., sl. in k. W., sd. A., unl. in Chlf. Ausbeute 70—80% der Theorie. — *2-Oximino-4-methyl-6-oxypyrimidin*, $C_8H_7O_2N_3 \cdot \frac{1}{2} H_2O$ (VIII.), aus 5 g *4-Methyl-6-oxypyrimidin-2-oxalthioglykolsäure* 2,2 g NaOH und 1,5 Mol. Hydroxylaminhydrochlorid beim Stehen in wss. Lsg. Ausbeute 96,1% der Theorie. Krystallisiert aus h. W. in zwei Krystallmodifikationen, gedrungene Blöcke (aus nicht zu konz. Lsgg. bei langsamem Abkühlen), zu Scheiben angeordnete Prismen (aus sehr konz. Lsgg. bei schnellem Abkühlen), F. 225—228° unter starkem Aufbrausen, l. in h., unl. in k. W. und in absol. A. Wird durch Pikrinsäure und durch Platinchlorid nicht gefällt. Verwendet man 5 g *4-Methyl-6-oxypyrimidin-2-thioglykolsäure*, 4 g Hydroxylaminhydrochlorid (3 Mol.) und 3,8 g NaOH (5 Mol.) und säuert nach 5-tägigem Stehen das Filtrat von *2-Oximino-4-methyl-6-oxypyrimidin* sorgfältig mit HCl an, so erhält man α -*Oximino- β -mercaptopropionsäure* (*Oxim der Mercaptobrenztraubensäure*), $C_8H_9O_5NS$ (IX.), nadelartige Prismen (aus h. W.), F. 172—173°, zers. sich bei 178—180° unter Verkohlen und Aufbrausen. Aus 15 g *4-Methyl-6-oxypyrimidin-2-oxalthioglykolsäure* wurde bei entsprechender Behandlung ein Magma farbloser Nadeln erhalten, das ein bei 195—200° unter Aufbrausen sich zers. Na-Salz darstellt. Dieses in W. sl. Salz gibt beim Ansäuern der wss. Lsg. mit HCl *4-Methyl-6-oxypyrimidin-2-oximinothiopropionsäure*, $C_8H_9O_4N_2S$ (VII.). Aus dem Filtrat vom Na-Salz scheidet sich beim Stehen noch etwas Oximinomethyloxyprimidin und dann beim Ansäuern des wss. Filtrates etwas Oximinomercaptopropionsäure aus. Aus 5 g der Oxalthioglykolsäure, 3 g NaOH (4 Mol.) und 1,3 g Hydroxylaminhydrochlorid wurde beim Ansäuern der Lsg. nach ca. 30 stdg. Stehen in der Kälte das *Na-Salz der 4-Methyl-6-oxypyrimidin-2-oximinothiobernsteinsäure*, $Na_2 \cdot C_8H_7O_6N_2S$ (VI.) erhalten. Farbloses Pulver, zers. sich bei ca. 200° unter Aufbrausen, l. in W., unl. in A. Die reine zweibasische S. konnte aus dem Na-Salz nicht erhalten werden. Beim Ansäuern der wss. Lsg. entsteht ein Gemisch der zweibasischen und einbasischen S., das beim Umkrystallisieren aus A. in das reine Oxim der einbasischen S. (VII.) übergeht. — Aus *4-Methyl-6-oxypyrimidin-2-oximinothiopropionsäure* entsteht sowohl bei der Reduktion mit Zinkstaub und Ameisensäure, als auch bei der Reduktion mit Aluminiumamalgam *2-Thio-4-methyluracil*, $C_8H_9ON_2S$ (X.). Flache Prismen (aus W.), schm. u. zers. sich unterhalb 280° nicht. (Amer. Chem. Journ. 48. 279—96. Okt. [2/7.] New Haven, Conn., Sheffield Lab. of Yale Univ.)

Treat B. Johnson und Arthur J. Hill, Untersuchungen über Pyrimidine. Die Einwirkung von Kaliumthiocyanat auf primäre Halogenide, 57. Mitteilung. Frühere Unterss. (vgl. JOHNSON, STOREY, Amer. Chem. Journ. 40. 131; C. 1908. II. 1105) haben ergeben, daß Pyrimidinimidechloride von der Formel $\text{N} \cdot \text{C} \cdot \text{N} \cdot \text{C} : \text{C} \cdot \text{CCl}$,

gleich den acyclischen Verbbl., mit einer doppelten Bindung in 2,3-Stellung zum Halogen bei der Einw. von Kaliumthiocyanat Isothiocyanate geben. In einigen Fällen erwiesen sich die primär entstehenden Thiocyanate als so beständig, daß sie, ohne eine Umlagerung zu erleiden, bei gewöhnlicher Temp. isoliert und gereinigt werden konnten. Durch die vorliegende Unters. sollte das Verhalten von Halogenderivaten von Pyrimidinen vom Typus I. geprüft werden.

Phenoxyessigester, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_5$, kondensiert sich bei Ggw. von metallischem Na in normaler Weise unter B. des Na-Salzes des α, γ -Diphenoxyacetessigesters (II). β -Naphthoxyessigester gibt in entsprechender Weise das Na-Salz XI. Diese Na-Salze kondensieren sich mit Thioharnstoff glatt unter B. der entsprechenden Pyrimidine, d. h. unter B. von 2-Thio-4-phenoxy-methyl-5-phenoxy-6-oxypyrimidin (III.) und von 2-Thio-4-naphthoxy-methyl-5-naphthoxy-pyrimidin (IX.). Beide Pyrimidine werden beim Digerieren mit Chloressigsäure in wss. Lsg. quantitativ entschweifelt unter B. der entsprechenden Diphenoxy- und Naphthoxy-pyrimidine (V. und X.). Verss., die Thiopyrimidine durch Alkylierung und Verseifen der entsprechenden Mercaptoderivate zu entschweifeln, verliefen negativ. Die Mercaptopyrimidine können mit HCl und HBr stundenlang gekocht werden, ohne eine Veränderung zu erleiden. JOHNSON und GUEST (Amer. Chem. Journ. 42. 272; C. 1909. II. 1637) haben gezeigt, daß 5-Phenoxyuracil mit HCl auf 160° erhitzt werden kann, ohne daß die Phenoxygruppe abgespalten wird. Im Diphenoxy-pyrimidin V. ist die 5-Phenoxygruppe ebenso fest gebunden. Dagegen wird die aliphatische Gruppe $-\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$ in 4-Stellung bei der Einw. von HCl abgespalten, und es entstehen das entsprechende Chlorpyrimidin (VI.) und Phenol. Aus dem Dinaphthoxy-pyrimidin (X.) konnten bei entsprechender Behandlung nur amorphe Prodd. von unbestimmter Zus. erhalten werden. Das Chlorpyrimidin VI., das dieselbe ungesättigte Gruppe $-\text{C} : \text{C} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ enthält, wie Allylchlorid, reagiert mit Kaliumthiocyanat in anormaler Weise. Man erhält weder ein Thiocyanat, noch

II. $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{COCNa}(\text{OC}_6\text{H}_5)\text{COOC}_2\text{H}_5$



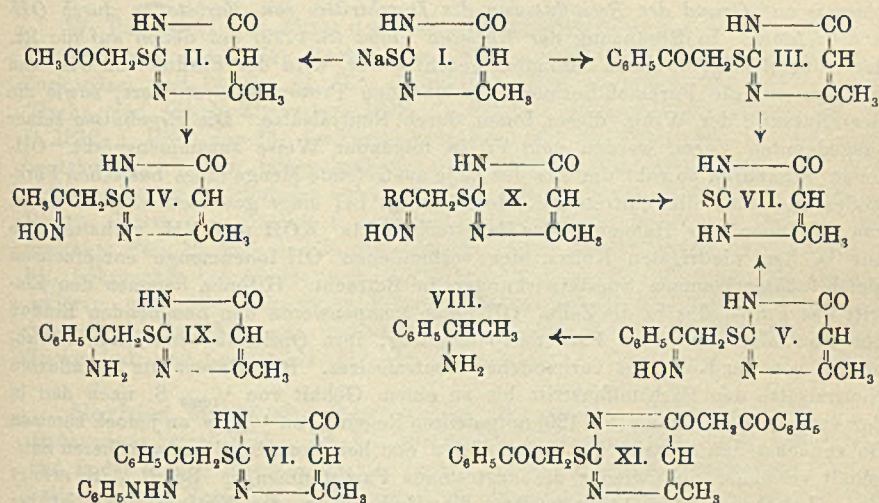
ein Isothiocyanat, sondern das Mercaptopyrimidin VII. Wahrscheinlich entsteht primär das Thiocyanat. Dieses wird aber nicht in das Isothiocyanat umgelagert, sondern spaltet die Cyangruppe ab unter B. eines Mercaptans. Es ist dies der erste bisher beobachtete Fall, daß ein primäres Halogenid mit Kaliumthiocyanat in alkoh. Lsg. unter B. eines Mercaptans reagiert. Die Unters. von Chlorpyrimidinen, welche die Gruppe $-\text{C}:\text{C}:\text{CH}_2\text{Cl}$ enthalten, wird fortgesetzt.

Experimentelles. *Na-Salz des α,γ -Diphenoxyacetessigsäureäthylesters* (II.), aus Phenoxyessigester und der ber. Menge Na in Ä. Ausbeute 18 g aus 25 g Phenoxyessigester. — *2-Thio-4-phenoxy-methyl-5-phenoxy-6-oxypyrimidin*, $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_2\text{S}$ (III.), entsteht, wenn man in einer absol. alkoh. Lsg. äquimol. Mengen Na u. Thioharnstoff das Na-Salz suspendiert und 10 Stdn. lang auf dem Dampf-bade erwärmt. Den nach dem Verdampfen des A. verbleibenden Rückstand löst man in wenig W. und versetzt vorsichtig mit HCl. Schlanke Prismen (aus A.), F. 218° , l. in A., Bzl., wl. in W. Geht bei Einw. von $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ in alkoh., die ber. Menge Na enthaltender Lösung in *2-Äthylmercapto-4-phenoxy-methyl-5-phenoxy-6-oxypyrimidin*, $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{N}_2\text{S}$ (IV.), über. Hexagonale Prismen (aus A.), F. 170° , l. in Bzl., unl. in W. — *2,6-Dioxy-4-phenoxy-methyl-5-phenoxy-pyrimidin*, $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2$ (V.), aus dem entsprechenden 2-Thiopyrimidin beim Digerieren mit konz. wss. Chloressigsäure, gedrehte Nadelchen (aus A.), F. 200° , l. in A., Bzl., unl. in W. Geht bei 5-stdg. Erhitzen (5 g) mit 25 ccm konz. HCl im Rohr auf $140\text{--}150^\circ$ in *2,6-Dioxy-4-chlor-methyl-5-phenoxy-pyrimidin*, $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_2\text{Cl}$ (VI.), über. Quadratische Platten (aus A.), F. 248° , l. in A., h. W., unl. in Bzl. Aus diesem entsteht *2,6-Dioxy-4-mercapto-methyl-5-phenoxy-pyrimidin*, $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2\text{S}$ (VII.), wenn man 2 g des Pyrimidins und 1 g trocknes Kaliumthiocyanat in A. löst und 5–6 Stdn. lang auf dem Dampf-bade erwärmt. Nadeln (aus A.), die plötzlich zusammensintern und sich bei 182° unter B. eines Harzes zers.

In entsprechender Weise wie die Phenoxyverbindungen wurden die folgenden β -Naphthoxyderivate erhalten: *Na-Salz des α,γ -Dinaphthoxyacetessigsäureäthylesters* (XI.), körniges Pulver. — *2-Thio-4-naphthoxy-methyl-5-naphthoxy-6-oxypyrimidin*, $\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{N}_2\text{S}$ (IX.), rhombische Tafeln oder Platten (aus h. A.), F. $224\text{--}226^\circ$, wl. in A., unl. in W. — *2-Äthylmercapto-4-naphthoxy-methyl-5-naphthoxy-6-oxypyrimidin*, $\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{N}_2\text{S}$ (VIII.), zu Scheiben angeordnete Nadeln (aus A.), F. 198° , l. in Bzl., A., unl. in W. — *2,6-Dioxy-4-naphthoxy-methyl-5-naphthoxy-pyrimidin*, $\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_2$ (X.), Krusten von Nadelchen oder amorphe, frisch gefälltem $\text{Al}(\text{OH})_3$ ähnliche M. (aus absol. A.), F. $256\text{--}258^\circ$, unl. in W. und Bzl. (Amer. Chem. Journ. 48. 296 bis 306. Okt. [1/7.] New Haven. Conn. Sheffield Lab. of YALE Univ.) ALEXANDER.

Treat B. Johnson und Robert C. Moran, *Untersuchungen über Pyrimidine. Die Oxime einiger Thioglykolidverbindungen und deren Verhalten bei der Reduktion*. 58. Mitteilung. (Unter Thioglykoliden u. Glykoliden verstehen Vff. Verb., welche die Gruppen $-\text{SCH}_2\text{CO}-$, bzw. $-\text{OCH}_2\text{CO}-$ enthalten.) Da es JOHNSON und SHEPARD (vergl. S. 1972) nicht gelungen ist, durch Reduktion von α -Oximinob- β -mercaptopropionsäure u. von 4-Methyl-6-oxypyrimidin-2-oximinothiopropionsäure zu den entsprechenden Aminosäuren zu gelangen, prüften Vff. die Frage, ob auch bei anderen Oximen, welche die Gruppe $\text{HON}:\text{C}:\text{CH}_2\text{S}-$, aber keine Carboxylgruppe enthalten, bei der Reduktion eine Spaltung am S-Atom eintritt. Als Ausgangsmaterial für die Unters. diente 2-Thio-4-methyl-6-oxypyrimidin (LIST, LIEBIGS Ann. 236. 12). Das Na-Salz dieser Verb. (I.) geht beim Digerieren mit Monochloraceton, bzw. Bromacetonphenon (in absol. A.) in 2-Acetylmethylmercapto-4-methyl-6-oxypyrimidin (II.), bzw. 2-Benzoylmethylmercapto-4-methyl-6-oxypyrimidin (III.) über. Diese beiden Ketone reagieren glatt mit Hydroxylamin unter B. der entsprechenden

Oxime (IV., V.). Die B. stereoisomerer Modifikationen wurde nicht beobachtet. Auch das Hydrazone von III. (VI.) wurde dargestellt. Das Oxim des 2-Benzoylmethylmercapto-4-methyl-6-oxypyrimidins wurde mit FeSO_4 u. NH_3 , mit Ameisensäure und Zinkstaub und mit Natriumamalgam reduziert. In jedem Falle wurde 2-Thio-4-methyl-6-oxypyrimidin (VII.) erhalten. Bei dem Vers. mit Natriumamalgam konnte auch Phenyläthylamin (VIII.) isoliert werden, das dadurch identifiziert wurde, daß es durch Kondensation mit Phenylisothiocyanat in Methyl-diphenylthioharnstoff (MICHAELIS, LINOW, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 26. 2168) übergeführt wurde. Die Bildung eines dem Oxim entsprechenden Amins (IX.) konnte in keinem Falle nachgewiesen werden. Auch Vers., durch Reduktion des Hydrazons (VI.) mittels Natriumamalgam zu diesem Amin zu gelangen, verliefen negativ. Bei der Reduktion des Ketons III. mittels Aluminiumamalgam entsteht gleichfalls 2-Thio-4-methyl-6-oxypyrimidin und scheinbar Acetophenon. Oxime von der allgemeinen Formel X. ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5, \text{CO}_2\text{H}$) werden demnach durch reduzierende Agenzien in Amine und 2-Thiopyrimidine übergeführt.



Experimentelles. 2-Benzoylmercapto-4-methyl-6-oxypyrimidin, $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$ (III.), prismatische Krystalle (aus A.), F. 175°. Ausbeute 19,1 g aus 20 g trockenem Na-Salz des 2-Thio-4-methyluracils. L. in verd. NaOH, unl. in W. Na-Salz, $\text{Na}\cdot\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$, Nadeln, die oberhalb 100° sintern und sich bei 206° unter Aufbrausen zers. Aus der alkoh. Mutterlauge dieses Mercaptopyrimidins erhält man beim Eindampfen als sirupösen Rückstand 2-Benzoylmethylmercapto-4-methyl-6-benzoylmethoxyypyrimidin, $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$ (XI.), das auch aus dem Na-Salz von III. durch Einw. der ber. Menge Bromacetophenon erhalten werden kann. Prismatische Krystalle (aus A.), F. 118—119°. Ist unl. in NaOH und wird durch SS. in das 6-Oxypyrimidin übergeführt. Aus letzterem entsteht bei längerem Digerieren mit HCl 4-Methyluracil u. eine S-haltige Verb., die aber nicht das Mercaptan $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{SH}$ oder das entsprechende Disulfid zu sein scheint. — 2-Acetylmethylmercapto-4-methyl-6-oxypyrimidin, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$ (II.), nadelförmige Prismen (aus A.), F. 152°, l. in NaOH, unl. in W. — Oxim des 2-Benzoylmethylmercapto-4-methyl-6-oxypyrimidins (V.), aus dem Ketopyrimidin u. Hydroxylamin in wss. Lsg., Krystalle (aus A.), F. 183°, l. in NaOH, wl. in A., unl. in W. Wird beim Erhitzen mit A. teilweise unter B. von Methyluracil zers. Hydrochlorid, $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}\cdot\text{HCl}$. — Oxim des 2-Acetylmercapto-4-methyl-6-oxypyrimidins, $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$ (IV.), entsteht, wenn man eine alkoh.

Lsg. des Ketopyrimidins mit der ber. Menge wss. Hydroxylaminlsg. versetzt. Farblose M., F. ca. 162° unter Zers. Wl. in A., zers. sich beim Erwärmen mit W. unter B. des Ketopyrimidins. — *Phenylhydrazon des 2-Benzoylmethylmercapto-4-methyl-6-oxypyrimidins*, $C_{15}H_{18}ON_4S$ (VI.), durch Einw. von Phenylhydrazin auf das Mercaptopyrimidin in alkoh. Lsg. Nadeln, F. ca. 295°, l. in NaOH, wl. in sd. A., unl. in W. Bei der Einw. von Phenylhydrazin auf das Mercaptopyrimidin in Eg. erhält man kein Hydrazon, sondern *2-Thio-4-methyluracil* (VII.). Dieses stellt eine krystallinische Substanz dar, die unterhalb 300° nicht schmilzt. (Amer. Chem. Journ. 48. 307—20. Okt. [1/7.] New Haven. Conn. Sheffield Lab. of YALE Univ.)

ALEXANDER.

Physiologische Chemie.

Josef Endler, *Über den Durchtritt von Salzen durch das Protoplasma. II. Mitteilung. Über eine Methode zur Bestimmung des isoelektrischen Punktes des Protoplasmas auf Grund der Beeinflussung des Durchtrittes von Farbstoffen durch OH- und H-Ionen.* In Ergänzung der früheren Verss. (S. 1129) bei denen auf die Rk. der Außenflüssigkeit nicht besonders geachtet war, wird der Einfluß von OH- und H-Ionen auf die Farbstoffdiomose am lebenden Protoplasma studiert, sowie die Beeinflussung der Wrkg. dieser Ionen durch Neutralsalze. Die Ergebnisse seiner ausgedehnten Verss. werden vom Vf. in folgender Weise zusammengefaßt. OH-Ionen vermehren sowohl die aus der Zelle austretende Menge eines basischen Farbstoffes wie auch die eintretende, doch erfolgt bei einer gewissen höheren Konz. von OH-Ionen eine Hemmung des Farbstoffeintritts. KOH und NH_3 verhalten sich nur in den niedrigsten Konz. der vorhandenen OH-Ionenmenge entsprechend gleich, später kommen Spezialwirkungen in Betracht. H-Ionen hemmen den Eintritt des Farbstoffes in die Zelle. OH-Ionen kompensieren den hemmenden Einfluß der Neutralsalze auf die Farbstoffspeicherung, ihre Optimalkonzentration ist abhängig von der Konz. des vorhandenen Neutralsalzes. Bei Säurezusatz beeinflussen Neutralsalze den Farbstoffaustritt bis zu einem Gehalt von $\frac{1}{12800}$ S. nach den in der vorigen Abhandlung (S. 1129) mitgeteilten Regeln, von $\frac{1}{6400}$ S. an jedoch hemmen sie zunächst den Austritt des Farbstoffes u. erst bei einem bestimmten höheren Salzgehalt vermehrt sich wieder die austretende Farbstoffmenge. Bei $\frac{1}{6400}$ S. erfolgt eine Umkehrung der Anionenreihe, die Umkehrung der Kationenreihe ist bei $\frac{1}{6400}$ wohl schon angedeutet, vollkommen deutlich aber erst in $\frac{1}{3200}$. Auf Grund dieser Tatsache wird die Lage des isoelektrischen Punktes des Plasmas von *Elodea* abgeleitet. Er liegt zwischen den H-Ionenkonz. $1,56 \cdot 10^{-4}$ „ und $0,78 \cdot 10^{-4}$ „. (Der von MICHAELIS für das Stroma der Blutkörperchen ermittelte Wert beträgt $1,10^{-5}$ „-H.) Die toten Zellen lassen den Farbstoff nach denselben Regeln aus der Zelle austreten, doch tritt bei diesen auch in neutralen u. alkal. Lsgg. das Tannin aus der Zelle heraus, es erfolgt aber der Austritt des Tannins langsamer als der des Farbstoffes. In $\frac{1}{12800}$ S. ist bereits die Umkehrung der Anionenreihe zu erkennen, daraus wird gefolgert, daß der isoelektrische Punkt des denaturierten Plasmas tiefer liegen muß als der des nativen. Die Reversibilität der Salzeinwirkung hängt von der Dauer der Einwirkung ab. Die einzelnen Anionen bewirken ihr Irreversibelwerden in der Reihenfolge Nitrat > Chlorid > Sulfat > Citrat > Tartrat.

Die in die Zelle eindringende Neutralrotmenge wird bei Vergleich des Carbonats, Acetats u. Chlorhydrats dieses Farbstoffes charakteristisch durch OH-Ionen geändert. Saure Farbstoffe dringen in der Regel nicht in die lebende Zelle ein, ist dies aber der Fall, so wird der Durchtritt des Farbstoffanions durch S. gefördert, durch Alkali gehemmt. Amphoterelektrolyte unter den Farbstoffen werden

sowohl durch Alkali wie durch S. beim Eintritte in die Zelle gefördert. Die Farbstoffaufnahme in die Zelle wird im allgemeinen durch erhöhte Temp. gefördert, doch hängt der Wert der Optimaltemp. von dem Gehalte der Lsg. an OH- und H-Ionen und Salzen ab. Verschiedene Zucker hemmen die Farbstoffeinwirkung bei Erreichung einer bestimmten Konz. Diese Hemmung kann durch Alkalizusatz wieder aufgehoben werden. Ihre Reihenfolge ist Fructose bei 0,8-n., Milchzucker bei 0,6-n., Glucose bei 0,4-n. Asparagin und Harnstoff vermögen den Farbstoffeintritt zu hemmen. Die Aufnahme von Farbstoffen wird durch Ersatz verschiedener Alkohole nicht beeinflußt, solange der speichernde Stoff noch in der Zelle vorhanden ist. Wird der Farbstoff in Fetttropfchen gespeichert, so ändert sich die hemmende Wrkg. der Salze durch Alkoholgegenwart nicht. Kolloide setzen durch Adsorption die Konz. des Farbstoffs in der Außenlösung herab und verzögern dadurch die Farbstoffaufnahme; der Farbstoffaustritt dagegen wird durch sie beschleunigt. (Biochem. Ztschr. 45. 359—411. 12/10. [21/7.] Prag. Pflanzenphysiol. Inst. d. Deutschen Univ.)
RIESSER.

W. Ruhland, *Zur Frage der Rohrzuckerwanderung in der Zuckerrübenpflanze*. STRAKOSCH hat bei der Verteidigung seiner Ansichten (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. 41. 224; C. 1912. I. 2038) gegenüber der Kritik des Vfs. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1912. 1; Jahrb. f. wissenschaftl. Botanik 50. 200; C. 1912. I. 1222) den für die Wanderungsfrage überaus wichtigen Blattstiel nicht berücksichtigt. Das mikrochemische Osazonverf., das STRAKOSCH bei seinen Arbeiten angewandt hat, ist bei Beta völlig unzuverlässig. Der von STROHMER u. BRIEM (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. 35. 23; C. 1906. I. 1455) erwähnte Fall, in dem sich in den abnorm langen Stielen zweier Zuckerrüben 4 u. 6% Rohrzucker bei Abwesenheit reduzierenden Zuckers vorfanden, ist nur so zu erklären, daß diese abnormen Pflanzen neben der Wurzel außerdem noch den Stengel als Speicherorgan benutzten (s. nachfolg. Ref.). (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. 41. 713—14. Halle a. S.)
RÜHLE.

Siegfried Strakosch, *Bemerkung zu vorstehendem Artikel Professor Dr. W. Ruhlands* (s. vorst. Ref.). Vf. hat seinen letzten Darlegungen nichts hinzuzufügen und findet keinen Anlaß, das von ihm verwandte Verf. für weniger verläßlich zu halten als das Verf., das RUHLAND anwandte. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. 41. 715. Wien-Hohenau.)
RÜHLE.

Walter J. Dilling, *Die Photographie der Blutspektren*. Aus der Unters. ist ersichtlich, daß Quarzprismen zur Erforschung der unsichtbaren Absorptionsstreifen des Blutpigments durchaus nicht nötig sind. Flint- und Crownlasprismen entsprechen diesem Zweck recht gut, und sie sind auch von großem Wert für die Entdeckung von schwachen Streifen im sichtbaren Spektrum, die, wenn man sie mit Prismen mit größerer Brechung untersucht, an Dichtigkeit so sehr verlieren, daß sie schlecht zu definieren sind. Über weitere experimentelle Einzelheiten vgl. Original. (Zeitschr. f. biol. Technik u. Methodik 2. 353—65.)
RONA.

Emil Zak, *Studien zur Blutgerinnungslehre*. Am Oxalatplasma wurden verschiedene Eingriffe vorgenommen, welche auf Substanzen lipoider Natur wirken, und nach Zusatz von Kalk der Ablauf der Gerinnung mit der eines normalen Oxalatplasmas verglichen. Eine Verminderung der Plasmalipide führt zur Gerinnungsverzögerung, bezw. Aufhebung der Gerinnung. Phosphatide eines anderen Organs (Hirn) können die gerinnungsbeschleunigende Wrkg. der normalen Plasmalipide bei deren Wegfall übernehmen. Fermentative Spaltung (Einw. von Lipasen,

Steapsin, Pankreatin, Takadiastase) der Plasmalipoide kann zur Ungerinnbarkeit des Plasmas führen. Gewisse Alkaloide — Chinin, Strychnin, Cocain —, die lecithinfällend wirken, sind auch gerinnungshemmend. Andere, die Lecithinsuspension nicht beeinflussen — Morphin, Atropin, Pilocarpin, Tropin, Chloralhydrat —, hemmen die Gerinnung nicht. Aceton, das lipoidfällend wirkt, hemmt die Gerinnung. All diese Tatsachen geben einen deutlichen Hinweis auf die lipoide Natur der bei der Gerinnung des Plasmas notwendigen Substanz, die von MORAWITZ als *Thrombokinase* bezeichnet worden ist. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 70. 27—54. 18/10. Wien. Pharmakol. Inst. d. Univ.)

GUGGENHEIM.

R. von den Velden, *Zur Wirkung lokaler Prozeduren auf das Blut*. Es konnte gezeigt werden, daß kleine lokale Prozeduren — Anwendung von Wärme und Kälte, von Adstringentien (Metallsalzen, Gerbsäure), Cocain, Terpinol — die *Zusammensetzung des Gesamtblutes* vorübergehend derart beeinflussen, daß die Gerinnungsschnelligkeit eine sichtliche Veränderung erfährt, was als die Folge einer Störung des normaliter im strömenden Blute bestehenden Gleichgewichtszustandes der einzelnen Komponenten des Gerinnungsaktes angesehen werden muß. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 70. 55—69. 18/10. Düsseldorf. Med. Klinik.)

GUGGENHEIM.

Johanne Christiansen, *Untersuchungen über freie und gebundene Salzsäure im Mageninhalte*. I. Mitteilung. *Bestimmung freier Salzsäure im Mageninhalte*. Die Verss. bezwecken die Klärung der Frage, ob durch Titrierungsmethoden die Menge der freien Salzsäure, event. auch die H-Ionenkonzentration, im Mageninhalte bestimmbar ist. Zwar sind Best. der H-Ionenkonzentration u. Best. der freien Säure a priori durchaus verschiedene Dinge; da aber im salzsauren Magensaft die überwiegende Mehrheit der H-Ionen durch die freie HCl geliefert wird, so könnte die Titrierung der S. auch ein wenigstens annäherndes Maß der Konzentration der H-Ionen bilden. Von Indicatoren kommen nur einige wenige, die genügend scharfen Umschlag bei der Titration des Magensaftes zeigen, in Betracht: GÜNZBURGS Reagens, BOAs Reagens, Kongopapier, Lackmuspapier, Phenolphthalein; letztere beiden natürlich nur für die Best. der Gesamtsäure. Es wurde besonders festgestellt, daß Kongopapier einen tadellosen Umschlag gibt, der auch im Magensaft bei derselben H-Ionenkonzentration liegt, wie in reinen Citrat- u. Phosphatgemischen. In einer größeren Versuchsreihe wurden dann die mittels dieser Indicatoren in Magensäften nach EWALDS Probeführstück titrierten Zahlen verglichen mit den elektrometrisch bestimmten H-Ionenkonzentrationen. Dabei ergab sich, daß Kongopapier zur Best. der freien HCl völlig unbrauchbar ist, da es bedeutende und völlig inkonstante Fehler verursacht. Dagegen stimmen die mit GÜNZBURGS Reagens erhaltenen Zahlen in engen Grenzen gut mit den für die H-Ionenkonzentration gefundenen Werten überein. Es läßt sich nachweisen, daß diese Rk. dennoch nicht die H-Ionenkonzentration, sondern lediglich die Menge freier S. angibt, u. zwar hängt der positive Ausfall davon ab, ob es sich um eine S. handelt, die, beim Eintrocknen in der bei Einstellung der Rk. üblichen Weise, die Acidität von etwa 1-n. erreicht. Da im speziellen Falle des Magensaftes hierfür nur die freie HCl in Betracht kommt u. da, wie erwähnt, diese in erster Linie die H-Ionenkonzentration im Magensaft bedingt, so kann die Titrierung mit GÜNZBURGS Reagens in sehr exakter Weise die Menge der freien HCl u. annähernd die Konzentration der H-Ionen angeben. (Biochem. Ztschr. 46. 24—49. 23/10. [4/8.] Kopenhagen. Mediz. Univ.-Klinik.)

RIESSER.

Johanne Christiansen, *Untersuchungen über freie und gebundene Salzsäure im Mageninhalte*. II. Mitteilung. *Titrimetrische Untersuchungen über die Pepsinverdauung*.

Eine Reihe von 146 titrimetrischen Magensaftunterss. nach EWALDSchem Probe-frühstück zeigt ein auffallend regelmäßiges Verhältnis zwischen den Zahlen, die bei Verwendung von Kongopapier, GÜNZBURGS Reagens und Phenolphthalein als Indicatoren erhalten werden. Es erweist sich nämlich die Differenz zwischen Kongo- und Günzburgzahl stets als ungefähr ebenso groß, als die zwischen Kongo- und Phenolphthaleinzahl. Daraus ergibt sich die praktisch wichtige Tatsache, daß die Titration mit Kongopapier u. Phenolphthalein durch einfache Rechnung die Günzburgzahl gibt; letztere aber ist, wie in der I. Mitteilung (s. vorstehendes Referat) dargelegt, als Maß der freien HCl u. der H-Ionenkonzentration zu betrachten. Von theoretischer Bedeutung ist die Frage nach der Ursache dieser Differenzgleichheit. Es stellt sich heraus, daß diese Erscheinung nur für pepsinverdaute Proteine im ersten Stadium der Verdauung gültig ist, also eben im Zeitraum der natürlichen Magenverdauung. — Bei länger fortgesetzter peptischer Verdauung nimmt die Günzburgzahl stetig ab, die Phenolphthaleinzahlen dagegen nehmen zu. Die hierdurch charakterisierte Abnahme der freien HCl geht parallel der Abnahme der H-Ionenkonzentration. Die Art der HCl-Bindung während der Verdauung wird aufs deutlichste dadurch geklärt, daß die Zahlen der nach SÖRENSEN ausgeführten Formoltitrierung in genau dem gleichen Maße ansteigen als die Günzburgzahlen sinken. Die verschwindende freie HCl wird also durch die während der Verdauung frei werdenden NH_2 -Gruppen gebunden. Erwähnenswert ist schließlich die Erscheinung, daß die Differenz zwischen Kongo- u. Günzburgzahl fast durchweg mit den Formoltitrierungszahlen übereinstimmt. Das Mehr an NaOH, das zwischen Günzburg- und Kongoumschlag zugesetzt wird, dient also wahrscheinlich der Abspaltung und Neutralisierung der an die NH_2 -Gruppen gebundenen HCl. (Biochem. Ztschr. 46. 50—70. 23/10. [4/8.] Kopenhagen. Mediz. Univ.-Klinik.) RLESSER.

Johanne Christiansen, *Untersuchungen über freie und gebundene Salzsäure im Mageninhalt*. III. Mitteilung. *Titrimetrische Untersuchungen über die Pankreatin-Erepsinverdauung und über Aminosäuren und Polypeptide*. Bei der Pankreas- und Erepsinverdauung zeigt die Titration der mit überschüssiger HCl versetzten Verdauungsprodd. charakteristische, durch die B. freier Aminosäuren bedingte Merkmale. Die Titration mit GÜNZBURGS Reagens wird schwierig und unscharf, eine Folge der starken Hydrolyse der salzsauren Aminosäuren. Die ständig abnehmende Differenz zwischen Lackmus- und Phenolphthaleinzahlen im Gegensatz zu der bei peptischer Verdauung beobachteten Zunahme dieser Differenz entspricht den ganz analogen Unterschieden bei der Titrierung von Aminosäuren einerseits, Peptiden andererseits. Die Zunahme der Rotfärbung mit Phenolphthalein deutet auf eine Abnahme der H-Ionenkonzentration hin. — Im Anschluß hieran werden einige vergleichende Titrations verschiedener Aminosäuren und künstlicher Peptide in salzsaurer Lösung ausgeführt und mit den Ergebnissen der Formoltitration verglichen. Die Titrationszahlen mit NaOH hängen von der Menge der COOH-Gruppen, die Zahlen der Formoltitrierung von der Menge der NH_2 -Gruppen ab. Die Differenz: Kongozahl minus Günzburgzahl wird nur dann der Formoltitrierungszahl annähernd gleich, wenn die Zahl der NH_2 -Gruppen mit derjenigen der COOH-Gruppen übereinstimmt. Da ersteres in peptischen Verdauungsprodd. regelmäßig zutrifft, so ist in den natürlichen Proteinen u. ihren peptischen Abbau-prodd. die Zahl der NH_2 -Gruppen derjenigen der COOH-Gruppen gleichzusetzen. — Die Hydrolyse der Hydrochloride von Aminosäuren und Peptiden in wss. Lsg. läßt sich mit GÜNZBURGS Reagens, trotz schwierig festzustellenden Umschlags, annähernd titrimetrisch bestimmen; aus den Verss. geht die erheblich geringere Hydrolyse der salzsauren Peptide hervor. Sie nähern sich in dieser Hinsicht den peptischen Verdauungsprodd., deren titrimetrisches Verhalten ebenfalls für eine

sehr geringe Hydrolyse in salzsaurer Lsg. spricht. (Biochem. Ztschr. 46. 71—81. 23/10. [4/8.] Kopenhagen. Mediz. Univ.-Klinik.)
RIESSER.

P. Neukirch und P. Rona, *Beiträge zur Physiologie des isolierten Säugetierherzens*. Das isolierte Kaninchenherz ist ebenso wie der Kaninchen Darm imstande, Glucose, Galactose u. Mannose zu zerstören. Disaccharide sowie Lävulose werden nicht angegriffen. Das isolierte Kaninchenherz schlägt beim Durchströmen mit TYRODEScher Lsg. besser als bei Anwendung der anderen bekannten Nährlsgg. — Zusatz von Glucose, Mannose u. Galactose übt einen mächtig anfachenden Einfluß auf die Tätigkeit des in der TYRODESchen Lsg. schlagenden Kaninchenherzens aus. Lävulose u. Disaccharide in derselben Konzentration der Nährlsg. zugefügt, sind, soweit sich dies nach den bisherigen Verss. sagen läßt, wirkungslos. Die anfachende Wrkg. ist in der TYRODESchen Lsg. besser als in der LOCKESchen zu beobachten. Brenztraubensaures Natrium übt ebenfalls eine stark anregende Wrkg. auf die Bewegung des isolierten Kaninchenherzens aus. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 148. 285—94. 31/10. Berlin. Biochem. Lab. des Krankenhauses am Urban.) RONA.

Max Knebel, *Ist das Sarkosporidiotoxin ein Gift der Protozoen oder ein Bakteriengift?* TEICHMANN und BRAUN (Arch. f. Protistenkunde 22) hatten genauere Unterss. über das eigenartige Gift der Sarkosporidien mitgeteilt und dabei festgestellt, daß es ein echtes Toxin im Sinne der Immunitätslehre ist, das sowohl thermolabil, wie auch antigen ist; es ist in kleinsten Dosen nur für Kaninchen toxisch. Gegen diese Arbeit hat HUNTEMÜLLER (Ztschr. f. Chemotherap. II. 1. 277) bemerkt, daß es sich dabei vielleicht um Bakterientoxine handle, da sich in den größeren Sarkosporidienzysten stets eine große Menge verschiedenartiger Bakterien vorfinden. Vf. widerlegt diese Ansicht und kommt zu dem Schlusse, daß das Sarkosporidiotoxin das erste echte Protozoentoxin vorstelle. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 66. 523—24. 29/10. Frankfurt a. M. Städt. Hyg. Inst.)
PROSKAUER.

A. Bach und V. Maryanovitch, *Beitrag zum Studium der Erscheinungen der Spezifität in der Phenolasewirkung*. Die Hauptergebnisse der Arbeit sind die folgenden: Die Salze wirken verschieden auf die Phenolase. So verlangsamt CaCl_2 die Oxydation von Guajacol u. Pyrogallol, es beschleunigt hingegen diejenige von Hydrochinon, Orcin, α -Naphtol + p-Phenylendiamin. Zinksulfat beschleunigt die Oxydation von Guajacol u. das Reagens von RÖHMANN-SPITZER, und verlangsamt diese in den anderen Fällen. Zwischen der Wrkg. auf die Phenolase und der Hydrolyse der Salze besteht kein direkter Zusammenhang. Die Salze üben bereits für sich, außer der Wrkg. der Phenolase, eine spezifische Wrkg. auf die spontane Oxydation der betreffenden Verbb. aus — Die beobachteten spezifischen Unterschiede sind nicht auf spezifische Fermente zurückzuführen, sondern wahrscheinlich darauf, daß die Salze mit den betreffenden Körpern Verbb. eingehen, deren Eigenschaften, unter anderem ihre Oxydierbarkeit, sich von denen der ursprünglichen Körper unterscheiden. Es gelang nicht, die hypothetischen spezifischen Fermente der Phenolase zu isolieren; Angaben anderer Autoren über spezifische Phenolasewrkgg. konnten auf andere Faktoren zurückgeführt werden. Die „Indophenolase“ ist vollkommen identisch mit der gewöhnlichen Phenolase oder dem System Peroxydase + Peroxyd. — Die Bezeichnung „Polyphenoloxydase“ hat keine Berechtigung, da die gewöhnliche Phenolase die Monophenole ebenso oxydiert wie die Polyphenole. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 33. 483—97. 15/6.)
RONA.

M. Konopacki, *Über mikroskopische Veränderungen, welche während der in Echinideneiern mittels verschiedener chemischer Reagenzien hervorgerufenen Cytolyse*

auftreten. In den bisher unter dem Namen der Cytolyse beschriebenen Erscheinungen muß man zwei Prozesse unterscheiden: eine Cytolyse u. eine Cytoschise. Zur ersteren gehören Veränderungen, wie sie nach Einw. von Chlf., Bzl. und in den Endphasen nach der von Fettsäuren auftreten, zur letzteren solche, die in den Eiern nach Behandlung mit Fettsäuren u. in sehr wenigen Eiern nach Chloroformwrkg. entstehen. Die Entstehung der Eimembran spielt bei der Cytolyse eine ziemlich bedeutende Rolle, wahrscheinlich infolge gesteigerter Wasserdurchlässigkeit durch ihre Substanz. Die Erscheinung der Cytoschise verläuft ganz unabhängig von der B. der Membran. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1912. Reihe B. 527—63. Lemberg. Histol.-embryol. Inst.)
RONA.

R. Liesegang und E. Mayr, Hirnschwellung. Raphael E. Liesegang, I. Die Physik und Chemie der Hirnschwellung. Zusammenfassender Bericht über die Arbeiten, die die Physik und Chemie der Hirnschwellung betreffen. (Ergebnisse der Neurologie u. Psychiatrie 2. 157—84. Sep. v. Vff.)
RONA.

Peter Rona und Paul Neukirch, Experimentelle Beiträge zur Physiologie des Darmes. III. (Vgl. S. 620.) Wie die Verss. zeigen, ist der Träger des den Rhythmus der Bewegungen überlebender Darmstücke regulierenden Einflusses in dem HCO_3 -Ion zu erblicken. Außerdem ist für den rhythmischen Ablauf der Bewegungsvorgänge eine geeignete H-Ionenkonzentration der Nährlsg. (Optimum bei $0,5 \cdot 10^{-7}$) nötig. In Übereinstimmung mit HÉDON und FLEIG konnte auch die Unentbehrlichkeit des Ca-Ions für das Zustandekommen der Bewegung gezeigt werden. — Arabinose, Saccharose, Laktose, Glykokoll, d-l-Alanin, Harnstoff, WITTE-PEPTON, glykolsaures Natrium, schleimsaures Natrium, Glycerin erwiesen sich auch in stärkeren Konzentrationen (bis 1%) als die Bewegung überlebender Därme nicht fördernd. Hingegen wirkte Galactose in höheren Konzentrationen als 1‰ anregend auf die Darmbewegung. Ihre Wrkg. verhält sich zu der des Traubenzuckers etwa wie 1 zu 5 bis 10. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 148. 273—84. 31/10. Berlin. Biochem. Lab. des Krankenhauses am Urban.)
RONA.

F. Zuckmayer, Beitrag zur Aufnahme und Verwertung von Kalk und Phosphorsäure durch den Darm. Die Verss., bezügl. deren Einzelheiten auf das Original verwiesen werden muß, zeigen, daß bei der Aufnahme des Nahrungskalkes wahrscheinlich kolloidale Kalkphosphate eine Rolle spielen. (PFLÜGERS Arch. f. Physiol. 148. 225—56. 21/10. Bonn-Poppelsdorf. Inst. f. Tierphysiol. der landw. Akademie.)
RONA.

A. Tsiwidis, Über die Kreislaufwirkung des Thorium X nach seiner intravenösen Injektion beim Kaninchen. Nach der Injektion von großen Dosen Thorium X (125 000 u. 250 000 Macheeinheiten pro kg) in die Ohrvene des Kaninchens sinkt der Blutdruck in der Carotis vorübergehend, steigt dann wieder an, erhebt sich über die Norm, um später wieder zu ihr zurückzukehren. Die Schlagfolge des Herzens verlangsamt sich, die Pulsamplitude wird größer, und zwar gehen diese beiden Erscheinungen Hand in Hand mit der Blutsteigerung. Weiterhin studierte Vf. den Einfluß der Thorium X-Injektion auf das Elektrokardiogramm. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 148. 264—72. 21/10. Berlin. Exp.-biol. Abt. des pathol. Inst. d. Univ.)
RONA.

J. L. de Heer, Die Dynamik des Säugetierherzens im Kreislauf in der Norm, bei Aortenstenose und nach Strophantin. Durch Berücksichtigung des Einflusses, den Belastung u. Widerstand auf Größe u. Form der Druck- und Volumpulse des Herzens ausüben (vgl. Original), konnte Vf. folgendes über die *Elementarwrkg. von*

g-Strophantin (THOMS) konstatieren: Die Geschwindigkeit, mit der die Spannung der Herzmuskelelemente zunimmt, wird vergrößert. Die auf die Spannungszunahme folgende Verkürzung der Muskelelemente erfolgt ebenfalls schneller. Auch die gefäßverengende Wrkg. des Strophantins ließ sich nachweisen. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 148. 1—110. 30/9. Utrecht. Pharmakolog. Inst. der Reichsuniv.) RONA.

E. von Knaffl-Lenz, *Beitrag zur biologischen Wirkung der Radiumemanation*. (Vgl. VON KNAFFL-LENZ, WIECHOWSKI, Monatshefte f. Chemie 33. 451; C. 1912. I. 1991.) Die *Radiumemanation* ist in organischen Lösungsmitteln unvergleichlich löslicher als in W. Insbesondere zeigt sie eine außerordentliche *Löslichkeit in Öl* und in *Lipoiden*. Sie muß sich also in den lipoidreichen Organen des Körpers, vor allem im Nervensystem, stark anreichern und dort ihre kräftigen Wrkgg. entfalten. Dazu kommt, daß die Radiumemanation instande ist, *Lecithin* zu zersetzen. Während weder Emanation noch Lecithin allein eine Wrkg. auf Kaninchenblutkörperchen ausüben, ruft die Kombination beider Hämolyse, Agglutination und Methämoglobinbildung hervor, die mit steigendem Lecithinzusatz zunimmt; es werden also durch die *Emanation hämolytisch wirkende Spaltungsprodd. aus dem Lecithin gebildet*. Damit steht im Einklang, daß die Hirnganglienzellen von Ratten, die mit Emanation behandelt worden waren, schwere Veränderungen bei der histologischen Unters. zeigten. Radiumemanation übt also anscheinend einen hervorragenden Einfluß auf das *Nervensystem* aus. Längere Einw. von größeren Emanationsmengen hat die Therapie zu vermeiden, da dann Schädigungen des Nervensystems eintreten können. (Ztschr. f. Balneologie 5. Nr. 14. 29/10. 2 Seiten Sep.)

BUGGE.

Otto Porges, *Über den respiratorischen Quotienten bei Säurevergiftung*. Die Erhöhung des respiratorischen Quotienten bis zu 0,9 oder 1,0 nach Leberexstirpation hat Vf. in früheren Arbeiten (Biochem. Ztschr. 27. 131 u. 143) darauf zurückgeführt, daß unter diesen Umständen eine erhöhte, bezw. ausschließliche Verbrennung von Kohlenhydraten eintritt. Demgegenüber hat ROLLY (Dtsch. Arch. f. klin. Med. 105. 494; Münch. med. Wchschr. 1912. Nr. 22 u. 23) jene Erscheinung durch eine Vermehrung des Säuregehalts der Gewebe zu erklären gesucht, die durch Wrkg. auf das Atemzentrum eine erhöhte Blutlüftung und CO_2 -Ausfuhr bewirkt. Gegen diese Annahme führt Vf. eine Reihe theoretischer Gründe ins Feld. Experimentell sucht er sie durch den Nachweis zu widerlegen, daß selbst sehr erhebliche Säurevergiftung (durch intravenöse Injektion von NaH_2PO_4) eine nur mäßige Erhöhung des respiratorischen Quotienten hervorruft, die der nach Leberexstirpation beobachteten nicht nahe kommt. (Biochem. Ztschr. 46. 1—6. 23/10. [7/8.] Wien. I. med. Klinik.)

RIESSER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

R. Nasini und C. Porlezza, *Über die Anwesenheit reichlicher Mengen Borsäure im Mineralwasser von Salsomaggiore*. Vff. bringen eine Zusammenstellung der Literatur über das W. von Salsomaggiore und berichten über ihre Unters. mit demselben. Die Borsäure wurde volumetrisch bestimmt. Zunächst wurde das Eisen mit NH_3 gefällt, im Filtrat NH_3 durch Kochen mit NaOH verjagt, neutralisieren mit HCl (Indicator Methylorange), CO_2 durch Auskochen entfernen u. $\text{B}(\text{OH})_3$ unter Zusatz von Glycerin mit $\frac{1}{2}$ -n. NaOH titrieren (Indicator Phenolphthalein). Es wurde so ein Gehalt von über 2,25 g Borsäure im Liter festgestellt. Das in der Saline hergestellte Kochsalz enthielt 3,25 g $\text{B}(\text{OH})_3$ pro kg. Überhaupt enthält das in Italien hergestellte Kochsalz stets mehr oder weniger $\text{B}(\text{OH})_3$, eine Tatsache, die

bei der Feststellung von Konservierungsmitteln in der Nahrungsmittelchemie wohl zu berücksichtigen ist. Nachstehend sei die Zus. der in 1 l W. von Salsomaggiore gelösten Mineralsubstanzen mitgeteilt:

NaCl	LiCl	NH ₄ Cl	CaCl ₂	SrCl ₂	MgCl ₂	FeCl ₂	AlCl ₃	MnCl ₂
153,99003	0,73469	0,58341	15,84798	0,25565	5,59053	0,08786	0,05884	0,00567

MgBr ₂	MgJ ₂	(NH ₄) ₂ O·6B ₂ O ₃	Fe(HCO ₃) ₂	SrSO ₄	SiO ₂	H ₃ BO ₃ (frei)	CO ₂ (frei)
0,30374	0,06632	0,23605	0,04121	0,60334	0,02304	2,22793	0,00887

Vf. empfehlen das W. vor allem zum therapeutischen Gebrauche. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 21. II. 379—83. 13/10. [9/10.] Pisa. Allg. chem. Inst. der Univ.) GRIMME.

E. Bertarelli, *Beitrag zum Studium der desinfizierenden Wirkung des Lysoform. densum, unter besonderer Berücksichtigung seiner Anwendung in der Spitalpraxis.* Das Lysoform. densum unterscheidet sich von dem dünnen Lysoform I des Handels durch einen höheren Gehalt an CH₂O (16,4% statt 8,5%) und durch einige Nebencharaktere, welche durch die Natur der bei der Herst. dieser Seifenlösung benutzten Öle bedingt sind. In solchen Fällen, wo man oft 5%ige Karbollsgg. benutzt, kann das 3- und 10%ige Lysoform vorteilhaft verwendet werden, ebenso zur Reinigung u. Desinfektion der Hände während Epidemien (z. B. Cholera). Das Lysoform ist kein Ersatz für HgCl₂ und Natronlauge. Das Präparat besitzt schließlich auch desodorierende Wrkg. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 66. 538—46. 29/10. Parma. Inst. f. Hyg. d. Kgl. Univ.) PROSK.

J. Rühle, *Nahrungsmittelchemie.* Bericht über den Stand im Jahre 1911. (Ztschr. f. angew. Ch. 25. 2203—8. 25/10. 2244—52. 1/11.) BLOCH.

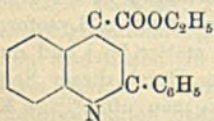
Constantino Gorini, *Über ein neues, fadenziehendes Ferment aus der Milch.* (*Bacillus casei filans.*) Aus Granakäse wurde ein Bacillus isoliert, der die Eigenschaft besitzt, die Milch schleimig u. fadenziehend zu machen. Wachstumsoptimum 42—45°, unter 30° ist die Entw. sehr träge. An den Enden abgerundete Stäbchen 0,8 μ breit, 7—9 μ lang, äußerlich den Diplobacillen ähnlich. Färben sich leicht mit Anilinfarben und nach der GRAMschen Methode. Zeigen Innengranulation, sind unbeweglich, fakultativ anaerob und bilden keine Sporen. Lassen sich leicht auf 2%ig. Milchzuckeragar bei 40—42° in Reinkultur züchten, bilden dann gelbliche, 2—3 mm große, rundliche Scheiben. In Milch von 42—45° übergeimpft, beginnt nach 6—7 Stdn. die fädige Schleimbildung, nach 9—10 Stdn. tritt Koagulation ein unter Säurebildung von 18—22° SOXLETH (18—22 cem 1/4-n. NaOH auf 50 cem Milch). Mit Beginn der Koagulation geht die fädige Schleimbildung allmählich ganz zurück. Gasentw. ist nicht zu bemerken. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 21. II. 472—74. 13/10. [19/9.] Mailand. Bakteriolog. Lab. der landwirtschaftl. Hochschule.) GRIMME.

Richard Trommsdorff, *Über den gegenwärtigen Stand der Mastitisfrage in ihrer Beziehung zur Milchhygiene.* Alle Milchen aus Eutern mit akut entzündlichen Prozessen sind vom Milchverkehr fernzuhalten; das gleiche gilt von Milch aus tuberkulösen Eutern. Bei Streptokokkenmastitis darf man wegen ihrer enormen Verbreitung und der damit verbundenen wirtschaftlichen Bedeutung der Mastitisfrage zurzeit damit zufrieden sein, wenn die Milch merklich erkrankter Viertel aus dem Verkehr ausgeschaltet wird. Immerhin muß auch hier an der Forderung festgehalten werden, daß die Milch nur als absolut einwandfrei zu betrachten ist, wenn

sie aus vollständig gesunden Vierteln gesunder Tiere ermolken ist. Zur schnelleren u. sicheren Auffindung von mit Streptokokkenmastitis belasteten Tieren empfiehlt sich am meisten die Leukozytenprobe mit nachfolgender mkr. Untersuchung nach ERNST (Monatsh. f. prakt. Tierheilk. 36. 5). (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 66. 505—15. 29/10. [27/7.*] München. Congr. d. Royal Inst. of publ. Health London in Berlin.) PROSKAUER.

Pharmazeutische Chemie.

Ferdinand Flury, *Pharmakologie und ihre Methoden*. Zusammenfassender Bericht über die Entwicklung in den letzten 25 Jahren. (Ztschr. f. angew. Ch. 25. 2241—44. 1/11. [6/6.] Vortrag in Freiburg i. Br.) BLOCH.



Phenylcinchoninsäureäthylester, gelbliches, geruch- und geschmackloses Pulver von nebenstehender Konstitution, F. 59°, swl. in W., ll. in den organischen Lösungsmitteln, hat sich als brauchbares Mittel zur Eliminierung uratischer Ablagerungen bewährt. (Apoth.-Ztg. 27. 818—19. 16/10.) DÜSTERBEHN.

Ninhydrin. Unter diesem Namen bringen die Höchster Farbwerke das *Triketohydrindendehydrat* als Reagens auf Eiweiß, Peptone, Polypeptide, Aminosäuren u. als Diagnostikum auf Schutzfermente und Schwangerschaft (nach ABDERHALDEN) in den Handel. (Apoth.-Ztg. 27. 827. 19/10.) DÜSTERBEHN.

P. Malaquin, *Notiz über den Sirup aus bitteren Orangeschalen*. Vf. fand in drei verschiedenen Proben dieses Sirups 0,541, 0,369 und 0,413 g freies NH₃ pro kg. Das NH₃ war den Sirupen zur Verbesserung der Farbe zugesetzt worden. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 6. 349—51. 16/10.) DÜSTERBEHN.

W. Grüning, *Über Eisenalbuminate*. Zusammenstellung der wichtigsten Arbeiten über physiologische Wrkg. der Eisenpräparate, vor allem der Eiseneiweißverb. u. Angaben über ihre beste Herst. (Pharm. Zentralhalle 53. 1231—35. 31/10. 1264 bis 1268. 7/11. [Februar.] Riga.) GRIMME.

F. König, *Cornutinbestimmung im Mutterkorn*. Vf. teilt die Gehalte an Cornutin in 10 Proben deutschen Mutterkorns nach der Methode von KELLER-FROMME (Bericht von CAESAR u. LORETZ) mit. Der Gehalt schwankt sehr, von 0,032—0,14%. Die unter 10—20 mm große Ware enthielt mehr Cornutin wie die größeren Proben. Die von CAESAR und LORETZ aufgestellte Forderung, daß Mutterkorn von unter 0,2% Cornutin pharmazeutisch keine Verwendung finden soll, kann für deutsche Ware nicht innegehalten werden. Vf. fordert für eine Neuausgabe des D.A.B. die Aufnahme der Cornutinbest. im Mutterkorn. Weitere Unterss. zeigten, daß bei sachgemäßer Aufbewahrung der Cornutingehalt nur unwesentlich zurückgeht. (Apoth.-Ztg. 27. 879. 6/11. Aschendorf a. d. Ems.) GRIMME.

Mineralogische und geologische Chemie.

A. Lacroix, *Vorläufige Mitteilung über einige als Edelsteine verwendbare Mineralien aus Madagaskar*. Im südlichen Teile von Madagaskar tritt bei Itrongahy

ein Pegmatit auf, der dadurch äußerst interessant ist, daß alle seine Mineralien (Quarz, Orthoklas, Diopsid u. Apatit) außerordentlich rein u. durchsichtig sind, so daß sie als Schmucksteine gebraucht werden könnten. Von einer zweiten Fundstelle stammt ein seegrüner, völlig durchsichtiger u. klarer *Kornerupin*, der einen Edelstein von sehr lebhaftem Glanz liefert, bei D. 3,27 die Zus. 1. hat, welche auf die von der seither angenommenen abweichende Formel $6(\text{Mg}, \text{Na}_2, \text{K}_2, \text{H}_2)\text{O} \cdot 4(\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ führt. — Seltener sind tiefblaue, stark pleochroitische *Sapphirine*, deren Analyse (2) die Formel $4,5(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ergibt. — Zu diesen Mineralien gesellen sich noch braune, schwarze und olivengrüne Zirkone, sowie schwarzer *Tschewkinit*, welcher im Gegensatz zu seinen sonstigen Vorkommnissen wasserfrei ist. Er ist doppelbrechend, zweiachsig und pleochroitisch mit braunen Tönen. Da die Analysen (vgl. 3. von Itrongahy und 4. westlich von Ambositra) erheblich schwanken, bildet dieser Tschewkinit offenbar eine ganze Reihe von Mineralien.

	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO
1.	31,35	—	41,20	2,27	—	23,80
2.	14,90	—	62,55	—	1,78	21,20
3.	18,60	19,30	3,35	1,91	8,20	0,60
4.	22,60	16,10	7,00	2,08	4,40	1,10

	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	H ₂ O	ThO ₂	Ce ₂ O ₃	(La, Di) ₂ O ₃
1.	—	0,24	0,60	0,64	—	—	—
3.	3,30	—	—	—	0,83	22,67	21,83
4.	7,20	—	—	—	0,57	33,13	5,51.

(C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 672—77. [14/10.*])

ETZOLD.

N. Parravano, *Beitrag zur chemischen Kenntnis der Pyroxene der Provinz Rom*. Vf. berichtet über die Nomenklatur der Pyroxene u. bringt eine Zusammenstellung chemischer Analysen aus der Literatur. Vf. hat ebenfalls 2 Pyroxene analysiert, einen grünen Augit (I.) aus der Umgegend von Castelnuovo di Porto (Region der sabatinischen Vulkane) und einen Krystall einer schwarzen Varietät (II.) aus den Albanerbergen. Nachstehend die erhaltenen Resultate.

	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	CaO	MgO	Na ₂ O	W. über 110°	W. unter 110°
I.	53,81	0,44	10,82	2,13	1,27	—	22,46	7,54	0,86	0,34	0,07
II.	44,53	0,69	10,29	2,95	9,14	0,04	25,22	5,78	—	0,02	—

Unter Heranziehung der Analysen aus der Literatur kommt Vf. zu dem Schluß, daß den Pyroxenen keine konstante chemische Zus. zuzuschreiben ist, daß sie vielmehr eine feste Lsg. verschiedener Silicate bilden. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 21. II. 469—71. 13/10. [1/10.] Rom. Chem. Inst. d. Univ.) GRIMME.

M. Kišpatic, *Disthen-, Sillimanit- und Staurolith-führende Schiefer aus dem Kandijagebirge in Kroatien*. Von chemischem Interesse ist nur TUCANS Analyse des *Stauroliths* (s. unten 1.). Wahrscheinlich ist das Fe₂O₃ auf Umwandlungen während der Arbeit zurückzuführen und alles Eisen als FeO aufzufassen. Unter dieser Annahme ergeben sich die Zahlen unter 2.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	CaO	MgO	Summe
1.	28,25	52,39	6,60	9,09	1,42	1,84	1,43	101,02
2.	28,25	52,39	—	15,04	1,42	1,84	1,43	100,37.

(Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1912. 578—86. 1/10. Agram.)

ETZOLD.

M. Goldschlag, *Petrographisch-chemische Untersuchung einiger jungvulkanischer Gesteine aus der Umgebung des Victoriasees, besonders längs der Uganda-Eisenbahn*. Vf. beschreibt unter Befügung von Analysen Pantellerit, trachytoiden Phonolith, Nephelintephrit, Nephelinit, ein Übergangsgestein zu Nephelinbasalt, sowie phonolithische und Palagonittuffe. Er kommt zu dem Resultat, daß die Gesteine zur atlantischen Sippe gehören. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1912. 586—91. 1/10. Jena.) ETZOLD.

A. Gockel, *Untersuchungen über die durchdringende Strahlung in der Atmosphäre* (vgl. S. 1691). Vf. hat einige Änderungen an seinem App. angebracht; z. B. hat er die Zn-Wände verstärkt, um β -Strahlen auszuschließen. 75 cm W. schneiden bereits $\frac{1}{2}$ der Strahlung des Erdbodens ab. In einer Höhle, in welcher die eventuelle atmosphärische Strahlung durch mehrere Meter Eis abgeschnitten wurde, trat doch eine höhere Zerstreung auf als über dem See, woraus Vf. schließt, daß die atmosphärische Strahlung zu vernachlässigen ist. Auf der Oberfläche eines Gletschers erwartete er daher geringere Zerstreung als auf dem See. Aber das Gegenteil war der Fall. Dies schiebt er auf den stark radioaktiven Gneiß der Moräne. In der Tat war die Zerstreung in einem zum Teil aus Moränenschutt erbauten Hotel in der Nähe größer als in einem n. Zimmer in Freiburg. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 34. 311—14. Oktober. Freiburg i. d. Schweiz.) BYK.

Analytische Chemie.

M. Huybrechts, *Übersicht über die im Jahre 1911 erschienenen Arbeiten auf dem Gebiete der anorganischen analytischen Chemie*. Forts. von Bull. Soc. Chim. Belgique 25. 328; C. 1911. II. 1059. (Bull. Soc. Chim. Belgique 26. 435—63. Oktbr. Lüttich.) HENLE.

Ferd. Vict. Kallab, *Bemerkungen zu der Abhandlung von Karl Mayer: Das Gesetz der Farbenkontraste*. Das von MAYER (S. 1235) vermeintlich neu aufgefundene Prinzip hat Vf. schon vorher in universalerer Form bei seinem Farbenanalysator benutzt. (Färber-Ztg. 23. 442—44. 15/10. [3/9.] Offenbach a. M.) HÖHN.

Karl Mayer, *Das Gesetz der Farbenkontraste*. (Vgl. vorstehendes Ref.) Vf. hält seine Prioritätsansprüche bezüglich der Formulierung des Gesetzes aufrecht. (Färber-Ztg. 23. 455—56. 1/11. [23/10.] Wien.) HÖHN.

J. Klimont, *Untersuchung über das Bromadditionsvermögen organischer Verbindungen auf maßanalytischem Wege*. (Vgl. KLIMONT und NEUMANN, Pharm. Post 44. 587; C. 1911. II. 953.) Der experimentelle Teil wurde von W. NEUMANN und E. SCHWENK bearbeitet. Die Methode ist bereits l. c. skizziert worden. Benutzt wurden folgende Lsgg. 1. Je 24 g KBr und 1,67 g KBrO₃ gel. in 21 W. 2. Verd. H₂SO₄ 1:1. 3. $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfatlsg. 4. 10%ig. KJ-Lsg. Man bringt 0,15—0,2 g, bei trocknenden Ölen 0,05, bei nicht trocknenden Ölen 0,08—0,09 g der zu untersuchenden Substanz in ein Stöpselglas, gibt 20 ccm Chlf., 50 ccm der obigen Bromlsg. und 20 ccm der obigen H₂SO₄ hinzu, verschließt die Flasche, schüttelt vorsichtig um, läßt 15 Minuten stehen, läßt 15 ccm der KJ-Lsg. zufließen und titriert das freigemachte Jod zurück.

Bezüglich der aliphatischen Verbb. hat sich ergeben, daß dort, wo eine Doppelbindung von nur einer Alkohol- oder Säuregruppe begleitet ist, eine Anlagerung von Brom stattfindet, welche der berechneten Menge entspricht. Dies ist bei den einfach ungesättigten Alkoholen und Fettsäuren der Fall. Dagegen steht

bei denjenigen Verbb., welche z. B. 2 Carboxylgruppen besitzen, die berechnete Menge Brom in keiner Übereinstimmung mit der gefundenen. — In der hydroaromatischen Reihe ist zu unterscheiden zwischen olefinischen Terpenen, cyclischen Terpenen mit Brückenbindung u. cyclischen Terpenen ohne Brückenbindung. Obgleich bei den Terpenen mit offener Kette eine quantitative Bromaddition von vornherein nicht zu erwarten ist, wurden dennoch in manchen Fällen Zahlen erhalten, welche den berechneten entsprechen. Die cyclischen Terpene mit Doppelbindungen, welche keine Brückenbindung enthalten, addieren das Brom glatt in der berechneten Menge. Bei den Terpenen mit Brückenbindung wurde dagegen festgestellt, daß die p-Brückenbindung intakt bleibt, während sich die m-Brückenbindung so verhält, als ob sie eine einfache Doppelbindung wäre. Das beste Beispiel hierfür ist das Pinen. — Bei den Benzolderivaten liegen die Verhältnisse wiederum anders. So addiert Phenol 6 Atome Brom u. spaltet 3 Mol. HBr wieder ab. Ähnlich verhalten sich die Phenoläther und die mehrwertigen Phenole, doch lassen sich hier molekulare Mengen von aufgenommenem Brom nicht feststellen. Reine Benzolderivate mit Doppelbindungen in der Seitenkette lagern dagegen glatt die berechnete Menge Brom an.

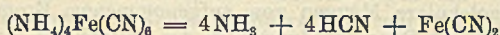
Es wäre irrig, anzunehmen, daß mit einem Bromverbrauch, welcher molekularen Mengen entspricht, auch eine B. von eindeutigen chemischen Verbb. einhergeht. Vf. faßt das Resultat aller dieser Unterss. dahin zusammen, daß die in Ggw. von W. bestimmte Bromzahl unter allen Umständen ein Maß für die ungesättigten Valenzen vorstellt. Dort, wo sie mit der theoretischen Zahl nicht übereinstimmt, hat man eben nicht mit der Gesamtzahl freier, reaktionsfähiger Valenzen zu rechnen. (Arch. der Pharm. 250. 561—89. 19/10.) DÜSTERBEHN.

W. Oechsner de Coninck, *Ein einfaches Verfahren zur Identifikation des Acroleins*. Man leitet die Acroleindämpfe in W. ein, läßt einen O-Strom hindurchgehen, behandelt mit Ag_2O , konzentriert, läßt das gebildete acrylsäure Ag auskristallisieren u. analysiert es. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1912. 524. 15/10. [3/8*.] Montpellier.) HENLE.

Ach. Grégoire und E. Carpiaux, *Die Bestimmung der Oxalsäure in pflanzlichen Produkten*. Zur Best. der Oxalsäure in Sesamölkuchen und anderen Prodd., die neben Oxalsäure noch Phosphorsäure, Kalk u. Eiweißstoffe enthalten, eignet sich folgendes Verf. Man digeriert 5 g der pulverisierten Substanz auf dem Wasserbade mit 20 ccm 4%ig. HCl, fügt etwas trocknes Na_2SO_4 hinzu und versetzt mit 100 ccm 94%ig. A. Man filtriert, versetzt das Filtrat mit überschüssigem NH_3 , verjagt den A., nimmt mit verd. HCl auf, filtriert, fällt die Oxalsäure mit Ca-Acetat, filtriert, löst den Nd. in HCl wieder auf, dampft nahezu zur Trockne, fügt einige Tropfen 25%ig. H_2SO_4 u. trocknes Na_2SO_4 hinzu, extrahiert die resultierende trockne M. 5 bis 6 mal mit Ä., versetzt die äth. Lsg. mit NH_3 , dampft ein, nimmt den Rückstand mit H_2O auf, fällt die Oxalsäure mit Ca-Acetat, filtriert den Nd. ab, trocknet, glüht und wägt als CaO. (Bull. Soc. Chim. Belgique 26. 431—34. Oktbr. Gembloux.) HENLE.

Franz Weisser, *Die Bestimmung der Cyanverbindungen im Gaswasser*. Unterss. im Zentrallaboratorium der Witkowitz Steinkohlengruben über den Cyangehalt in Gaswässern haben ergeben, daß sämtliche Gaswässer den größten Teil des Cyans in Form von Cyanammonium und Rhodanammonium enthalten, neben verhältnismäßig geringen Mengen von Ferrocyanammonium. Für die qualitative Prüfung auf Cyanammonium empfiehlt der Vf. folgenden Nachw. Das Gaswasser wird mit HCl angesäuert, mit Eisenchloridlg. u. Eisenvitriollsg. versetzt, der Nd. abfiltriert, das Filtrat mit KOH bis zu stark alkal. Rk. aufgeköcht, der Nd. abfiltriert, das Filtrat

mit HCl angesäuert und mit FeCl_3 -Lsg. versetzt. Enthielt das Gaswasser Cyanammonium, so fällt *Berlinerblau* aus. Quantitativ wird Cyanammonium aus der Differenz zwischen dem Gesamtcyan und dem im Ferrocyanammonium gebundenen Cyan bestimmt. Das Gesamtcyan wird folgendermaßen ermittelt: 500 ccm Gaswasser werden zur Umwandlung des Cyanammoniums in Ferrocyanammonium mit 50 ccm KOH (1:1) und 50 ccm 10%ig. Eisenvitriollsg. geschüttelt und erwärmt. Der Eisenhydroxydul-Eisensulfid-Nd. wird abfiltriert, 100 ccm des Filtrats werden mit HCl angesäuert und mit 5 ccm 10%ig. FeCl_3 -Lsg. gefällt. Das ausgeschiedene Berlinerblau wird filtriert, gewaschen und mit verd. KOH zers. Das Eisenhydroxyd wird abfiltriert und das Filtrat, das alles Cyan als Ferrocyanalkali enthält, nach Zusatz von H_2SO_4 zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird schwach geglüht, in H_2SO_4 gel., die Lsg. mit Zn reduziert und mit $\frac{1}{100}$ -n. Permanganatlsg. titriert. Aus Verss. über das Verh. reiner *Ferrocyanammoniumlsgg.* ging hervor, daß die Zers. von Ferrocyanammonium nach der Gleichung:



erfolgt. Das Eisencyanür setzt sich dann weiter zu Ferrocyanisen um: $3\text{Fe}(\text{CN})_2 = \text{Fe}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$. Der Cyangehalt der Ferrocyanlsg. geht danach auf $\frac{1}{3}$ herunter. In Wirklichkeit findet man aber noch weniger. Dies, sowie auch das Auftreten von Eisenhydroxyd macht die Nebenrk. wahrscheinlich: $2\text{Fe}(\text{CN})_2 + 4\text{H}_2\text{O} = 4\text{HCN} + 2\text{Fe}(\text{OH})_2$. Nach diesem Verh. der Ferrocyanammoniumlsgg. ist es erklärlich, daß man in Gaswässern mit geringem $(\text{NH}_4)_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ -Gehalt nach den üblichen Bestimmungsmethoden gar keine Berlinerblaufällung beobachtet und viel zu niedrige Werte dafür erhält. Man gelangt daher zur Ermittlung des Gehalts an *Ferrocyanammonium* im Gaswasser am besten durch Best. des im Gaswasser enthaltenen Eisens zum Ziel, da dieses nur in Form von Ferrocyanammonium neben Ammoniak und H_2S in Lsg. bestehen kann. Man dampft 100—150 ccm Gaswasser zur Trockne ein, glüht den Rückstand vorsichtig, löst ihn mit konz. HCl unter Zusatz von einigen Tropfen HNO_3 u. raucht die Lsg. mit 10 ccm H_2SO_4 (1:1) ab. Der Rückstand wird in 20 ccm H_2SO_4 gel., die Lsg. mit Zn reduziert und mit $\frac{1}{100}$ -n. Permanganatlsg. titriert. Die Best. des *Rhodanammoniums* geschieht am besten nach PFEIFFER (LUNGES chem.-techn. Untersuchungsmethoden, Bd. 2). Nur läßt sich die Methode in dieser ursprünglichen Form nicht anwenden, weil dabei nicht berücksichtigt ist, daß die Intensität der Rotfärbung sowohl von der Menge der in Lsg. vorhandenen freien HCl als auch durch Ammoniumsalze beeinflußt wird. Das Ammoniak des Gaswassers neutralisiert aber einen Teil der zugesetzten Salzsäure unter B. von Chlorammonium, wodurch stets zu niedrige Werte für den Rhodangehalt erhalten werden. Man kann den Fehler aber leicht vermeiden, indem man das freie Ammoniak aus dem Gaswasser vor der Best. austreibt. (Chem.-Ztg. 36. 1285—87. 2/11.)

JUNG.

G. Reddlien, *Eine Farbenreaktion ungesättigter Ketone*. Die intensiv gefärbten Lsgg. von α, β -ungesättigten Ketonen in konz. H_2SO_4 erfahren durch wenig HNO_3 , gleichgültig, welcher Konzentration, einen charakteristischen Farbumschlag (Farbaufhellung). Die hierbei erhaltene Färbung erleidet durch weiteren (tropfenweisen) Zusatz von HNO_3 keine Veränderung, falls eine Erwärmung der Lsg. vermieden wird. Die Erscheinung hat ihre Ursache in einer momentanen Nitrierung der Ketone und in der schwächeren Halochromie der entstandenen Nitroketone gegenüber den nicht substituierten Ketonen. Ungesättigte Ketone geben mit HNO_3 additionelle Verbb. (s. u.), die beim Auflösen in konz. H_2SO_4 glatt in die entsprechenden Nitroketone übergehen. Die große Geschwindigkeit der Nitrierung der Ketone wird demnach durch die Salpetersäure- und Schwefelsäureaddition ver-

mittelt. — *Nitroketone* und verwandte Verbb. zeigen gegen H_2SO_4 geringere Halochromie als die entsprechenden nicht substituierten Verbb. Es lösen sich in konz. H_2SO_4 z. B.: Benzaldehyd schwachgelb, m-Nitrobenzaldehyd farblos; — Fluorenon purpurrot, 2-Nitrofluorenon rötlichgelb, 2,7-Dinitrofluorenon gelb; — Benzalacetone rötlichgelb, p-Nitrobenzalacetone hellgelb; — Anisalacetone rötlichgelb, m-Nitroanisalacetone hellgelb; — Dibenzalacetone rot, *Nitrodibenzalacetone* (F. 185°) gelb.

Die obige Farbenrk. zeigen auch gesättigte Ketone, z. B. Acetophenon und Benzophenon, nur besitzen ihre schwefelsauren Lsgg. meist eine so schwache Färbung, daß der Farbumschlag kaum wahrnehmbar ist. Andere Substanzen, die sich in H_2SO_4 mit intensiver Farbe lösen, wie Benzilsäure, Anthrachinon etc., weisen keine Farbaufhellung auf. Eine solche kann indeß bei sehr oxydablen Verbb. auftreten. Die dann auftretende Farbe ist aber je nach der Konzentration der HNO_3 verschieden und hellt auf Zusatz von HNO_3 noch weiter auf. Bei leicht oxydablen ungesättigten Ketonen finden sich ähnliche Verhältnisse.

Dibenzalacetonnitrat, $C_{17}H_{14}O, HNO_3$. Aus Dibenzalacetone und HNO_3 (D. 1,4) bei 50—55°. Orangefarbene Krystalle, F. 48—49°; gibt beim Aufbewahren oder Schmelzen HNO_3 ab. Wird durch W. oder A. in seine Komponenten gespalten. — *Benzalacetophenonnitrat*, *Chalkonnitrat*, $C_{16}H_{12}O \cdot HNO_3$. Aus dem Keton und HNO_3 (D. 1,4) bei Zimmertemp. Rötlichgelbes Öl. Färbt sich beim Stehen allmählich dunkler. — *Benzalacetonnitrat*, $C_{10}H_{20}O, HNO_3$. Wie das Chalkonnitrat dargestellt. Hellgelbes Öl; färbt sich bald dunkel. — *Cinnamalacetophenonnitrat*, $C_{17}H_{14}O, HNO_3$. Darst. wie beim Dibenzalacetophenonnitrat. Dunkelkirschrotes, sehr zähes Öl, schwer zersetzlich. — Zur Prüfung der Ketonrk. werden 5 ccm einer $\frac{1}{300}$ und $\frac{1}{1000}$ -n. Ketonlsg. in konz. H_2SO_4 mit einem Tropfen HNO_3 (D. 1,2) versetzt. Es zeigt z. B. das Benzalacetone einen Farbumschlag von Rötlichgelb nach Hellgelb, das Dibenzalacetone von Rot nach Gelb. Weitere Beispiele siehe im Original. (Ber. Dtach. Chem. Ges. 45. 2904—8. 26/10. [16/9.] Leipzig. Phys.-chem. Inst.) SCHMIDT.

H. Witte, *Honiguntersuchungen*. Wie die früheren Abhandlungen des Vfs. hierüber (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 21. 305; C. 1911. I. 1445) verfolgt auch die vorliegende den Zweck, an Hand eines umfangreichen Untersuchungsmaterials und einer kritischen Besprechung der neueren Literatur nachzuweisen, wie weit man heute imstande ist, Fälschungen des Honigs zu erkennen. Der „Entwurf zu Festsetzungen über Honig“ (herausgegeben vom Kaiserlichen Gesundheitsamte, Berlin, JULIUS SPRINGER 1912) wird an den geeigneten Stellen berücksichtigt. Das Ergebnis der Erörterungen ist, daß sich die Unters. auf alle Momente erstrecken muß, die im Gesamtbilde der Analyse einen Verdacht verstärken oder bestätigen, oder, wie die Katalasezahl u. die Parareaktion, einen Einblick in die Natur des Honigs geben. Deshalb legt Vf. aber auch Wert darauf, daß in den „Entwurf zu Festsetzungen über Honig“ auch die Rk. nach LEY, die Albuminatfällungen nach LUND (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 1. 38; C. 1911. I. 1158) u. die Katalase- u. Parareaktion nach AUZINGER (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 19. 353; C. 1910. I. 1809) aufgenommen werden. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 18. 362—73. 15/10. 390—97. 30/10. [18/9.] Merseburg. öffentl. Nahrungsmittelunters.-Amt d. Stadt.) RÜHLE.

Edwin Broun Fred, *Untersuchungen über die quantitative Reduktion von Methylenblau durch die Milchkulturen und die Verwendung dieses Farbstoffes zur Bestimmung der Milchbeschaffenheit*. Das Methylenblau ist das beste Mittel zur Messung der Reduktion durch Mikroorganismen. Die Milchflora besitzt besonders ein starkes Reduktionsvermögen; unter 22 Arten von Mikroorganismen, die vorzugsweise in der Milch vorkommen, gehörten 21 zu den Methylenblau reduzierenden.

Der Farbstoff wird in Milch schneller, als in Bouillon reduziert. Temp. und Reduktion laufen bis zu 37° C umgekehrt proportional; ein Anwachsen der ersteren hat eine Abnahme in der Zeit der Reduktion zur Folge. Die Reduktion in der Kultur, die in einem neuen Medium angelegt ist, vollzieht sich direkt proportional dem Wachstum der Bakterien und hört mit der Erschöpfung des Mediums auf. Die quantit. Reduktion des Methylenblaus ist eine verschiedene und abhängig von der Bakterienspezies; jede Art hat ihren bestimmten Reduktionskoeffizienten. Die Vermehrungs- und Reduktionskurven für alle Spezies haben im allgemeinen die gleiche Form, woraus man schließen muß, daß Reduktion und Bakterienwachstum parallel verlaufen.

Die *Peroxydase* ist in der Milch bereits anwesend, wenn diese ausgeschieden wird u. wird nicht in beachtenswerter Menge durch die Entw. von Bakterien gebildet; *Katalase* ist das Prod. der Bakterientw. in der Milch. Die Reduktion des SCHARDINGERSchen Reagens wird durch die Aldehydkatalase bewirkt (SMIDT, Hygien. Rdsch. 14. 1138; Arch. f. Hyg. 58. 313; C. 1905. I. 278). *Reduktasen* werden während des Wachstums der Mikroorganismen produziert. Die Reduktion des formalinfreien Methylenblaus ist ein verwickelter Vorgang; es nehmen wahrscheinlich intracelluläre und extracelluläre Prodd. daran teil.

Der Reduktionstest als Maßstab für den Bakteriengehalt der Milch besitzt eine große Variation; er bietet eine feine u. leichte Methode annähernd die Bakterienzahl in der Milch festzustellen. Reduziert z. B. Milch Methylenblau innerhalb $\frac{1}{4}$ Std., so kann man daraus die Bakterienzahl auf 15—50 Millionen im ccm schätzen. Eine Probe, die 7 und noch mehr Stunden zur Reduktion erfordert, enthält weniger als 1 Million Keime. Als bakterienarm hat die Milch zu gelten, die 3 und 10 Stunden zur Entfärbung braucht, bei mehr als 3 Stdn. bis zu 7 Stdn. ist die Milch noch als brauchbar, bei 7 u. mehr Stunden als gut zu bezeichnen. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 35. 391—428. 30/10. Blacksburg, Va. Virginia. Agric. Vers.-Stat.)
PROSKAUER.

Adolf Jolles, *Über den Nachweis der Pentosen in diabetischen Harnen*. Bei Harnen mit bis zu 5% Dextrosegehalt werden 100 ccm mit 4 g Phenylhydrazin-HCl u. 8 g Natriumacetat 1 Std. im sd. Wasserbad erwärmt, nach dem Abkühlen wird filtriert, der Nd. mit 15 ccm h. W. versetzt, 5 Minuten in ein sd. Wasserbad gesetzt, rasch filtriert und unter Zusatz von 6 ccm HCl (D. 1,19) ca. 6 ccm überdestilliert. 3 ccm des Destillates geben, mit 5 ccm des BIALSchen Reagens kurze Zeit gekocht, bei Ggw. von nur 0,05% Pentosen sehr deutliche Grünfärbung. (Zentralbl. f. innere Med. 1912. Nr. 28. 1—4. Sep. v. Vf. Wien. Chem.-mikr. Lab. von M. u. A. JOLLES.)
RONA.

T. Skawinski, *Über Trennung und Nachweis von Chrysoidingemischen (Lederbraungemischen)*. Die Lederbraune (Gemische von Chrysoidin, Phosphin, Fuchsin, Auramin etc.) werden meist durch Capillaranalyse mittels Filtrierpapier geprüft. Eine Abscheidung des *Chrysoidins* ist auf Grund des Umstandes möglich, daß das salzsaure Diaminoazobenzol in Bzl. II. ist, während die Salze der anderen Farbbasen darin völlig unl. sind. (Färber-Ztg. 23. 442. 15/10. Moskau.)
HÖHN.

Hugo Leitholf, *Über Sauerstoffbäder*. Vf. macht auf einige Mängel der gleichlautenden Arbeit STEPHANS (S. 1316) aufmerksam. Es fehlen Angaben über die Entwicklungsdauer, welche sehr wichtig ist, da wohl nie Bäder von mehr als 20 Min. Dauer verordnet werden. Ferner hätte konstatiert werden müssen, wieviel % vom Gesamt-O sich nach 2, 5, 10, 15 und 20 Min. entwickelt haben. Weiter ist von Wichtigkeit die Temp. der Entw. Empfohlen wird 34—36°. Sodann werden die

einzelnen Katalysatoren besprochen. Hämatogen und Mangansalze sind nicht zu empfehlen, da sie das Bad färben. Der von STEPHAN empfohlene Ansatz mit H_2O_2 hat große Mängel, da er mit Hämatogen so rapide O entwickelt, daß nach 2 Min. nur noch 32% der Gesamtmenge vorhanden sind, bei Anwendung von Manganborat ist dagegen die Entw. so träge, daß nach 20 Min. noch 48% unausgenutzt sind. (Apoth.-Ztg. 27. 878—79. 6/11.) GRIMME.

Technische Chemie.

Cam. Gillet, *Einfluß von Chlornatrium auf die Zusammensetzung kalkhaltiger Wässer*. Die Löslichkeit des Calciumcarbonats in H_2O beruht auf der umkehrbaren Rk.: $2\text{CaCO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CaH}_2(\text{CO}_3)_2$. In CO_2 -haltigem H_2O ist CaCO_3 leichter l. als in reinem H_2O , weil das gebildete $\text{Ca}(\text{OH})_2$ durch CO_2 ausgefällt wird. Ein weiterer Faktor, welcher die Löslichkeit des CaCO_3 in H_2O beeinflußt, ist NaCl. In NaCl-Lsg. ist CaCO_3 weniger l. als in reinem H_2O . (Bull. Soc. Chim. Belgique 26. 463—65. Oktbr.) HENLE.

Reinhold Rieke, *Keramische Chemie I*. Bericht über neuere Fortschritte; rote ungebrannte Massen, keramische Pyrochemie, feuerfeste Prodd.; Glasuren, Untersuchungsmethoden u. Hilfsapp. (Fortschr. der Chemie, Physik u. phys. Chemie 6. 141—56. 1/10. 185—200. 1/11.) BLOCH.

O. Ohmann, *Über einige Eigentümlichkeiten der Metallwolle*. In der Metallwolle liegt ein Material vor, das für manche Rkk. vielleicht geeigneter ist als andere Zerkleinerungsformen der Metalle. *Stahlwolle* ist ein Gewirr feinsten, ineinander verschlungener, elastischer Metallfäden; ein Bausch davon füllt einen gegebenen Raum gleichmäßig federnd aus, ohne Gase am Durchzug zu verhindern. 100 g nehmen bei nicht allzu starker Zusammenpressung einen Raum von mehr als 1 cdm ein. Vf. wies bereits hin auf die Verwendung der Stahlwolle zur Verhinderung des Zurückschlagens explosiver Gasgemische (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 25. 26; C. 1912. I. 1426). Vf. hat auch andere Metalle in Form von Wolle untersucht, die von dem „Metallzerkleinerungswerk von AUG. BÜHNE & Co., Freiburg i. B.“ geliefert wurden. Hinsichtlich der Stabilität machen sich bei den verschiedenen Metallwollen ziemlich starke Unterschiede bemerkbar; auch entsprechen die Eigenschaften der feinen Fäden vielfach nicht dem Verhalten der anders zerkleinerten Metalle. *Zinkwolle* besitzt Fäden von recht erheblicher Festigkeit; Ähnliches gilt von der *Bleiwolle*, die gleichfalls sehr lange Fäden von verhältnismäßig großer Festigkeit bildet. Auf dem Transport kann jedoch, falls keine Vorsichtsmaßregeln angewendet werden, ein Zusammenstauchen erfolgen. Dagegen sind die Fäden sehr feiner *Kupferwolle* leicht brüchig, ebenso die der *Phosphorbronze-* und *Messing-*, sowie der feinsten *Magnesiumwolle*. Durch etwas veränderte Dimensionierung der Cu- und Mg-Fäden, die der Vf. anregte, wurden indes Wollen von befriedigenden Eigenschaften erzielt.

Das Verbrennen von Zinkwolle eignet sich zu einem wirkungsvollen Vorlesungsvers.; das Verbrennungsprod. bildet eine watteartige, zusammenhängende M. — Bleiwolle zeigt beim Verbrennen auffälligerweise Spuren von Verdampfung, bzw. Flammenbildung. — *Aluminiumwolle* gibt nicht das erwartete Aufleuchten; es widersteht durch sein Oxydhäutchen der weiteren Oxydation, sowie auch teilweise dem Abschmelzen; dann und wann springen feine, glänzend-leuchtende Kugeln zur Seite. — *Magnesiumwolle* der feinsten Form verpufft explosionsartig; bei der stabileren Form erfolgt erst ein explosionsartiges Entflammen, dann ein

ruhiges Weiterglühen (Vorlesungsvers., Gewichtszunahme bei der Verbrennung).— Der Hauptwert der Metallwollen dürfte in ihrer Verwendbarkeit für die Zwecke der organischen Chemie zu suchen sein. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**. 2973—76. 26/10. [4/9.])

JOST.

Gustav Friedl, *Ein Beitrag zur Frage der Veränderung der Zuckerrübe während der Aufbewahrung*. Durch Verss., die von verschiedenen ungarischen Zuckerfabriken angestellt wurden, und durch eigene Versuche des Vf. hat sich ergeben, daß der Verlust an Zucker, der beim Einmieten der Rüben eintritt, sehr schwankend ist; es scheint, im Gegensatz zu MAREK (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. **38**. 471. [1888]) und in Übereinstimmung mit PROSKOWETZ (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. **37**. 421. [1887]; C. **88**. 1432) und BRUCKNER, als ob die Höhe der Abnahme ausschließlich von individuellen Veranlagungen abhängt. Weiterhin wurde das Verhalten der N-Substanzen während des Einmietens geprüft. Die Bestst. geschahen nach folgenden Verff.: Zucker mittels w. Digestion nach KRAUSE; Gesamt-N nach KJELDAHL; schädlicher N. nach STUTZER in der Abänderung vom Vf. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zuckerind. und Landw. **40**. 274; C. **1911**. I. 1656); Amid-N nach STUTZER; Trockensubstanz wie üblich; Invertzucker nach URBAN (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen **34**. 287; C. **1910**. I. 1057), weil bei diesem Verf. Ggw. der Saccharose Abscheidung nur von Spuren Cu₂O bedingt. Die Verss. ergaben, daß der Gesamt-N keine Abnahme zu erleiden scheint, also keine N-Verbb. beim Atmungsvorgang verzehrt werden. Trotzdem unterliegen die N-Verbb. Veränderungen, was aus der relativen Zunahme des schädlichen N ersichtlich ist; so kann im Frühjahr aus den Rüben weit mehr Glutamin gewonnen werden als im Herbst; Betain und Tyrosin scheinen unverändert zu bleiben; die Nucleoproteide unterliegen wahrscheinlich am ehesten einer Veränderung, weil bei gelagerten Rüben meist größere Mengen Xanthinbasen nachweisbar sind als bei frischen.

Tatsache ist, daß der Zuckergehalt der Rüben während der Lagerungszeit in den Mieten stark abnimmt. Ein Teil dieser prozentischen scheinbaren Abnahme wird durch starke Wasseraufnahme, also Verdünnung des Saftes, bewirkt. Der absolute oder der wahre Verlust an Zucker wird durch die Atmung der lebenden Rübe hervorgerufen. Die Veratmung der Saccharose geht über den Invertzucker als Zwischenprod. Die B. des Invertzuckers geschieht zwar äußerst langsam, aber doch noch schneller als die Veratmung, so daß sich Invertzucker mit der Zeit in der Rübe ansammelt. Die Stärke der Atmung ist völlig von individuellen Eigenschaften abhängig u. wird innerhalb dieser durch äußere Einflüsse, wie Temp. u. Luftzufuhr beeinflußt. Infolge des Zerfallens der eiweißartigen Verbb. in niedere Spaltprodd. wird das Verhältnis zwischen Zucker und melassebildenden Verbb. ungünstig beeinflußt, der Quotient sinkt. Eine Umwandlung des im Herbst vorhandenen Glutamins in Glutaminsäure, wie dies seinerzeit von SCHEIBLER vom Asparagin behauptet worden ist, tritt nicht ein. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. **41**. 698—712. Magyaróvár. Kgl. ung. Landesvers.-Stat. f. Pflanzenbau.)

RÜHLE.

J. Weisberg, *Die Verdünnungsmethode in der praktischen chemischen Kontrolle der Zuckerfabriken* (vgl. S. 1241). Vf. bespricht seine Arbeitsweise, um einen möglichst genauen Vergleich zwischen den scheinbaren Reinheitsquotienten aller Prodd. der Zuckerfabrikation — vom Diffusionssaft bis zur Melasse — zu erhalten; nach diesem Verf. wird für das Fabriklaboratorium nur eine 5-grädige BALLING-Spindel benutzt, gegenüber mehreren Spindeln nach der üblichen Arbeitsweise, und somit werden die durch Verwendung mehrerer Spindeln bedingten Fehler möglichst vermieden. Zur Umrechnung der gefundenen scheinbaren Reinheiten in die wirklichen dient

die bekannte Koeffiziententabelle des Vfs. (vgl. Original). (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. 41. 751—60. [Juli]. Lambersart-lez-Lille.) RÜHLE.

Aufrecht, *Beitrag zur Kenntnis der gehärteten Öle*. Vf. bespricht das Wesen der Ölhärtung nach den wichtigsten Verff. Als Ausgangsmaterial dienen hauptsächlich die Rohfette, welche ungesättigte Fettsäuren in großer Menge enthalten. Die gehärteten Öle gleichen in etwas dem Palmkernöl, sind sehr hart, körnig und je nach der Darst. weiß oder gelb. An sich ohne auffallenden Geruch, riechen sie beim Schmelzen eigenartig brenzlich. Der Geschmack erinnert an talgiges Fett. Die Prodd. sind in der Kälte ll. in Ä., Chlf., CCl_4 , Petroleum, Bzn. u. CS_2 , wl. in A. und Methylalkohol. D^{16} 0,9252—0,9268, F. 44,5—46,5°. Sie sind leicht verseifbar, die ausgesalzenen Seifen sind sehr hart u. fest. Das geschmolzene Fett nimmt kein W. auf. Nachstehend die Analysenzahlen von 3 Handelsprodd.:

	Farbe	D. ¹⁶	F.	E.	Viscosität (50°)	SZ. berech. auf Öl säure	VZ.	Unverseif- bares	Acetylzahl	Jodzahl	HEINERSCHE Zahl	R.-MEISZL- sche Zahl	W.	Asche
1.	gelblich	0,9252	46,5	43,5	5,4	0,51	162,2	1,92	1,2	3,9	95,8	0,38	0	0,037
2.	weiß	0,9257	46,0	43,5	5,4	0,57	161,0	2,1	1,2	4,2	95,8	0,36	0	0,03
3.	weiß	0,9268	48,0	45,5	5,6	0,83	173,5	2,4	0,95	7,8	96,4	0,52	0	0,05

Name des Fettes: 1. Durotol (gelb), 2. Durotol (weiß), 3. gehärteter Tran.

Die alkal. Asche besteht im wesentlichen aus Alkalicarbonaten und Spuren von Fe_2O_3 . Nickel war darin nicht nachweisbar. Vf. bespricht noch die Verwendungsmöglichkeiten der gehärteten Öle in Pharmazie und Kosmetik. (Pharmaz. Ztg. 57. 876—77. 30/10. Berlin.) GRIMME.

Gustav Friedlaender, *Zur Farbstoffixation ohne Dampf*. Ausgehend von der Fixierung von Leukoverbb. unter der Einw. von h. Alkali bespricht Vf. die möglichen Zusammenhänge zwischen der Konstitution von Farbstoffen und ihrer Fähigkeit, *substantiv* zu färben. (Färber-Ztg. 23. 433—36. 15/10. Kristiania. Nordische Textil-Akt.-Ges.) HÖHN.

H. Wefers Bettink, *Schweflige Säure in den Verbrennungsprodukten des Leuchtgas*. Abgemessene Mengen Leuchtgas wurden verbrannt, die Verbrennungsprodd. in K_2CO_3 -Lsg. aufgefangen, die Lsg. eingedampft, mit verd. H_2SO_4 angesäuert, destilliert, das Destillat mit Bromwasser oxydiert, und die resultierende H_2SO_4 als BaSO_4 gefällt u. gewogen. In den Verbrennungsprodd. aus 1 cbm Leuchtgas wurden auf diese Weise 0,00000206 g SO_2 nachgewiesen. (Pharmaceutisch Weekblad 49. 966—68. 26/10. Utrecht.) HENLE.

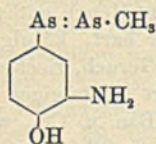
Patente.

Kl. 12q. Nr. 253226 vom 10/10. 1911. [5/11. 1912].

(Zus.-Pat. zu Nr. 251104 vom 16/4. 1911; C. 1912. II. 1414.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung unsymmetrischer Arsenverbindungen*, welche einseitig ein aliphatisches

Radikal enthalten. In dem Verf. des Hauptpatents wird eine aromatische *Arsinsäure*, bezw. ein aromatisches *Arsenoxyd* durch eine aliphatische Arsinsäure oder ein aliphatisches Arsenoxyd ersetzt, wobei jedoch der aromatische Rest mindestens eine salzbildende Atomgruppe, wie z. B. die Oxy- oder Aminogruppe, enthalten muß. Das Gemisch von *3-Amino-4-oxybenzolarsenoxyd* u. *Methylarsenoxyd* (C. 1906.



II. 101), in wss.-methylalkoh. Lsg., gibt mit Natriumhydro-sulfid das *Methanarsenaminophenol* (siehe nebenstehende Formel), gelbes Pulver, l. in verd. Salzsäure und in wss. Natronlauge; die salzsaure Lsg. trübt sich sehr bald, sofort beim Erwärmen, die alkal. ist beständiger. Das gleiche Prod. wird auch aus der Lsg. der Na-Salze von *Methylarsinsäure*, $\text{CH}_3\text{AsO}_3\text{Na} \cdot 6\text{aq.}$, und von *3-Amino-4-oxybenzol-1-arsinsäure*, sowie aus dem Gemisch von *3-Amino-4-oxybenzol-1-arsinsäure* und *Methylarsenoxyd* erhalten.

Kl. 12q. Nr. 253683 vom 5/9. 1909. [11/11. 1912].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Monohalogen-2-aminoanthrachinonen*. Es hat sich gezeigt, daß die *2-Aminoanthrachinonmonosulfosäure*, die zunächst beim Sulfieren von 2-Aminoanthrachinon entsteht, und die wegen ihrer Überführbarkeit in das 1,3-Dibrom-2-aminoanthrachinon eine 3-Sulfosäure sein muß, durch Behandlung mit 1 Mol. Halogen in wohlcharakterisierte 1-Halogen-2-aminoanthrachinon-3-sulfosäuren umgewandelt wird. Diese werden beim Erhitzen mit verd. Mineralsäuren leicht hydrolysiert. Während aus der *1-Chlor-2-aminoanthrachinon-3-sulfosäure* (das Na-Salz bildet orangegelbe Krystalle; Lsg. in konz. Schwefelsäure rötlichgelb) auf diese Weise das *1-Chlor-2-aminoanthrachinon* [gelbe Nadeln (aus A.), F. 228—229°; Lsg. in konz. Schwefelsäure schwach gelb] entsteht, findet bei der *1-Brom-2-aminoanthrachinon-3-sulfosäure* (das Na-Salz krystallisiert in orangefelben Blättchen, in W. zll. mit orangegelber Farbe; die freie Sulfosäure bildet einen krystallinischen, goldgelben Nd., in W. zll. mit gelber Farbe; Lsg. in konz. Schwefelsäure fast farblos) gleichzeitig eine molekulare Umlagerung statt, indem nicht das 1-Brom-2-aminoanthrachinon, sondern das *3-Brom-2-aminoanthrachinon* gebildet wird. Dieses krystallisiert aus Eg. in braunroten, glänzenden Nadeln, F. 305°; das Diazosulfat liefert beim Kochen *2-Bromanthrachinon*, F. 204—205°; die Base gibt beim Bromieren *1,3-Dibrom-2-aminoanthrachinon*.

Kl. 22b. Nr. 253507 vom 20/12. 1908. [11/11. 1912].

(Zus.-Pat. zu Nr. 249225 vom 11/11. 1908; C. 1912. II. 400.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Herstellung schwefelhaltiger Küpenfarbstoffe der Anthrachinonreihe*, darin bestehend, daß man *Anthrachinonylmercaptansalze* mit *Perchloräthylen*, *Pentachlor-*, *Tetrachloräthan* unter Zusatz von säurebindenden Mitteln erhitzt. — Der Farbstoff aus *β-Anthrachinonylmercaptan* und *Perchloräthylen* färbt Wolle aus der alkal. Küpe in gelblichen echten Tönen. Derjenige aus *α-Anthrachinonylmercaptan* färbt gelbbraun, bezw. bei Anwendung von Tetra- oder Pentachloräthan gelb.

Kl. 22e. Nr. 253091 vom 25/6. 1911. [2/11. 1912].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Derivaten des Benzochinons*. Es wurde gefunden, daß die *Dinaphthylaminobenzochinone* und deren Derivate, welche durch Einw. von 1- oder 2-Aminonaphthalin oder deren Derivaten auf Benzochinon, dessen Homologe und Derivate erhältlich sind, beim Erhitzen für sich oder besser in Ggw. hochsiedender Lösungsmittel in kräftig gefärbte Verb. übergehen; diese sind als Ausgangsstoffe für die Herstellung von Farbstoffen, z. B. durch Überführung in Sulfosäuren, ver-

wertbar. — *Di-2-naphthylaminodichlorbenzochinon*, $C_{20}O_2Cl_2(NH \cdot C_{10}H_7)_2$, aus Chloranil und 2-Aminonaphthalin durch Kochen mit A., gibt beim Erhitzen mit Nitrobenzol die Verb. $C_{26}H_{16}N_2O_2Cl$, grünglänzende Nadeln, schm. über 300° , in A. und W. unl.; Lsg. in konz. Schwefelsäure blau, in h. Nitrobenzol und Xylol violett mit orangefarbiger Fluorescenz. — *Di-2-naphthylaminochlorbenzochinon*, aus 2,6-Dichlorbenzochinon und 2-Aminonaphthalin, liefert beim Kochen mit Nitrobenzol die Verb. $C_{26}H_{16}ClN_2O_4$, grünglänzende Nadeln, F. über 300° ; Lsg. in Schwefelsäure blaviolett, in Nitrobenzol und Xylol rot. — Das aus 2-Aminonaphthalin u. Benzochinon dargestellte *Di-2-naphthylaminobenzochinon*, $C_{26}H_{20}O_2(NHC_{10}H_7)_2$ (braugelbes Pulver, unl. in A.), gibt beim Erhitzen mit Nitrobenzol eine Verb., die über 300° schm., Lsg. in konz. Schwefelsäure blau, in h. Nitrobenzol rot.

Kl. 22e. Nr. 253508 vom 4/2. 1912. [11/11. 1912].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Indigo und seinen Derivaten*. Es wurde gefunden, daß man Indigo u. seine Derivate aus alkal. Lsgg. von *Indoxyl* oder *Indoxylcarbonsäure* oder von Derivaten dieser Verbb. in ausgezeichneter Weise erhält, wenn man die genannten Lsgg. mit *Chinonen* u. deren Derivaten oxydiert. Die Ausbeute und Reinheit der Prodd. ist in diesem Falle höher, als wenn man Luft als Oxydationsmittel verwendet, u. außerdem hat man den Vorteil, daß man die Farbstoffe im allgemeinen in fein verteilter, in der Küpe all. Form erhält. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Anwendung von β -*Oxyanthrachinon* und von *Phenanthrenchinon*.

Kl. 22e. Nr. 253509 vom 4/2. 1912. [11/11. 1912].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Indigo und anderen indigoiden Farbstoffen in fein verteilter Form*. Es hat sich gezeigt, daß man Indigo und andere indigoide Farbstoffe in feinverteilter Form erhält, wenn man die Lsgg. der Leukoverbb. der genannten Farbstoffe mittels oxydierend wirkender organischer Verbb. oxydiert. Beispielsweise sind als geeignete Substanzen die Chinone der Benzol-, Naphthalin-, Anthrachinon-, Phenanthrachinonreihe u. anderer Ringsysteme, sowie die aromatischen Nitroverbb. genannt. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. von Indigo aus *Indigweiß* und β -*Oxyanthrachinon* in alkal. Lsg. u. von *Thioindigo* aus *Thioindigweiß* u. o-Nitrobenzoesäure.

Kl. 22h. Nr. 253437 vom 2/5. 1912. [5/11. 1912].

Christian Knüppel, Berlin-Tempelhof, *Verfahren zur Herstellung eines hartwähnlichen Harzersatzproduktes*, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polymerisationsprodd. des *Cumarons* und *Indens* bei mehr oder weniger hoher Temp. — je nach dem Grade der gewünschten, durch die Behandlung erzielten Eigenschaften — 3–5 Stdn. mit einem kräftigen, fein verteilten Luftstrom behandelt.

Kl. 23e. Nr. 253169 vom 29/4. 1911. [4/11. 1912].

Chemische Fabrik Grünau Landshoff & Meyer, Akt.-Ges., **Emil Franke** und **R. May**, Grünau, Mark, *Verfahren zum Haltbarmachen des in den Perboratmutterlaugen befindlichen Sauerstoffs*. Die in ihrem ursprünglichen Zustande nicht haltbaren Lsgg. werden durch Zusatz einer dem freien Ätznatron entsprechenden Menge Fettsäure, besonders der hochmolekularen Fettsäuren (Stearinsäure, Palmitin- oder Ölsäure), haltbar gemacht. Zweckmäßig werden dem aus den Mutterlaugen und einer Fettsäure bestehenden Gemisch die Emulgierbarkeit fördernde Mittel, wie Ammoniumsalze, guajacolsulfosaure Salze oder Harze, zugefügt.

Kl. 23e. Nr. 253573 vom 27/5. 1911. [12/11. 1912].

Gaston Philippe Guignard, Melun, und **Henri Louis Adolphe Marie Watrigant**, Lille, Frankreich, *Verfahren zur gleichzeitigen Gewinnung des in den Schlempen von Destillieren je nach ihrer Herkunft enthaltenen Glycerins und der Fettstoffe oder des Glycerins und des Betains*. Die Schlempen werden getrocknet und mit einem Gemenge von absolutem A. und Aceton oder absolutem A. und Kohlenstofftetrachlorid oder einem anderen in A. l. Lösungsmittel für die Fettstoffe gewaschen.

Kl. 30i. Nr. 253373 vom 16/12. 1911. [6/11. 1912].

Bruno Heine, Berlin, *Verfahren zur Vorbehandlung von zur Ozonisierung bestimmter Luft*, dadurch gekennzeichnet, daß Luft von gewöhnlichem Atmosphärendruck vor Eintritt in den Ozonapp. ausschließlich durch Expansion abgekühlt und von ihrer Feuchtigkeit befreit wird.

Kl. 39b. Nr. 253517 vom 7/8. 1910. [11/11. 1912].

(Zus.-Pat. zu Nr. 252705 vom 6/7. 1910; C. 1912. II. 1710.)

Chemische Fabrik Flörsheim H. Noerdlinger, Flörsheim a. M., *Verfahren zur Herstellung von kautschukähnlichen Produkten*, dadurch gekennzeichnet, daß an Stelle der oxydierten Öle Gemische von oxydierten Ölen und Phenolen verwendet werden, wobei die Menge der Phenole die des oxydierten Öles nicht übersteigen darf.

Kl. 39b. Nr. 253518 vom 7/8. 1910. [11/11. 1912].

(Zus.-Pat. zu Nr. 252705 vom 6/7. 1910; C. 1912. II. 1710.)

Chemische Fabrik Flörsheim H. Noerdlinger, Flörsheim a. M., *Verfahren zur Herstellung elastischer Massen*, dadurch gekennzeichnet, daß an Stelle von Formaldehyd andere Aldehyde oder wie Aldehyd wirkende Kohlenhydrate, wie Stärkemehl, Zucker (Glykose, Lävulose u. a. m.), verwendet und dem Reaktionsgemisch gegebenenfalls feste indifferente Stoffe zugemischt werden.

Kl. 39b. Nr. 253519 vom 7/8. 1910. [12/11. 1912].

(Zus.-Pat. zu Nr. 252705 vom 6/7. 1910; C. 1912. II. 1710.)

Chemische Fabrik Flörsheim H. Noerdlinger, Flörsheim a. M., *Verfahren zur Herstellung von kautschukähnlichen Produkten*. Dem Reaktionsgemisch werden vor der Kondensation pflanzliche oder tierische Eiweißstoffe oder eiweißhaltige Stoffe zugesetzt.

Kl. 40b. Nr. 253520 vom 6/2. 1910. [9/11. 1912].

Aluminium- und Magnesium-Fabrik, Hemelingen b. Bremen, *Verfahren zum Reinigen von Metallen, die mit Magnesium legiert werden sollen*, dadurch gekennzeichnet, daß sie mit reinem Magnesium in etwa gleichen Gewichtsmengen zu einer Vorlegierung verschmolzen werden, welche im geschmolzenem Zustande eine Zeitlang der Ruhe überlassen wird, worauf die oben befindliche reine Schicht von der unreinen Bodenschicht getrennt wird.

Kl. 48b. Nr. 253386 vom 23/1. 1912. [6/11. 1912].

Wilhelm Dreyer, Gotha, *Verfahren und Vorrichtung zum Heißverzinken von Eisenblechtafeln und ähnlichen Gegenständen*, dadurch gekennzeichnet, daß der Salmiak in einem geteilten, aufklappbaren Behälter durch die strahlende Wärme des Zinkbades verflüssigt wird, ohne dabei, auch nicht während der Einführung der Werkstücke, mit dem Zink in Berührung zu kommen, so daß weder die Hitze

des flüssigen Zinks, noch die dem Zinkbade zugesetzten Flußmittel eine schädliche Wrkg. auf den Salmiak ausüben können.

Kl. 57b. Nr. 253334 vom 9/2. 1911. [5/11. 1912].

Kopp & Joseph, Berlin, *Ultraviolett absorbierendes Lichtfilter*, gekennzeichnet durch einen Gehalt an solchen nicht glykosidartigen Cumarinderivaten, welche durch einfache bathochrome Gruppen (Hydroxyl-, Amino-, Carboxylgruppen, Benzolkern usw.) ein- oder mehrfach substituiert sind. Es sind z. B. brauchbar: Umbelliferon, β -Methylumbelliferon, α -Umbelliferoncarbonsäure, β -Umbelliferonessigsäure, Daphnetin, β -Methyl-daphnetin, β -Daphnetinessigsäure, Chrysatropasäure, Äsculetin, β -Methyläsculetin, Dimethylamino- β -methyleumarin, β -Methyl- α -naphthocumarin.

Kl. 89i. Nr. 253219 vom 22/9. 1910. [4/11. 1912].

Wallace Patten Cohoe, Toronto, Canada, *Verfahren zur Herstellung von glucoseartigen Erzeugnissen aus Cellulose und Holzstoff*, z. B. aus Sägespänen u. dgl. durch Erhitzen des Materials zunächst für sich allein und dann mit Mineralsäure unter Druck, dadurch gekennzeichnet, daß das Rohmaterial auf der ersten Stufe zunächst unter Druck und bei höherer Temp. so lange mit Dampf behandelt wird, bis der größte Teil der hierbei entstehenden *Essigsäure* ausgetrieben ist, daß dann die essigsäuren Dämpfe abgeblasen und darauf die Hydrolyse durch Behandeln mit einer flüchtigen Mineralsäure (z. B. Salzsäure) unter Druck vorgenommen wird.

Bibliographie.

- Arndt, K.**, Grundbegriffe der Physikalischen Chemie. 3. Auflage. Berlin 1912. 8. 63 SS. Gebunden. Mark 1,20.
- Chemie in Einzeldarstellungen**, herausgegeben von **J. Schmidt**. Band 2: **Skita, A.**, Über katalytische Reduktionen organischer Verbindungen. Stuttgart 1912. gr. 8. 94 SS. mit 5 Figuren. Mark 3,20.
- Dutoit, P.**, et **Duboux, M.**, Analyse par volumétrie physico-chimique. Lausanne 1912. 8. 189 pg. av. 43 figures. Mark 4.
- Eppler, A.**, Die Schmucksteine und die Schmuckstein-Industrie. Leipzig 1912. 8. IX. und 83 SS. mit 64 Figuren. Leinenband. Mark 1,25.
- Girard, P.**, La Pression osmotique et le mécanisme de l'Osmose. Paris (Publ. Soc. Chimie-phys.) 1912. 8. 18 pag. Mark 1.
- Handbuch**, Neues, der Chemischen Technologie. Zugleich als 3. Folge von **BOLEYS** Handbuch der Chem. Technologie herausgegeben von **C. Engler**. Band III: **Kiby, W.**, Handbuch der Preßhefefabrikation. Braunschweig 1912. gr. 8. XIV u. 669 SS. mit 7 Tafeln u. Figuren. Mark 24.
- Heller, Rud.**, Über elektrostatische Zellkräfte und mikroskopischen Elektrizitätsnachweis. Prag 1912. 8. 138 SS.
- Les Rayons Ultra-violets et leurs applications**. Les lampes à vapeur de mercure. Par l'Institut Scientifique et Industriel. Paris 1912. 8. 62 pg. av. 44 figures. Mark 2,50.
- Margival, F.**, Les Encres. Paris 1912. 8. 162 pg. av. 4 figures. Mark 2.
- Meyer, R. J.**, und **Hauser, O.**, Die Analyse der seltenen Erden und der Erdsäuren. Stuttgart 1912. (Aus der Sammlung „Die chemische Analyse“ von **MARGOSCHES**). gr. 8. 320 SS. mit 14 Figuren. Mark 10.

- Mohr, O.**, Physik und Chemie der Gärungsgewerbe. Teil II: Chemie. Berlin 1912. gr. 8. VIII u. 414 SS. mit 40 Figuren. Leinenband. Mark 15.
Das jetzt vollständige Werk, 2 Teile, 1909—12. 191 u. 422 SS. mit 222 Fig. Leinenbad. Mark 23.
- Nernst.** — Festschrift, W. NERNST zu seinem 25jährigen Doktorjubiläum gewidmet von seinen Schülern. Halle 1912. gr. 8. Mark 21,60.
Enthält 50 Arbeiten aus den Gebieten der Chemie und Elektrochemie.
- Ostwald, W.**, Grundriß der Kolloidchemie. 3. Auflage (unveränderter Abdruck der 2. Aufl.). 1. Hälfte. Leipzig 1912. gr. 8. mit 1 Bildnis (v. GRABAM). Mark 9.
- Panli, W.**, Kolloidchemie der Muskelkontraktion. Über den Zusammenhang von elektrischen, mechanischen Vorgängen im Muskel. Dresden 1912. 8. Mark 1.
- Pechmann, H. v.**, Tafeln zur qualitativen chemischen Analyse zum Gebrauche im chemischen Laboratorium des Staates zu München. 13. Auflage, revidiert von O. Piloty, München 1912. gr. 8. 40 SS. Mark 1,60.
- Potts, H. E.**, Chemistry of the Rubber Industry. London 1912. roy. 8. 162 SS. with figures. cloth. Mark 5,20.
- Poulenc, C.**, Les Nouveautés Chimiques pour 1912. Paris 1912. 8. 338 pg. av. 236 figures. Mark 3,50.
- Rassow, B.**, Geschichte des Vereins Deutscher Chemiker in den ersten 25 Jahren seines Bestehens. Leipzig 1912. gr. 8. VIII und 255 SS. mit 9 Bildnissen. Leinenband. Mark 3.
- Rengade, E., Jolibois, P. et Broniewski, W.**, Conférences sur les Alliages. Paris (Publ. Soc. Chimie-phys.) 1912. 8. 36 pg. av. 4 planches et 20 figures. Mark 2.
- Richter, M. M.**, Prozent-Tabellen der Kohlenstoffverbindungen. (Aus: Lexikon der Kohlenstoffverbindungen.) Leipzig 1912. gr. 8. 172 SS. Mark 4.
- Robin, F.**, Traité de Métallographie. Avec préface de F. OSMOND. Paris 1912. gr. in-8. III et 464 pg. av. 131 planches et 244 figures. toile. Mark 25.
- Schmidt, F.**, Kompendium der praktischen Photographie. 12. Auflage. Leipzig 1912. gr. 8. XVII und 427 SS. mit 1 Bildnis und 14 Tafeln. Leinenband. Mark 6.
- Schmidt, H.**, Die aromatischen Arsenverbindungen. Ihre Chemie nebst Überblick über ihre therapeutische Verwendung. Berlin 1912. 8. IV u. 92 SS. Mark 2,80.
- Searle, A. B.**, Introduction to British Clays, Shales and Sands. Philadelphia 1912. 8. 452 pg. with plates and figures. cloth. Mark 12,50.
- Schiele, W.**, Technische Thermodynamik. 2. erweiterte Aufl. der „Technischen Wärmemechanik“. (2 Bände.) Bd. I: Die für den Maschinenbau wichtigsten Lehren nebst technischen Anwendungen. Berlin 1912. gr. 8. X u. 537 SS. mit 223 Figuren u. 7 Tafeln. Mark 12,80.
- Soddy, F.**, Die Chemie der Radioelemente. Deutsch von M. Iklé. Leipzig 1912. 8. 178 SS. Mark 4.
- Stoughton, B.**, Metallurgy of Iron and Steel. 2. edition. New York 1911. 8. XII and 537 pg. with illustrations. cloth. Mark 15.
- Teyssier, R.**, La Suererie. Paris 1912. 8. 183 pg. av. 3 figures. Mark 2.
- Voorhees, G. T.**, Absorption Refrigerating Mashine. Chicago 1911. 8. with illustrations. cloth. Mark 10.
- Walther, G.**, Farben und Farbstoffe. Hannover 1911. 8. 227 SS. mit 9 Tafeln und 8 Figuren. Leinenband. Mark 4,80.