

Chemisches Zentralblatt.

1913 Band I.

Nr. 3.

15. Januar.

Allgemeine und physikalische Chemie.

E. Grüneisen und E. Giebe, *Anwendung des Dreiplattenkondensators zur Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten fester Körper.* Mit einem Zweiplattenkondensator können einigermaßen zuverlässige Bestimmungen der Dielektrizitätskonstanten von festen Körpern nur unter besonderen Vorsichtsmaßregeln ausgeführt werden. Die Randkorrektion und die Teilkapazität gegen Erde sind zu berücksichtigen. Letztere ist durch zwei besondere Messungen zu bestimmen. Für die Berechnung der Kapazität des Dreiplattenkondensators mit Platten beliebiger Dicke wird eine Formel mitgeteilt und experimentell bestätigt. Dem Zweiplattenkondensator ist der Dreiplattenkondensator mit geerdeten äußeren Belegungen für die Dielektrizitätskonstantenbest. fester Körper vorzuziehen, weil dessen Kapazität unabhängig von der Umgebung, also eindeutig definiert ist. Es ist daher nur eine Kapazitätsmessung notwendig. Auch darin ist ein Vorteil zu sehen, daß die Randkorrektion beim Dreiplattenkondensator einen geringeren Bruchteil der Gesamtkapazität ausmacht als beim Zweiplattenkondensator. (Physikal. Ztschr. 13. 1097—1101. 15/11. 1912. Charlottenburg. Physikal. Techn. Reichsanstalt. Münster. Naturforscherversammlung.) BYK.

O. W. Richardson, *Die Theorie der photoelektrischen Wirkung.* (Vgl. Philos. Magazine [6] 23. 594; C. 1912. I. 1955, sowie folgendes Ref.) Die vom Vf. auf Grund thermodynamischer Prinzipien entwickelte Theorie der photoelektrischen Erscheinungen gestattet, Beziehungen zwischen verschiedenen für den *photoelektrischen Effekt* bedeutsamen Größen aufzustellen (zwischen der Zahl der durch Licht von bestimmter Frequenz erzeugten Elektronen, der mittleren kinetischen Energie dieser Elektronen, der Wellenlänge des wirksamen Lichtes, der inneren latenten Verdampfungswärme eines Elektrons etc.). Die Arbeit entzieht sich wegen ihres mathematischen Charakters auszugsweiser Wiedergabe. (Philos. Magazine [6] 24. 570—74. Okt. 1912. Princeton, N. J. PALMER Phys. Lab.) BUGGE.

O. W. Richardson und Karl T. Compton, *Die photoelektrische Wirkung.* (Vgl. vorst. Referat.) In der Mitte einer innen versilberten Glaskugel, die mit einem empfindlichen Elektrometer verbunden ist, befindet sich ein dünner Metallstreifen, der unter dem Einfluß einer monochromatischen Lichtquelle (Hg-Lampe) *Elektronen* emittiert. Zwischen der emittierenden Elektrode und dem inneren Metallbelag der Kugel ist ein elektrisches Feld wirksam, das variiert werden kann. Dies gestattet, die Geschwindigkeit der in Freiheit gesetzten Elektronen und damit die Verteilung der kinetischen Energie aller Elektronen ohne Rücksicht auf ihre Emissionswinkel zu bestimmen. Der Effekt der Elektronenreflexion kann hierbei praktisch vernachlässigt werden. Der allgemeine Charakter der erhaltenen Geschwindigkeitskurven erwies sich für alle untersuchten Metalle als nahezu gleich; zur Anwendung kamen Kupfer, Wismut, Zinn, Zink, Aluminium, Magnesium u. *Platin*. Eingehend untersucht wurde die Einw. des Lichtes auf das letztere Metall, wobei

Licht von der Wellenlänge 25, 23 u. 21 (Einheit 10^{-6} cm) benutzt wurde. Der Kontaktpotentialdifferenz zwischen emittierender u. empfangender Elektrode wurde Rechnung getragen.

Von den Schlüssen, zu denen die Diskussion der erhaltenen Kurven führt, seien folgende erwähnt: Das in Volt ausgedrückte Energiemaximum ist eine lineare Funktion der Frequenz des erregenden Lichtes. Die Kurven scheinen in bezug auf ihr Ordinatenmaximum nahezu symmetrisch zu sein. Es ist daher wahrscheinlich, daß die mittlere Energie ebenfalls in einem linearen Verhältnis zur Frequenz steht. Wächst die Wellenlänge bis zu einem bestimmten Wert, der nahe bei λ_{27} liegt, so geht die Geschwindigkeitskurve in eine gerade Linie über, die mit der Stromachse zusammenfällt. Diesem Grenzwert λ_0 kommt eine besondere Bedeutung zu: er ist die längste Wellenlänge, die für das untersuchte Metall noch photoelektrisch wirksam ist; die Elektronen, welche dieses Licht erzeugt, werden mit der Geschwindigkeit 0 emittiert. Die Wellenlänge λ_0 , bzw. die ihr entsprechende Frequenz ν_0 ist eine Konstante, die für die photoelektrischen Eigenschaften des Metalls maßgebend ist. Im allgemeinen stimmen die Versuchsergebnisse überein mit der Forderung der Theorie, daß das Energiemaximum der emittierten Elektronen bestimmt ist durch die Energie, welche sie unter dem Einfluß des erregenden Lichtes erlangen, vermindert um den Betrag der Arbeit, die erforderlich ist, damit die Elektronen aus dem emittierenden Material herauskommen können. — Da die Kurven für alle untersuchten Metalle ihr Maximum bei der Ordinate erreichen, die 0 Volt entspricht, so besitzen alle Elektronen Geschwindigkeiten > 0 . Elektronen mit negativen Geschwindigkeiten (d. h. Elektronen, die nur unter der Mitwirkung eines äußeren Feldes aus dem emittierenden Metall austreten können) existieren also, entgegengesetzt der Annahme anderer Forscher, nicht.

Aus gewissen thermodynamischen Daten und aus der Änderung der Elektronenemission aus erhitztem Platin mit der Temp. kann w_0 , die latente Verdampfungswärme eines Elektrons beim absol. Nullpunkt berechnet werden. Im Mittel ergab sich für w_0 der Wert 5,34 Volt oder $8,32 \times 10^{-12}$ Erg ($e = 4,67 \times 10^{-10}$ E. S. E.). Da h , die PLANCKSCHE Konstante, $= w_0/\nu_0$ ist, so folgt hieraus, wenn ν_0 für Pt gleich $1,03 \times 10^{15}$ Sek. $^{-1}$ ist, $h = 8,07 \times 10^{-27}$ Erg-Sek. Dieser Wert, dessen Best. nur von thermionischen, thermoelektrischen und photoelektrischen Messungen abhängig ist, liegt nahe bei dem Strahlungswert $h = 6,55 \times 10^{-27}$ Erg-Sek. Der Unterschied von h aus w_0/ν_0 und h aus der Strahlungsformel ist entweder darauf zurückzuführen, daß w_0 zu groß ist, oder darauf, daß ν_0 zu klein ist. Wahrscheinlich ist die erste Ursache anzunehmen. Vielleicht ist w_0 für Elektronen, die photoelektrisch emittiert werden, etwas kleiner als für Elektronen, die thermionischen Ursprungs sind. — Die von den Vf. für den photoelektrischen Effekt abgeleiteten Beziehungen lassen sich unter gewissen Einschränkungen auch auf die durch *charakteristische X-Strahlung* veranlaßte Elektronenemission übertragen. (Philos. Magazine [6] 24. 575—94. Okt. 1912. Princeton. PALMER Phys. Lab.)

BUGGE.

Sir Oliver Lodge, *Die Entdeckung der Radioaktivität und ihr Einfluß auf die Entwicklung der physikalischen Wissenschaft*. BECQUEREL-Vorlesung, gehalten am 17. Oktober. Vf. erörtert den Einfluß der Entdeckung der Radioaktivität auf unsere Vorstellungen von der Struktur der Atome, von der intraatomischen Energie und der Transmutation der Elemente; ferner werden besprochen: die Radioaktivität als Hilfsmittel zur Berechnung des Alters der Erde, die Radioaktivität als Energiequelle für die Sonne und andere Sterne, die Rolle der Radioaktivität in der Biologie etc. Der zweite — historische — Teil der Arbeit behandelt das Leben und die Forschertätigkeit von HENRI BECQUEREL und gibt einen kurzen Überblick über das Schaffen seiner Vorfahren ANTOINE-CÉSAR BEC-

QUÉREL u. EDMOND BECQUEREL. (Journ. Chem. Soc. London 101. 2006—42. Okt. 1912.)

BUGGE.

Franziska Herzheimer, Über die Zerstreung des Lichtes in trüben Mitteln.

Es wird eine Methode angegeben, nach der die Abhängigkeit der Intensität des in trüben Medien, sowohl in einem Gas wie in einer Fl. zerstreuten Lichtes vom Ablenkungswinkel gemessen werden kann. Hiermit wurden Verss. an *Salmiaknebeln* angestellt und die erhaltenen Kurven mit den von RAYLEIGH gegebenen, für die Versuchsbedingungen des Vf. umgerechneten verglichen. Dabei ergab sich im allgemeinen befriedigende Übereinstimmung. Es wurde ferner festgestellt, daß die Absorption des Lichtes im Salmiaknebel sich nach seiner Entstehung beträchtlich ändert, und daß sie nach etwa einer Viertelstunde ein Maximum erreicht. Die Vermutung scheint begründet, daß dies Maximum der Absorption bei einer bestimmten Teilchengröße statthat. (Physikal. Ztschr. 13. 1106—12. 15/11. [August] 1912. Leipzig. Physik. Inst. d. Univ.)

BYK.

Konstantin Iwanow, Untersuchung der D-Linien bei verschiedenen Natriumverbindungen. Um Material für die Frage beizubringen, wie weit die *Emission der Metalle* thermischer, chemischer oder elektrischer Natur sei, untersucht Vf. die Intensität der beiden Na-Linien bei verschiedenen Salzen. Dabei wurde eine photographisch-photometrische Meßmethode von KOCH u. BROTHERUS (Ann. der Physik [4] 38. 397; C. 1912. II. 178) angewandt. Da die einzelnen photographischen Platten auch von dem gleichen Paket manchmal beträchtliche Unterschiede in der Empfindlichkeit zeigen, war es nötig, alle zu vergleichenden Intensitäten und die Intensitätsskala auf einer und derselben Platte zu photographieren. So mußte die Zahl der Na-Salze auf 5 beschränkt werden, nämlich NaJ, NaBr, NaCl, NaNO₃, Na₂CO₃. Die Zerstäubung der Salze erfolgte wie bei BROTHERUS; dabei gelangt bei hoher Konzentration aus äquivalenten Lsgg. nicht stets die gleiche Menge Na in die Flamme, da sich die D. und Zähigkeit der Lsgg. bemerkbar macht; bei gewissen Konzentrationen tritt eine Sättigung der Flamme an dem Salz ein, derart, daß eine weitere Verstärkung der Konzentration die Helligkeit der Flamme nur um ein wenig steigert. Bei relativ niedriger Flammentemp., d. h. bei mäßiger Luftzufuhr, stieg die Intensität der D-Linien in der oben angeführten Reihenfolge, die auch der Reihe der molekularen Verbindungswärme nach J. THOMSEN entspricht. Dies Resultat scheint auf eine wichtige Rolle der rein thermischen Bedingungen (Wärmemenge, Temp.) bei der Emission der D-Linien hinzuweisen. Bei reichlicherer Luftzufuhr, höherer Temp., treten die erwähnten Unterschiede mehr zurück; dagegen macht sich die Sattelung der D-Linien infolge Selbstumkehr deutlicher bemerkbar; sie ist unsymmetrisch, wobei die einander zugekehrten Maxima der beiden D-Linien die höheren sind. In einer Flamme besonders gleichmäßiger Temp. von etwa 1720°, Mékerbrenner von DUJARDIN in Düsseldorf, sind die individuellen Unterschiede der einzelnen Salze vollständig verschwunden. Da hingegen die elektrische Leitfähigkeit verschieden bleibt, schließt Vf., daß die D-Linien vorwiegend nicht von Ionen, sondern von neutralen Atomen emittiert werden. (Physikal. Ztschr. 13. 1112—18. 15/11. [August] 1912. Göttingen. Physik. Inst. d. Univ.)

BYK.

Konstantin Iwanow, Eine neue Bestimmung der optischen Parameter der D₁-Linie (vgl. vorst. Ref.). Die Elektronentheorie der Dispersion charakterisiert die optischen Eigenschaften eines Körpers durch zwei Parameter der Elektronenbewegung. Der erste, ν' , ist die Konstante der dämpfenden Kraft und mißt in Frequenzen den Abstand zwischen zwei solchen Punkten der Dispersionskurve, wo der Absorptionskoeffizient die Hälfte seines Maximalwertes besitzt; der zweite,

ρ , ist proportional der Anzahl der Dispersionselektronen in der Volumeneinheit. ρ läßt sich leicht aus der magnetischen Drehung der Polarisationssebene innerhalb einer homogenen Schicht im Außenbereiche des ZEEMANSchen Dupletts ermitteln; aber die zur Erzeugung des nötigen Absolutwertes der Drehung erforderlichen DD. bedingen bei der Berechnung von ρ eine Korrektur, die bereits ν' enthält. Deshalb bestimmt Vf. zunächst diese Konstante. Dazu dient eine photographisch-photometrische Aufnahme der Absorption der D_1 -Linie in der Umgebung ihrer Maximalabsorption, die gestattet, die Stelle zu bestimmen, an der der Absorptionskoeffizient die Hälfte des Maximalwertes besitzt. Es ergibt sich für das in Frequenzen gemessene ν' der Wert von $40,5 \cdot 10^{10}$. Da ν' nach H. A. LORENTZ nahe proportional der D . sein soll, so bestimmte Vf. die Werte von ν' mit Flammen, die wechselnde Mengen Na enthielten; doch konnte die genannte Beziehung nicht bestätigt werden. Die Werte des Vfs. sind größer als die von HALLO u. GEIGER (Ann. der Physik [4] 23. 758; 24. 597; C. 1907. II. 1147; 1908. I. 200), was er auf die okulare Meßmethode dieser Autoren schreibt. Für ρ findet er aus der Drehung unter Berücksichtigung von $\nu' 6,33 \cdot 10^{32}$. Daraus berechnet sich der Maximalwert des Absorptionskoeffizienten $nk = 2,4 \cdot 10^{-4}$; n ist der Brechungs-exponent, k der Absorptionsindex. (Physikal. Ztschr. 13. 1119—23. 15/11. [September] 1912. Göttingen. Physikal. Inst. d. Univ.)

BYK.

Anorganische Chemie.

H. v. Wartenberg, *Die elektrische Leitfähigkeit des Diamanten*. DOELTER hat (vgl. Monatshefte f. Chemie 32. 275; C. 1911. II. 337) in einem Kaolintiegel ein auffällig hohes Leitvermögen für Diamant gefunden, von dem Vf. vermutet, daß es durch den Nebenschluß des Tiegels verursacht ist. Um diese Fehlerquelle auszuschließen, trifft Vf. folgende Anordnung. In ein Quarzrohr ist von oben eine an einem eingekitteten Messingstopfen befestigte Ni-Gabel eingesenkt, der Messingstopfen wird durch W. gekühlt und enthält einen Gaseinlaß. Zwischen die Zinken der Gabel ist ein massiver Messingblock geschmolzen. Eine gleiche Gabel ragt, die erste überkreuzend, von unten in den App. hinein und endet unten in einem Hg-Reservoir. Zwischen die beiden Messingbacken wird der Diamant eingepreßt, und der Kontakt wird mit Hilfe von Gewichten variiert, die die untere Gabel belasten. Das Quarzrohr wurde mit Thermoelement in einen elektrischen Ofen gebracht und mit H_2 gefüllt; der Strom eines Akkumulators floß über den Diamanten und ein Millivoltmeter. Der spezifische Widerstand ergab sich bei 1170° zu $9,2 \cdot 10^6$ und bei 1330° zu $1,0 \cdot 10^6$, d. h. 500 mal größer als bei DOELTER, so daß die eingangs erwähnte Vermutung berechtigt erscheint. Bei 1420° schmolzen die Ni-Backen unter Carburierung zusammen. Die Leitfähigkeit der H_2 -Füllung des Quarzrohres war 4% derjenigen des Diamanten; als wahren Grund der auch von ihm noch gefundenen Leitfähigkeit vermutet Vf. diejenige der anorganischen Verunreinigungen. (Physikal. Ztschr. 13. 1123—26. 15/11. [10/10.] 1912. Berlin. Physikal.-chem. Inst. d. Univ.)

BYK.

F. M. Jaeger und H. S. van Klooster, *Studien über natürliche und künstliche Sulfoantimonite und Sulfoarsenite*. Vf. geben zunächst die Unterss. von JAEGER (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 20. 497; C. 1912. I. 1088) und von JAEGER und VAN KLOOSTER (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 20. 510; C. 1912. I. 1088) wieder. Daran schließen sie die Mitteilung weiterer Schmelzdiagramme. Silbersulfid-Arsensulfid: Aus dem Schmelzfluß bilden sich zwei stabile Verbb.: Proustite, $As_2S_3 \cdot 3Ag_2S$ oder

Ag_3AsS_3 (F. 490°; D. 5,51; ziegelrote, flache Nadeln), und *Arsenomiargyrit*, $\text{As}_2\text{S}_3 \cdot \text{Ag}_2\text{S}$ oder $\text{Ag}_2\text{As}_2\text{S}_4$ (F. 417°; große, glasglänzende, orangefarbene, schwach dichroitische Schuppen; D. 4,69). Eutektika [$\text{Ag}_2\text{S} + \text{Ag}_3\text{AsS}_3$] bei 469° und ca. 12% As_2S_3 ; [$\text{Ag}_3\text{AsS}_3 + \text{Ag}_2\text{As}_2\text{S}_4$] bei 399° und 40% As_2S_3 . — *Pyrrargyrit* u. *Proustite* bilden aus dem Schmelzfluß miteinander eine ununterbrochene Reihe von Mischkrystallen mit einem flachen Minimum in der Schmelzkurve bei 473,5° u. 60 Mol.-% *Pyrrargyrit*. Da man diese beiden Mineralien in der Natur gewöhnlich nur in Juxtaposition findet, so können sie dort nicht durch Krystallisation aus binären Magmen entstanden sein. (Ztschr. f. anorg. Ch. 78. 245—68. 5/11. [17/9.] 1912. Groningen. Anorg.-chem. Lab. d. Univ.) GROSCHUFF.

Wilhelm Traube, *Über die Einwirkung des Ozons auf Alkalihydroxyde. Beichtigung.* Vf. teilt mit, daß er bei der Ausarbeitung seiner Verss. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2201; C. 1912. II. 900) die Arbeit von MANCHOT, KAMPSCHULTE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4984; C. 1908. I. 439) übersehen habe. Aus diesem Grunde wurden einige Beobachtungen irrtümlich als neue beschrieben, die bereits in der genannten Abhandlung veröffentlicht waren. Es handelt sich indessen nur um solche Tatsachen, die den wesentlichen Kern der der Hauptsache nach quantitativen Unterss. des Vfs. nicht berühren. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3319—20. 23/11. [8/11.] 1912.) JOST.

Masumi Chikashigé, *Über die Legierungen von Thallium und Tellur.* Vf. schmolz Tl u. Te zur thermischen Analyse unter H_2 zusammen. Eine Verb. TeTl_2 (FABRE, C. r. d. l'Acad. des sciences 105. 279; C. 87. 1073) existiert nicht. Dagegen bilden sich Te_2Tl_2 (F. 428°; sehr spröde) u. TeTl (lange Nadeln; zerfällt bei 305° in Te_2Tl_2 und Schmelze mit 40,5% Te). Eutektikum [$\text{TeTl} + \text{Te}$] bei 200° und ca. 58,5% Te. Te_2Tl_2 bildet mit Te Mischkrystalle zwischen 24 und 29,4% Te. Oberhalb 393° tritt zwischen 1,5 und 22% Te Entmischung der Schmelze ein. (Ztschr. f. anorg. Ch. 78. 68—74. 15/10. [10/7.] 1912. Kyoto. Chem. Inst. d. Univ.) GROSCHUFF.

E. T. Allen und **J. L. Crenshaw**, *Über die Sulfide des Zinks, Cadmiums und Quecksilbers; ihre Krystallformen und Entstehungsbedingungen.* Mikroskopischer Teil von H. E. Merwin (vgl. Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 33. 169; Ztschr. f. anorg. Ch. 76. 201; C. 1912. I. 1973; II. 591). Die Resultate der Unters. sind die folgenden: Die beiden *Sulfide des Zinks* sind enantiotrop. β -ZnS oder *Sphalerit* ist beständig unterhalb 1020°, bei welcher Temp. es in α -ZnS oder *Wurtzit* umgewandelt wird. *Sphalerit* hat D_{400} 4,090, *Wurtzit* eine etwas niedrigere D_{400} 4,087; die Brechungsindices für Na-Licht sind: *Sphalerit* $n = 2,3688$; *Wurtzit* $\omega = 2,356$, $\epsilon = 2,378$. — Gelöstes Eisensulfid erniedrigt den Umwandlungspunkt des *Sphalerits* erheblich und in nahezu regelmäßiger Weise. Es wurden die Umwandlungstemp. von vier eisenhaltigen *Sphaleriten* bestimmt, von denen der eisenreichste 17% Fe enthielt. Die spezifischen Volumina dieser *Sphalerite* veränderten sich fast geradlinig mit dem Gehalt an Eisen, sie steigen an, obwohl das spezifische Volumen des *Ferrosulfids* nur etwa 85% desjenigen des *Zinksulfids* beträgt. Die Brechungsindices für Natriumlicht erhöhen sich sowohl bei *Sphalerit* als auch bei *Wurtzit* um 0,0033 für jedes Prozent darin enthaltenen *Ferrosulfids*. — *Wurtzit*krystalle von beträchtlicher Größe wurden erhalten durch Sublimation bei etwa 1200—1300°. Kleine *Dodekaeder* von *Sphalerit* werden aus geschmolzenem Natriumchlorid bei wenig über 800°, größere *Dodekaeder* sowohl als auch tetraedrische *Krystalle* aus geschmolzenem Kaliumpolysulfid bei etwa 350° erhalten. Aus wss. Lsgg. werden sowohl *Sphalerit* als auch *Wurtzit* bei Temp. zwischen 200 u. 400° erhalten. Unterhalb 200° sind die Prodd. amorph. Aus Lsgg. von Alkalisulfiden (alkal. Lsgg.

wird nur Sphalerit gebildet, sowohl in Dodekaedern als auch in Tetraedern. Aus sauren Zinklsgg. fällt Schwefelwasserstoff bei 250° und darüber sowohl Sphalerit als auch Wurtzit. In nahezu sämtlichen Verss. haben sich Temp. und Säuregrad als die entscheidenden Faktoren erwiesen; je höher die Temp. bei einem bestimmten Säuregrad ist, desto größer ist der Prozentgehalt an (stabileren) Sphaleritkrystallen; je größer der Säuregrad bei einer bestimmten Temp. ist, um so größer ist der Prozentgehalt an (weniger stabilen) Wurtzitkrystallen (vgl. dieselbe Regelmäßigkeit bei den Eisendisulfiden Pyrit und Markasit, a. a. O.). — Vorläufige Verss. wurden auch angestellt über die Fällung des Zinks aus Lsgg. verschiedenen Säuregrades.

Bei Cadmium wurde nur ein Sulfid erhalten, das Mineral *Greenockit*, welches Darstellungsverf. auch angewendet wurde. Reine, große Krystalle wurden nach LORENZ' Verf. erhalten, das ist bei der Einw. von H₂S auf Cadmiumdampf. $D_{25} 4,820$; $\epsilon_{Na} = 2,529$; $\omega_{Na} = 2,506$. Die verschiedenen Färbungen bei den einzelnen Darstellungsweisen des Cadmiumsulfids sind nicht, wie angegeben wird, von verschiedenen allotropen Formen bedingt; in erster Linie sind sie davon abhängig, ob die Substanz krystallinisch oder amorph ist. Die Farbe der amorphen Prodd. hängt wesentlich von der Größe der Körner ab (die gelben Prodd. bestehen aus kleineren Partikeln), zum Teil auch von der Natur der Oberfläche der einzelnen Körner und ihrer Form.

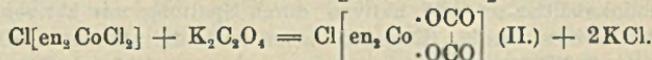
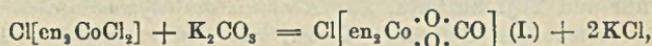
Mercurisulfid existiert in drei verschiedenen krystallinischen Formen, *Zinnober*, σ -HgS, welcher leicht herstellbar ist durch Digestion irgend einer anderen Form von Mercurisulfid mit einer Ammonium- oder Alkalisulfidlsg.; *Metacinnabarit*, α' -HgS, welcher aus verdünnten sauren Mercurilsgg. durch Natriumthiosulfat gefällt wird; und in einer neuen Krystallform, β' -HgS, welcher in ähnlicher Weise aus konzentrierteren neutralen Mercurilsgg. gefällt wird. D_{25} des Zinnobers 8,176; D_{25} von α' -HgS durchschnittlich 7,60 gegen D_{25} 7,7 des natürlichen Minerals; letzterer Wert ist aber zweifellos zu hoch. β' -HgS wurde nur in Form eines feinen krystallinischen Pulvers erhalten, welches praktisch die gleiche Farbe wie Zinnober hat; es krystallisiert hexagonal; D_{25} durchschnittlich 7,20; Brechungsindices für 650 μ : $\omega_{Li} = 2,61$; $\epsilon_{Li} = 2,85$. — Zinnober ist die beständigste Form des Mercurisulfids bei allen Temp. bis zu seinem Sublimationspunkt, welcher bei ungefähr 580° liegt. Die beiden anderen Formen wandeln sich in solchen um entweder durch bloßes Erhitzen oder rascher in Ggw. von Lösungsmitteln wie konz. Ammoniumsulfid oder 30%ige Schwefelsäure. Die Lichtabsorption durch Zinnober steigt merklich mit der Temp., aber er erhält beim Abkühlen nach langem Erhitzen bei 325° seine Farbe zurück; über 400° erhitzt, wird er für dauernd schwarz; das ist aber nicht, wie angenommen worden ist, die Folge einer Umwandlung; der Zinnober enthält nur etwa 1% oder weniger eines dünnen Belages von schwarzem Sulfid, was vielleicht auf Kondensation des Dampfes zurückzuführen ist.

Amorphes Cadmiumsulfid ist so stark flüchtig, daß während der Fällung sich kleine Partikel aggregieren können zu Kugeln von 0,005—0,01 mm Durchmesser, welche plastisch bleiben. Amorphes Zinksulfid aggregiert sich in ähnlicher Weise, aber die Kugeln erhärten, teils mit, teils ohne Krystallisation; im ersteren Falle täuschen sie doppelbrechende Sphärolithe vor, welche von der Entw. von Spannungen in einer ganz amorphen Substanz herrühren; im letzteren Falle ist die Doppelbrechung auf Wurtzit zurückzuführen.

Die genetischen Beziehungen der Minerale Sphalerit, Wurtzit, Zinnober und Metacinnabarit zeigen beim Vergleich mit denen von Pyrit und Markasit bemerkenswerte Regelmäßigkeiten. Die stabilen Formen werden immer durch Krystallisation aus alkal. Lsgg. (Alkalisulfiden), die instabilen Formen nur aus sauren Lsgg. erhalten. Die stabilen Formen können unter bestimmten Bedingungen (Temp., Säuregrad) auch aus S. krystallisiert erhalten werden. Diese Tatsachen scheinen

von Wichtigkeit für die Betrachtungsweise der Entstehung der natürlichen Mineralien u. für die allgemeine geologische Unterscheidung zwischen Tiefen- u. Oberflächenwässern in der Natur. — Keines der Sulfide der Gruppe Zink, Cadmium u. Quecksilber schmilzt bei Atmosphärendruck. — Bezüglich weiterer Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 34. 341—96. Oktober. [9/7.]; Ztschr. f. anorg. Ch. 79. 125—89. 24/12. [12/8.] 1912. Geophysical Lab. CARNEGIE Inst. Washington, D. C.) BLOCH.

A. Werner und Mc Cutcheon, *Zur Kenntnis des asymmetrischen Kobaltatoms*. VI. (V.: Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 121; C. 1912. I. 639.) Die beiden Verbindungsreihen I. und II. zeigen die für Reihen $[X_2Coen_2]X$ mit zwei einbasischen Säureresten X charakteristische Erscheinung der geometrischen Isomerie nicht. Man kann dies der aus der organischen Chemie bekannten Tatsache an die Seite stellen, daß zwar Maleinsäureanhydrid besteht, Fumarsäureanhydrid aber nicht. Wenn aber die zweiwertigen Säurereste in den Carbonato- und Oxaloverbb. zwei benachbarte Koordinationsstellen besetzen, so müssen ihre Konfigurationsformeln so gestaltet sein, daß sie mit ihren Spiegelbildern nicht deckbar sind. — Es ist den Vf. gelungen, von den aktiven 1,2-Dichlorodiäthylendiaminkobaltisalzen ausgehend, durch Einw. von K_2CO_3 , bezw. K-Oxalat die aktiven Carbonato- und Oxalosalze darzustellen:



Damit ist der Beweis erbracht, daß die Konfigurationsformeln der Carbonato- u. der Oxalosalze mit ihren Spiegelbildern nicht deckbar sind, in Übereinstimmung mit den aus dem Nichtauftreten von cis-trans-Isomerie für diese Verb. abgeleiteten räumlichen Formeln. Infolge eines Racemisationsvorganges bilden sich bei der Darst. ziemlich große Mengen der racemischen Salze, von denen man die aktiven auf Grund von Löslichkeitsunterschieden trennen kann.

Da die aktiven Carbonatosalze intensiv rote Farbe haben, konnte das Drehungsvermögen nur für rotes Licht (C-Linie) bestimmt werden. Das Drehungsvermögen ist recht erheblich ($[\alpha]$ beim Chlorid $\pm 250^\circ$, Jodid $\pm 250^\circ$, Dithionat $\pm 216^\circ$). In k., wss. Lsg. sind die Salze ziemlich beständig, zeigen aber eine mit der Zeit immer mehr fortschreitende Racemisierung. Nach 8 Tagen ist das Drehungsvermögen etwa auf die Hälfte zurückgegangen u. hatte sich nach 14 Tagen noch mehr vermindert; bei höherer Temp. erfolgt die Racemisierung rascher; durch kurzes Erhitzen auf 90° wird sie vollständig. Das Endprod. besteht aus inaktivem Carbonatosalz. Diese so leicht erfolgenden Racemisierungserscheinungen sind kaum anders zu erklären, als daß sich die Carbonatogruppe zeitweise in bezug auf eine ihrer Bindungen vom Co löst u. dadurch die räumliche Umformung des Radikals $[Coen_2]$ ermöglicht. — Das Drehungsvermögen der Oxalosalze ist kleiner (Chlorid und Nitrat $\pm 200^\circ$; Jodid $\pm 160^\circ$); die Salze sind in wss. Lsg. beständig, selbst beim Erwärmen (verschiedene Bindefestigkeit des Kohlensäure- und der Oxalsäureester). — Das Drehungsvermögen beider Salzreihen ist demjenigen der Dichlorosalze, aus denen sie entstehen, entgegengesetzt.

Ausgangsmaterial ist das racemische 1,2-Dichlorodiäthylendiaminkobaltchlorid. Zur Umwandlung der Bromcamphersulfonate in die aktiven Chloride wurden sie in wenig konz. HCl gelöst und aus den Lsgg. die Chloride durch A. in violetten Krystallblättchen ausgeschieden. Die so gewonnenen aktiven Dichlorovioleochloride dienten als Ausgangsmaterial für die Darstellung der aktiven Carbonato- und Oxalodiäthylendiaminkobaltisalze. — Carbonatreihe, $[CO_2Coen_2]X$. Chloride,

$[\text{CO}_3\text{Coen}_2]\text{Cl}$, durch Verreiben und Erwärmen von aktivem Dichlorochlorid mit der berechneten Menge K_2CO_3 ; rotes, krystallinisches Pulver aus W. durch A. + Ä.; 100 ccm W. von 18° lösen 5 g. l-Chlorid: $[\alpha] = -350^\circ$ ($1/5\%$ ig. Lsg.), $[\text{M}] = -960^\circ$; d-Chlorid: $[\alpha] = +350^\circ$. — Jodide, $[\text{CO}_3\text{Coen}_2]\text{J}$, aus den Chloriden durch NH_4J ; aus k. W. durch A. + etwas Ä.; 100 ccm W. lösen bei 18° 1 g. d-Jodid: $[\alpha] = +250^\circ$ ($1/5\%$ ig. Lsg.). l-Jodid: $[\alpha] = -250^\circ$, $[\text{M}] = -915^\circ$. — Dithionate, $[\text{CO}_3\text{Coen}_2]\text{S}_2\text{O}_8$, aus k. W. durch A. + etwas Ä.; 100 ccm W. von 18° lösen 3,5 g. d-Salz: $[\alpha] = +216^\circ$ ($1/4\%$ ig. Lsg.), $[\text{M}] = +689^\circ$. l-Salz: $[\alpha] = -220^\circ$, $[\text{M}] = -702^\circ$. — Oxalreihe, $[\text{C}_2\text{O}_4\text{Coen}_2]\text{X}$. — Chloride, $[\text{C}_2\text{O}_4\text{Coen}_2]\text{Cl} + 1\text{H}_2\text{O}$, aus aktivem Dichlorovioleochlorid und der berechneten Menge Kaliumoxalat in W.; Krystalle aus w. W.; 100 ccm W. von 18° lösen 2 g; leichter l. als das Racemat. d-Form: $[\alpha] = +200^\circ$ ($1/4\%$ ig. Lsg.), $[\text{M}] = +641^\circ$. l-Form: $[\alpha] = -204^\circ$, $[\text{M}] = -653^\circ$. — Jodide, $[\text{C}_2\text{O}_4\text{Coen}_2]\text{J}$, Krystalle aus h. W.; 100 g W. von 18° lösen 1 g. d-Form: $[\alpha] = +160^\circ$ ($1/5\%$ ig. Lsg.), $[\text{M}] = +630^\circ$. — l-Form: $[\alpha] = -155^\circ$, $[\text{M}] = -610^\circ$. — Nitrate, $[\text{C}_2\text{O}_4\text{Coen}_2]\text{NO}_3 + 1\text{H}_2\text{O}$, aus Chlorid und AgNO_3 ; nadelförmige Krystalle; 100 ccm W. von 18° lösen etwa 4 g. d-Form: $[\alpha] = +204^\circ$ ($1/4\%$ ig. Lsg.), $[\text{M}] = +689^\circ$. l-Form: $[\alpha] = -200^\circ$, $[\text{M}] = -676^\circ$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3281–87. 23/11. [30/10.] 1912. Zürich. Univ.-Lab.) Jost.

A. Werner und Yuji Shibata, *Zur Kenntnis des asymmetrischen Kobaltatoms. VII.* (Vgl. vorstehendes Referat.) Verss., aus den racemischen 1,2-Diammindiäthylendiaminkobaltisalzen die aktiven durch Spaltung mit aktiven SS. zu erhalten, hatten keinen Erfolg. Dagegen ließen sich die aktiven 1,2-Diamminsalze aus den aktiven 1,2-Bromoamminsalzen gewinnen, u. zwar durch Behandeln mit fl. NH_3 : $[\text{Br}_{\text{H}_2\text{N}}\text{Coen}_2]\text{X}_2 + \text{NH}_3 = [\text{H}_2\text{N}_{\text{H}_2\text{N}}\text{Coen}_2]\text{X}_2$. Da in den Bromoamminsalzen ein asymmetrisches Co-Atom enthalten ist, die Diamminsalze dagegen Molekülasymmetrie zeigen, so bedeutet diese Umwandlung einen Übergang von den asymm. Co-Verbb. zu den Co-Verbb. mit *Molekülasymmetrie I.* Neben dem aktiven 1,2-Diammindiäthylendiamindikobaltibromid entstand stets inaktives 1,6-Salz. Dagegen bleibt die B. des letzteren aus, wenn an Stelle des Bromids das Bromcamphersulfonat der Bromoamminreihe als Ausgangsmaterial verwendet wird. Man erhält dann reines d-Diammindiäthylendiaminkobalti-d-bromcamphersulfonat, während in der Mutterlauge aktives d-Bromid zurückbleibt, das beim Konzentrieren leicht gewonnen werden kann.

Das Drehungsvermögen der aktiven Diammindiäthylendiaminkobaltisalze ist sehr stark abhängig von der Wellenlänge des Lichtes; z. B. zeigt das Chlorid $[\alpha]_c = \pm 15^\circ$; $[\alpha]_D = \pm 50^\circ$. Diese starke Rotationsdispersion bedingt einen großen Unterschied in der Farbe des dreiteiligen Gesichtsfeldes des Polarisationsapp.; bei den d-Salzen sind Mittelfeld gelb, Seitenfelder orange, bei den l-Salzen umgekehrt. — Die Größe des Drehungsvermögens stimmt sehr nahe überein mit der der Dinitrodiäthylendiaminkobaltisalze. Bemerkenswert ist, daß das Drehungsvermögen der Diammindiäthylendiaminsalze etwa $1/3$ desjenigen der Triäthylendiaminsalze beträgt. Möglicherweise liegt hier der erste Hinweis auf eine Gesetzmäßigkeit in bezug auf die Größenordnung der Drehungsvermögen der aktiven Kobaltiake vor; durch genaue Bestst. muß festgestellt werden, ob sich ähnliche Regelmäßigkeiten auch bei anderen Kobaltiaksalzen nachweisen lassen. — In der Regel ist die Löslichkeit der aktiven Salze größer als diejenige der racemischen Form. Im ganzen sind die Löslichkeitsverhältnisse ähnlich wie bei den Bromcamphersulfonaten der aktiven Bromoamminiäthylendiamindikobaltireihen und der aktiven 1,2-Dinitrodiäthylendiaminkobaltireihen. — Bei den Diammindiäthylendiaminkobaltisalzen wurde bisher eine Racemisierung ohne vollständige Zers. nicht beobachtet. Die Verbb.

behalten ihr Drehungsvermögen beim Aufbewahren in k., wss. Lsg., desgleichen bei $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen auf 50–80°; dagegen ändert es sich durch längeres Sieden (Farbänderung, Zers.).

Läßt man auf aktives Bromoammindiäthylendiaminkobaltbromid fl. NH_3 einwirken, so erhält man beim Umlösen aus lauwarmem W. (+ HBr) zunächst gelbe Nadelchen von inaktivem 1,6-Diammindiäthylendiaminkobaltbromid. Der Eindampfrückstand der Mutterlauge gibt mit d-, bezw. l-bromcamphersulfosaurem NH_4 das d-Bromcamphersulfonat der d-Reihe, bezw. das l-Sulfonat der l-Reihe. d-d-Salz: $[\alpha]_{\text{D}}^{23,5} = +82^\circ$, $[\alpha]_{\text{C}}^{23,5} = -41^\circ$; l-l-Salz: $[\alpha]_{\text{D}}^{23,5} = -80^\circ$, $[\alpha]_{\text{C}}^{23,5} = -40^\circ$. Ebenfalls die Bromcamphersulfonate der d-, bezw. l-1,2-Diammindiäthylendiaminkobaltreihe gewinnt man bei der Einw. von fl. NH_3 auf d-Bromoammindiäthylendiaminkobalt-d-bromcamphersulfonat, bezw. auf das entsprechende l-l-Salz. — Chloride, $[(\text{NH}_3)_2\text{Coen}_2]\text{Cl}_2$, aus den Bromcamphersulfonaten durch konz. HCl; goldgelbe Krystallprismen aus wenig W. durch A. d-Salz: $[\alpha]_{\text{D}}^{21} = +50^\circ$, $[\alpha]_{\text{C}}^{21} = +15^\circ$ ($\frac{1}{2}$ ig. Lösung). l-Salz: $[\alpha]_{\text{D}}^{22} = -51^\circ$; $[\alpha]_{\text{C}}^{22} = -16^\circ$. — Bromide, $[(\text{NH}_3)_2\text{Coen}_2]\text{Br}_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, tiefgelbe, nadlige Krystalle, ll. in W. d-Salz: $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = +37^\circ$, $[\alpha]_{\text{C}}^{23} = +11^\circ$. l-Salz: $[\alpha]_{\text{D}}^{22} = -37^\circ$, $[\alpha]_{\text{C}}^{22} = -9^\circ$. — Jodide, $[(\text{NH}_3)_2\text{Coen}_2]\text{J}_2$, dunkelgelbe Nadeln; färbt sich an der Luft allmählich dunkel; $[\alpha]_{\text{D}}^{24} = +29^\circ$, bezw. -28° ($\frac{1}{2}$ ig. Lsg.). — Nitrate, $[(\text{NH}_3)_2\text{Coen}_2](\text{NO}_3)_2$, durch Einw. von konz. HNO_3 auf die Bromcamphersulfonate oder durch Umsatz der Halogensalze mit AgNO_3 ; feine, goldgelbe, flache Krystalle aus konz. Lsg. durch A. d-Salz: $[\alpha]_{\text{D}}^{21,5} = +46^\circ$, $[\alpha]_{\text{C}}^{21,5} = +14^\circ$. l-Salz: $[\alpha]_{\text{D}}^{23,5} = -44^\circ$, $[\alpha]_{\text{C}}^{23,5} = -12^\circ$. — Perchlorate, $[(\text{NH}_3)_2\text{Coen}_2](\text{ClO}_4)_2$, gelbe, prismatische Krystalle aus h. W.; wasserhaltig, verwittert an der Luft, verliert im Vakuum das W.; ll. in W. $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = +32^\circ$, bezw. -33° ; $[\alpha]_{\text{C}}^{23} = -7^\circ$. — Dithionate, $[(\text{NH}_3)_2\text{Coen}_2](\text{S}_2\text{O}_6)_2 + 3,5\text{H}_2\text{O}$; d-Salz, kleine, würfelförmige Krystalle; besitzt ein wesentlich geringeres Drehungsvermögen als zu erwarten ist; $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = +24^\circ$ (0,286%ig. Lsg.). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3287–93. 23/11. [30/10.] 1912. Zürich. Univ.-Lab.) JOST.

A. Werner und G. Tschernoff, *Zur Kenntnis des asymmetrischen Kobaltatoms.*

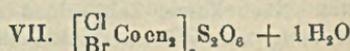
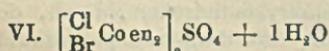
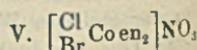
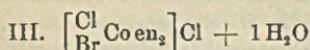
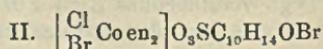
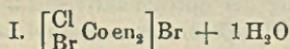
VIII. (Vgl. vorstehendes Ref.) Für die Gewinnung der optisch-aktiven 1,2-Chlorobromodiäthylendiaminkobaltisalze diente das rac. 1,2-Chlorobromodiäthylendiaminkobaltbromid als Ausgangsmaterial. Man bereitete die aktiven Chlorobromosalze in der gleichen Weise wie in der Dichlorreihe, d. h. die frisch bereitete, konz., wss. Lsg. des inaktiven Bromids wurde mit aktivem bromcamphersulfosaurem NH_4 versetzt. Nach kurzer Zeit schied sich ein kleinkrystallinischer Nd. ab, der bei Verwendung von d-bromcamphersulfosaurem NH_4 aus d-bromcamphersulfosaurem l-Chlorobromodiäthylendiaminkobalt besteht und bei Verwendung von l- NH_4 -Salz aus dem entsprechenden l-d-Salz. Da das Chlorobromodiäthylendiaminkobaltradikal in W. recht unbeständig ist, indem es leicht W. aufnimmt und in das Bromoquoradikal übergeht, so müssen die einzelnen Operationen möglichst rasch durchgeführt werden. — Zur Darst. der verschiedenen Salze der aktiven Reihen wurden die Bromcamphersulfonate mit den entsprechenden konz. Mineralsäuren verrieben, bis sie in Lsg. gegangen waren, und die Lsgg. dann unter starker Abkühlung mit k. A. versetzt. So erhielt man die Salze meist quantitativ, und zwar aus dem wl. d-Bromcamphersulfonat die der l-Reihe, u. aus dem wl. l-Bromcamphersulfonat die der d-Reihe (wie bei den Dichlorodiäthylendiaminkobaltisalzen). Die Vereinigung eines Atoms Cl und eines Atoms Br mit demjenigen Radikal Coen_2 , welches mit sauerstoffhaltigen Gruppen rechtsdrehende komplexe Radikale gibt, erzeugt somit linksdrehende komplexe Radikale. — Die leichte Veränderlichkeit der Chlorobromosalze in wss. Lsg. erschwert die Best. des Drehungsvermögens, denn mit dem Übergang in die Aquoverbb. tritt gleichzeitig Verlust des Drehungsvermögens ein.

Die Bestst. müssen sehr rasch ausgeführt werden, wenn man die Maximalwerte erhalten will. Folgende Tabelle enthält die bei den einzelnen Salzen beobachteten Drehwerte, zum Vergleich auch die der Dichlorodiäthylendiaminkobaltisalze:

	Chloride		Bromide		Nitrate		Sulfate		Dithionate		
	[α]	[M]									
Chloro- bromo	d-Salz	+164	+571	+148	+581	+144	+513	+144	+506	+116	+445
	l-Salz	-176	-612	-155	-608	-152	-542	-148	-520	-120	-460
Dichloro	d-Salz	+184	+558	+168	+554	+164	+511	+180	+536	+160	+542
	l-Salz	-200	-607	-176	-581	-164	-511	-182	-540,5	-164	-556

Wie ersichtlich, sind die absol. Größen des spezifischen Drehungsvermögens bei den Chlorobromosalzen etwas kleiner als bei den entsprechenden Dichlorosalzen; dagegen herrscht nahe Übereinstimmung in der Größenordnung der molekularen Drehungsvermögen. Die zeitliche Änderung des Drehungsvermögens der Chlorobromosalze wird im Original in einer Tabelle veranschaulicht. Bei allen Salzen ist bei gewöhnlicher Temp. die Aktivität der Lsgg. in $\frac{3}{4}$ -1 Stde. vollkommen verschwunden.

trans-Dichlorodiäthylendiaminkobaltichlorid, $[\text{Cl}_2\text{Coen}_2]\text{Cl}$, durch Eindampfen von 10%ig. Äthylendiamin und $\text{CoCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ in W. mit konz. HCl. Liefert beim Kochen in W. und Versetzen mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ Chloroquodiäthylendiaminkobaltisulfat; feine, dunkelrote Krystalle. — Verreibt man dieses Salz mit HBr (1,49), so entsteht Chloroquodiäthylendiaminkobaltibromid; dunkelviolette Krystalle aus k. W. durch konz. HBr. Aus diesem Bromid wird durch 30–40 Minuten langes Erhitzen im Trockenschrank auf 105° ein Gemisch von *cis*- und *trans*-Chlorobromodiäthylendiaminkobaltibromid erhalten, aus welchem die leichter l., grüne *trans*-Verb. durch Behandeln mit W. entfernt wird. Das *rac. cis*-Chlorobromodiäthylendiaminkobaltibromid (I.) ist ein feinkrystallinisches, dunkelgrauviolette Pulver. — *l*-Chlorobromodiäthylendiaminkobalti-*d*-bromcamphersulfonat (II.), graues Krystallpulver mit violetter



Nuance. — *d*-Chlorobromodiäthylendiaminkobalti-*l*-bromcamphersulfonat, graues Krystallpulver mit violetter Schimmer. — Chloride (III.), dunkelgrauviolette, krystallinische Pulver; verlieren das W. erst bei 110° . — Bromide (IV.), dunkelgrauviolette Pulver; verlieren ebenfalls das W. erst bei 110° . — Nitrate (V.), dunkelgraue Krystallpulver. — Sulfate (VI.), hellviolette, krystallinische Pulver. — Dithionate (VII.), aus den Chloriden in wenig W. durch Natriumdithionat; hellgraue, silberglänzende Blättchen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3294–3301. 23/11. [30/10.] 1912. Zürich. Univ.-Lab.)

JOST.

Wl. Ipatiew und B. Zrjagin, Über die Verdrängung der Metalle aus den wässrigen Lösungen ihrer Salze durch Wasserstoff bei hohen Temperaturen und Drucken. IV. (III.: Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3452; C. 1912. I. 71.) Es wurde die Einw. von H_2 auf Kobaltsulfat, -nitrat u. -chlorid untersucht. Beim Erwärmen von $\frac{2}{1}$ -n. und $\frac{1}{3}$ -n. CoSO_4 -Lsgg. in Glasröhren bis 103° und bei anfänglichem H_2 -

Druck von 10 Atm. wird während eines Tages kein Ausfallen von Nd. beobachtet; steigert man aber die Temp. auf 145—150°, so fällt ein rosavioletter, krystallinischer Nd.; an den Wänden des Rohres befindet sich in Form eines dünnen Blattes eine beträchtliche Menge metallischen Kobalts. Der in W. l. krystallinische Nd. war $\text{CoSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; er entstand auch, wenn statt H_2 Luft oder N_2 in den App. eingepreßt wurde. Bei Konzentration $\frac{2}{1}$ -n. geht bei 150° die Rk. nicht zu Ende. — $\frac{2}{1}$ - oder $\frac{1}{1}$ -n. Kobaltnitratlsgg. geben bei 150° unter H_2 -Druck keine Ausscheidung. $\frac{1}{1}$ - u. $\frac{1}{2}$ -n. Lsg. liefert bei 205—210° einen krystallinischen, bräunlichschwarzen Nd., der annähernden Zus. Co_2O_3 . Ni-Nitrat scheidet bei Einw. von H_2 kein solches krystallinisches Oxyd aus. — Zwecks Feststellung der Unterschiede des Verhaltens von Co- und Ni-Nitrat wurden parallele Verss. mit $\frac{1}{1}$ -n. Lsgg. angestellt. Co-Nitrat lieferte einen krystallinischen, bräunlichschwarzen Nd. mit ca. 72%, Ni-Nitrat eine geringe Menge eines nichtkrystallinischen, grünlichen Nd. mit ca. 53% Ni. — Bei Einw. von H_2 auf Kobalchloridlsgg. erfolgt, wie bei Ni-Chlorid, Ausscheidung von Metall in gut ausgebildeten Krystallen, aber in sehr geringer Menge, die sich auch bei längerer Versuchsdauer nicht vermehrt. Die Rk. dürfte als umkehrbar anzusehen sein: $\text{CoCl}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{Co} + 2\text{HCl}$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3226—29. 23/11. [30/9.] 1912. St. Petersburg. Chem. Lab. d. Artill.-Akad.) Jost.

Victor Adolf Kroll, *Thermische Untersuchung der Phosphate des Bleis und einige Erwägungen über die Konstitutionsformeln derselben, sowie ihrer Derivate in Form von Komplexsalzen, namentlich denen der Thomasschlacke.* (Vgl. Ztschr. f. anorg. Ch. 76. 387; 77. 1; C. 1912. II. 685. 804.) I. *Zustandsdiagramm der Bleiphosphate.* Die Schmelzen wurden in Pt-Tiegeln mittels elektrischer Heizung bei Luftzutritt aus glasigem P_2O_5 und elektrolytisch als PbO , gereinigtem und geschmolzenem PbO hergestellt. Das Thermolement (die Temp. wird nur in Dezimillivolt angegeben) war durch ein mit einer äußeren Pt-Hülle versehenes Porzellanrohr geschützt; bei einer großen Zahl von Kontrollverss. wurde es auch direkt ohne Schutzrohr benutzt. Infolge der schlechten Wärmeleitfähigkeit der Schmelzen zeigten die Galvanometerangaben eine gewisse Trägheit. Deutlicher als durch thermische Haltepunkte gab sich die eutektische Krystallisation durch eine merkwürdige Luminescenzerscheinung (Erglühen) kund, die um so lebhafter war, je tiefer die Unterkühlung war, wobei das Thermolement wegen der relativ geringen Menge der eutektischen Schmelze nicht mehr auf die Glühtemp. stieg. Die erstarrten Massen hafteten sehr fest am Pt-Tiegel. Schmelzen, deren Zus. in der Nähe der des vierbasischen Bleiphosphates liegen, zeigen nach völligem Erkalten eine von sehr erheblicher Volumzunahme begleitete innere Umwandlung, durch welche der Pt-Tiegel mechanisch aufgebeult und schließlich zersprengt wurde; gleichzeitig wird die vorher harte Schmelzmasse ganz mürbe (Zerrieseln) und der F. verändert. Auch bei zu langsamer Abkühlung finden innere Veränderungen statt, die sich in einer Verschiebung des F. äußern. Diese Änderungen lassen sich erst durch sehr starkes Überhitzen der geschmolzenen M. beseitigen, bei dem bereits viel PbO entweicht. Es liegt daher anscheinend ein pseudoternäres System vor. Bei der Ausarbeitung des Zustandsdiagramms wurden diese sekundären Veränderungen durch schnelles Arbeiten möglichst zu eliminieren gesucht.

Die früher bestimmte „Glaskurve“ (Erweichungskurve für die glasig erstarrten Phosphate) bricht in einem ausgeprägten Winkel nach oben, den das „SCHWARZSche triphosphorsaure“ Bleisalz ($3\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{PbO}$) verursacht, ab. Mit den ersten Spuren von *Bleipyrophosphat*, $2\text{PbO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$, setzt die „Entglasungskurve“ ein, welche gleich hinter der glasigen Verb. $3\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{PbO}$ beginnt und mit dem Pyrophosphat endet. Hieran schließen sich die rein krystallinisch erstarrenden Schmelzen an. Die einzelnen Verb. sind durch gut ausgeprägte Maxima der Erstarrungspunkte

gekennzeichnet, zwischen denen eutektische Minima liegen. Auf das Pyrophosphat folgt zunächst ein bisher unbekanntes Phosphat, $5\text{PbO} \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5$, vom Vf. als „Anorthophosphat“ bezeichnet. Ein besonders starkes Maximum zeigt das normale Bleiorthophosphat (Bleitriphosphat), $3\text{PbO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$. Im Gebiet der basischen Schmelzen treten folgende Verbb. auf: das Bleitetraphosphat, $4\text{PbO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$, das achtbasische Bleiphosphat, $8\text{PbO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$. Bezüglich der weiteren Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden.

II. *Konstitution der basischen Phosphate und ihrer Derivate.* Nach Ansicht des Vf. nehmen die in der Thomasschlacke enthaltenen neutralen Salze (Silicate) die gleiche Stelle wie die freien Basen ein. Es ist daher nicht richtig, die Bestandteile der Schlacke nach der Basizität derselben zu beurteilen. Auf Grund der Analogie des Schmelzdiagrammes der basischen Bleiphosphate sind auch in der Thomasschlacke nur Abkömmlinge des Tetraphosphats und des Octophosphats zu erwarten. Die von KOSMANN, bezw. FÖRSTER vorgeschlagene Konstitutionsformel des Tetraphosphats ist zu beschränkt, um die B. der vielen komplexen Salze zu erklären. Vf. stellt nun seinerseits für das Calciumtetraphosphat (Hülgenstockit) vor und nach dem Zerrieseln, ferner für Fluorapatit, Silicocarnotit, Stradit, Calciumoctophosphat, Thomsit, das Blomesche Salz, Tricalciumsilicat Konstitutionsformeln auf, bezüglich der auf das Original verwiesen werden muß. (Ztschr. f. anorg. Ch. 78. 95—133. 15/10. [22/7.] 1912. Charlottenburg, Techn. Hochschule, Metallhüttenmänn. Lab.)

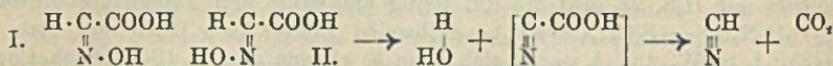
GROSCHUFF.

M. Hanriot und F. Raoult, *Über die chemischen Reaktionen des β -Goldes und über das kristallisierte Gold.* (Vgl. HANRIOT, Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. 139; C. 1911. I. 1113.) Während sich von 5 g gewöhnlichem, fein verteiltem Au innerhalb 2 Stdn. unter der Einw. von 100 ccm HNO_3 von 22, 32, 36° Bé., bezw. Monohydrat 0,002, 0,011, 0,028, bezw. 0,076 g lösten, gingen von braunem Gold unter den gleichen Bedingungen 0,006, 0,039, 0,078, bezw. 1,540 g in Lsg. Die Ggw. von salpetriger S. in der HNO_3 vermindert die Löslichkeit des Au. Die stark gelb gefärbte Lsg. in HNO_3 enthält ein in Aceton l. Nitrat von der Zus. $\text{Au}(\text{NO}_3)_2 + \text{aq.}$, welches in Nadeln kristallisiert u. durch W. in HNO_3 u. Goldoxyd zers. wird. — 100 ccm konz. HCl lösen in der Hitze in 4 Stdn. 0,008 g fein verteiltes gelbes, 0,030 g braunes Au. Diese Löslichkeit steigt nicht proportional mit der Zeit, sondern rascher. So lösen 100 ccm sd. konz. HCl in 2, 4, 6 und 8 Stdn. 0,008, 0,020, 0,044, 0,060 g braunes Au. Wie Vf. durch weitere Vers. bestätigen konnten, beeinflußt das entstehende Goldchlorid die weitere Löslichkeit des Au in HCl. Auch der Luftsauerstoff spielt bei dieser Rk eine Rolle. So lösten sich bei zweistündigem Erhitzen mit HCl im Rohr auf 160° 0,225 g braunes Au in einer O-Atmosphäre u. nur 0,090 g in einer CO_2 -Atmosphäre. Es entsteht unter diesen Bedingungen AuCl_3 neben wenig AuCl .

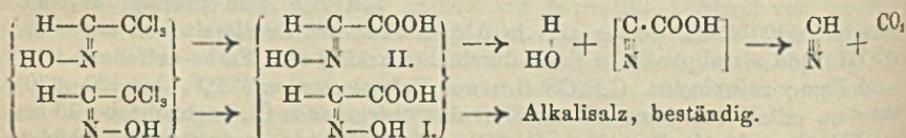
In neutraler Lsg. greift das AuCl_3 das braune Au kaum an, dagegen lösen in Ggw. von HCl 100 ccm AuCl_3 -Lsg., die 10 g Au enthalten, bei zweistündigem Erhitzen 0,469 g braunes Au. Die Menge an gel. Au nimmt mit der Konzentration der AuCl_3 -Lsg. zu. So lösen 100 ccm einer 30,3 g Au in Form von AuCl_3 enthaltenden Lsg. innerhalb 2 Stdn. bei 100° 1,075 g braunes Au.

Diese in der Hitze klaren salzsauren Goldlsgg. scheiden beim Erkalten beträchtliche Mengen von Gold in schönen, rhombischen Tetra- u. Dodekaedern ab. So kristallisieren aus einer solchen Lsg. von 1,185 g Au beim Abkühlen bis auf -10° im ganzen 1,00 g Au wieder aus. Die Best. der magnetischen Empfindlichkeit des kristallisierten Au ergab, daß dieses Gold ausschließlich aus braunem β -Gold besteht. Der in der salzsauren Goldchloridlsg. unl. Anteil des braunen Au ist in der Hauptsache gelbes α -Gold, so daß man das AuCl_3 als ein Mittel zur

eingehenden Studium unterzogen. V. MEYER hatte bei der Spaltung in Blausäure und CO_2 nur 50% des C, bzw. N wiedererhalten, Cyansäure hatte er nicht auffinden können. Demgegenüber gelang es Vf., mittels der Rk. von E. A. SCHNEIDER mit Kobaltacetat die vollständige *Abwesenheit von Cyansäure* bei der Einw. von Alkali auf Chloraloxim zu konstatieren. Ferner hat Vf. in Gemeinschaft mit Egidi ein Kupfersalz aus dem Reaktionsgemisch isoliert, dem er die Konstitution eines Oximidoacetats, $(\text{HO}\cdot\text{N}=\text{C}\cdot\text{CO}_2)_2\text{Cu}$, zuschreibt. Die daraus gewonnene freie S. ist der bereits bekannten Oximidoessigsäure in vielen Punkten sehr ähnlich, aber nicht mit ihr identisch. Zweifellos handelt es sich hier um ein Gemisch der *Oximidoessigsäure* (Antialdoximsyncarbonsäure) (I.) mit dem noch unbekanntem



Stereoisomeren (Synaldoximanticarbonsäure) (II.). Die Erklärung der Rk. ist nach Vf. folgende: Das VICTOR MEYERSche sirupöse Chloraloxim ist im Gegensatz zu HANTZSCH (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 25. 701; C. 92. II. 622) ein Gemisch der beiden Stereoisomeren. In der ersten Phase der Rk. wird durch die Einw. des Alkalis, bzw. W. alles Chlor als Chlorid, bzw. HCl abgespalten unter B. der entsprechenden 2 *stereoisomeren Oximidoessigsäuren*. Von diesen ist die eine Form, die *Antialdoximsyncarbonsäure* (I.), gegen Alkali beständig, während die andere, die *Synaldoximanticarbonsäure* (II.), wie die meisten Synaldoxime, durch Alkali unter Abspaltung von W. in das entsprechende Nitril $[\text{N}:\text{C}\cdot\text{COOH}]$ übergeführt wird, das seinerseits wieder in $\text{HCN} + \text{CO}_2$ zerfällt (vgl. untenstehende Formulierung). Man kann also aus den Mengenverhältnissen von HCN und CO_2 zum angewendeten Chloraloxim auf die prozentuale Zus. des Ausgangsmaterials aus den beiden Stereoisomeren einen Schluß ziehen. Bei der Einw. von W. findet eine ähnliche, wenn auch langsamere Rk. statt, nur unterbleibt in diesem Falle die B. von Blausäure und CO_2 , da die Synaldoximanticarbonsäure (II.) gegen W. beständig ist:

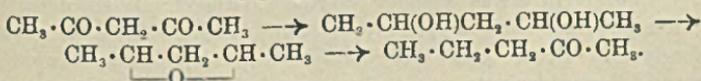


Eine Stütze für seine Ansicht hat Vf. noch in der Tatsache gefunden, daß er durchweg höhere FF. bis zu einem Maximum von 56° für das Chloraloxim (V. MEYER gibt $39\text{--}40^\circ$ an) gefunden hat. Durch Einw. von $\text{HO}\cdot\text{NH}_2$ auf Bromaloxim hat Vf. schließlich noch ein *Bromaloxim*, Krystalle aus Ä., F. 115° , dargestellt. Der experimentelle Teil der vorliegenden Arbeit wurde vom Vf. in Gemeinschaft mit Egidi ausgeführt. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 21. II. 530—35. 27/10. [19/10.*] 1912. Rom. Chem.-pharm. Inst. d. Univ.) CZENSNY.

Wl. Ipatiew, *Katalytische Reaktionen bei hohen Temperaturen und Drucken*. XXV. *Reduktionskatalyse der ungesättigten Aldehyde, Ketone, Alkohole, Diketone und Kohlenhydrate*. — Zur Gewinnung von γ -Methyl- γ -äthyl-n-propylalkohol wurde die Hydrogenisation von β -Methyl- β -äthylacrolein nach SKITA versucht. Trotz des in dem App. für hohe Drucke vorhandenem überschüssigen H_2 trat bei Temp. bis 100° keine Rk. ein. Vf. hat nun mit gutem Erfolge eine Reihe von Rk. durchgeführt, und zwar mit Hilfe seines App. für hohe Drucke, dessen Wirkg. durch Anbringung einer Rührvorrichtung (W. WERCHOWSKY) erhöht wurde. Durch die dadurch gegebene Möglichkeit, fortwährend den Katalysator und die Fl. zu

mischen, wird die Reaktionszeit bedeutend abgekürzt. — Wird β -Methyl- β -äthylacrolein, $C_5H_8 \cdot C(CH_3) : CH \cdot C \llcorner \frac{O}{H}$ (aus Propionaldehyd durch NaOH), im App. für hohen Druck mit reduziertem Pd geschüttelt (unter 110 Atm. H_2 -Druck), so erhält man, besonders nach Wiederholung des Verss., ganz reinen γ -Methyl- γ -äthyl- n -propylalkohol, $C_6H_{14}O$; Kp.₇₅₈ 145—146°; D.¹⁸ 0,8227.

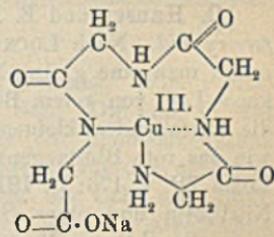
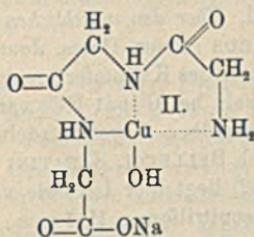
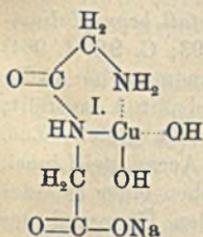
Die Hydrierung des *Mesityloxyds*, $(CH_3)_2C : CH \cdot CO \cdot CH_3$, in Ggw. von Pd unter hohem Druck geht bei 100° recht langsam und führt zu *Methylisobutylketon*; Kp. 114—116°. Beim Hydrieren über Ni bei 145° wird dieses nur teilweise und langsam in Methylisobutylcarbinol übergeführt. — *Citral*, $(CH_3)_2C : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) : CH \cdot CHO$, wird durch Pd bei 110° oder durch Ni + NiO bei 140° im App. für hohe Drucke unter Rühren nur sehr langsam reduziert. Es entsteht *2,6-Dimethyloctan*, $C_{10}H_{22}$; Kp.₁₅ 50—60°; ferner *2,6-Dimethyloctanol-8* u. *Decanol*, $C_{10}H_{20}O$. Letzteres wurde mit Hilfe von Phthalsäureanhydrid gereinigt; Kp.₁₂ 104—105°. Völlig anders verläuft die Hydrierung des Citrals unter Benutzung der neuen Rührvorrichtung; in diesem Falle entsteht als einziges Reaktionsprod. das Decanol. — *Geraniol* wurde hydriert sowohl mit reduziertem Pd bei 110°, wie mit Ni + NiO bei 135—140°; in beiden Fällen ergab sich dasselbe Resultat, nämlich als Hauptprod. Decanol, Kp.₁₀ 101—102°; D.₁₈ 0,8328. Verwendet man bei der Darst. die Rührvorrichtung, so verläuft die Rk. viel schneller. — Mittels der Rührvorrichtung gelingt es sogar, Acetylacetone zu hydrieren, wobei als einziges Reaktionsprod. ein Glykol erscheint. Es wurden 30 g *Acetylacetone* und 1 g Pd unter 116 Atm. H_2 -Druck 6 Stdn. bei 109° geschüttelt; das Reaktionsprod. ist *α, α' -Dimethyltrimethylenglykol*, $CH_3 \cdot CH(OH)CH_2 \cdot CH(OH)CH_3$; Kp. 197—198°; D.¹⁸ 0,9602. — Nimmt man als Katalysator reduziertes Ni und arbeitet bei 135°, so ist das Reaktionsprod. ein Gemisch vom Ausgangsmaterial und *Methyl- n -propylketon*, $C_5H_{10}O$; Kp. 102—104°. Wahrscheinlich geht die Hydrogenisation bis zum Glykol, welches sich aber weiter in das Oxyd des Dimethyltrimethylenglykols verwandelt, worauf letzteres dann zu Methylpropylketon isomerisiert:



Veranlaßt durch die günstigen Erfolge seiner Reduktionsmethode, hat Vf. Verss. zur Hydrierung einiger Kohlenhydrate angestellt, um sie in mehrwertige Alkohole überzuführen. Es zeigte sich, daß die Reduktion von Monosen und Biosen gelingt; auch hier bietet die Katalyse eine Möglichkeit zur bequemen Gewinnung vielwertiger Alkohole aus den entsprechenden Kohlenhydraten. Für diese Reduktion eignet sich nicht nur reduziertes Pd, sondern auch reduziertes Ni + NiO bei 130—135°. Die Reduktion wurde ausgeführt in wss.-alkoh. Lsgg., deren Konzentration zwischen 20 und 30% schwankte; die Lsg. mit dem Katalysator wurde in ein Glasrohr gebracht, welches in den App. für hohe Drucke gesetzt wurde, in den man dann H_2 bis 100 Atm. einpreßte. Mit Pd arbeitete man bei 110° mit Ni bei 130—135°. Wie besondere Verss. lehrten, erfolgt eine Reduktion nur, wenn die Rührvorrichtung in Betrieb ist.

Behandelt man 10 g *Fructose* in 25 g W. + 5 g A. mit 1 g Pd unter 84 Atm. H_2 -Druck 3 Stdn. lang bei 108—109°, so erhält man *d-Mannit*, $C_6H_{14}O_6$; Krystalle; F. 166,5—167°; $[\alpha]_D = +0,71^\circ$. Ganz bis zu Ende konnte indessen die Reduktion nicht geführt werden; das Reaktionsprod. reduzierte noch schwach FEHLINGSsche Lsg. Auch bei Verwendung von Ni geht die Rk. nicht zu Ende. — Unter den gleichen Bedingungen läßt sich bei der *Glucose* die Rk. zu Ende führen; mit Ni (130—135°) dauert der Vers. 6—7 Stdn. und führt zu *d-Sorbit*, $C_6H_{14}O_6$; $[\alpha]_D =$

drücke an: a) „Biuretfärbung“ für ein Purpurrot, das der Färbung einer alkal. Phenolphthaleinlsg. ähnlich ist; b) „Semibiuretfärbung“ für Färbungen von blauerer Tönung, wie sie durch Vermischen von reiner Biuretfärbung mit gewöhnlichem Komplexblau entstehen. Unter c) „Biuretrk. eines Peptids“ verstehen Vff. die Farbrk., die eintritt, wenn man ein mit Cu vollkommen vereinigt Peptid mit viel überschüssigem Alkali versetzt, d. h. also die Färbung seines alkalischen Cu-Salzes. Auf Grund dieser Bezeichnungen sind die Peptide in der folgenden Weise zu klassifizieren: I. Alle einfachen Dipeptide aus Monoaminosäuren, mit Ausnahme ihrer Amidderivate, geben mit Cu in alkal. Lsg. ungefähr die gleiche Färbung, d. h. eine tiefe Blaufärbung ähnlich der des Ammoniakkupferkomplexes. II. Die neutralen Cu-Salze aller Tripeptide aus Monoaminosäuren, mit Ausnahme ihrer Amidderivate und aller Amide von Dipeptiden, verändern ihre Färbung bei Zusatz von überschüssigem Alkali. Sie geben Schattierungen der „Semibiuretfärbung“, wechselnd mit den konstituierenden Aminosäuren u. der Temp. III. Die neutralen Cu-Salze aller Tetrapeptide von Monoaminosäuren und von Amidn von Tripeptiden verändern ihre Färbung bei Zusatz von überschüssigem Alkali vom Tiefblau ihres neutralen Cu-Komplexes zur purpurroten „Biuretfärbung“. Zur Gruppe I. gehören alle Verbb., die, wie z. B. alkal. *Kupferglycylglycin* (I.), sich so mit Cu vereinigen, daß nur zwei N-Atome mit dem Cu einen (fünf- oder sechsgliedrigen) Ring bilden, der in überschüssigem Alkali beständig ist. Bei der Gruppe II sind, wie z. B. beim alkal. *Kupferglycylglycylglycin* (II.), drei N-Atome zu einem in überschüssigem Alkali beständigen Ring vereinigt, während die „wirkliche Biuretfärbung“ der Gruppe III dann eintritt, wenn vier N-Atome mit Cu zu einem in Alkali beständigen Ringsystem, wie z. B. beim alkal. *Kupfertriglycylglycin* (III.), vereinigt sind.



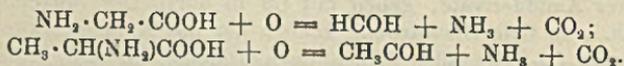
Im experimentellen Teil beschreiben Vff. zunächst Mol.-Gew.-Bestst. nach der Gefrierpunktmethode, mit *Glycin*, *Kupferglycylglycin*, *Kupferglycylphenylglycin*, *Kupferleucylglycin*, deren Ergebnisse deutlich zeigen, daß sich in wss. Lsgg. nicht zwei Mol. der Kupferkomplexe zu einem Mol. vereinigen.

Biuretkupfer stellten Vff. nach zwei Methoden dar. Erstens wurden ca. 0,1000 g Biuret in 20 ccm n. NaOH gel. und unter beständigem Rühren im Kältegemisch kleine Mengen von kaltem Kupferhydroxyd zugesetzt, bis die rote Biuretfärbung eine schwach blaue Tönung annahm. Das Biuretkupfer wurde dann in Essigsäure gel. und in der üblichen Weise titriert. Zweitens wurden ca. 0,1000 g Biuret in verschiedenen Mengen n. NaOH (30, 40, 50 ccm) gel. und mit kaltem Kupferhydroxyd im Überschuß versetzt. Nach 5–10 Minuten langem Rühren wurde durch einen Goochtiiegel filtriert und Cu titrimetrisch bestimmt. In beiden Fällen entsprachen die gefundenen Mengen Cu der Formel (Biuret)₂Cu₁. (Amer. Chem. Journ. 48. 383–411. Nov. 1912. New-York City, HARRIMAN Research Lab. ROOSEVELT Hospital.)

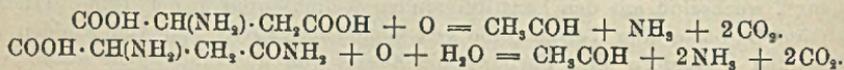
ALEXANDER.

Domenico Ganassini, *Durch Sonnenlicht hervorgerufene chemische Reaktionen*. Nach einer Zusammenstellung der Literatur über chemische *Lichturkg.* schildert

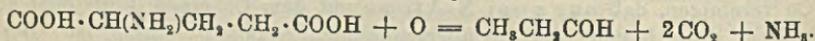
Vf. seine Verss. mit 1- u. 2-basischen *Aminosäuren*. Die wss. Lsg. der betreffenden Verb. wurde 3—4 Tage dem Sonnenlichte ausgesetzt, während eine Kontrollsg. im Dunkeln aufbewahrt wurde. Nach einiger Zeit wurde überschüssiges MgO zugesetzt und nach Zusatz von rotem Lackmuspapier das Ganze sich selbst überlassen. Bei der belichteten Probe bläute sich bald das Lackmuspapier. Es wurde konstatiert, daß bei Belichtung *Glykokoll* u. *Alanin* allmählich zers. werden unter Abspaltung von Formaldehyd, resp. Acetaldehyd und B. von NH_3 und CO_2 , im Sinne der Gleichungen:



Bei *Asparaginsäure* und *Asparagin* bildet sich bei der Belichtung neben NH_3 Acetaldehyd.



Glutaminsäure zers. sich nur langsam unter dem Einfluß des Lichtes, zerfällt aber endlich in Propylaldehyd, NH_3 und CO_2 .



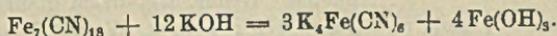
Vf. bespricht dann die durch diese Verss. möglichen Spekulationen betreffs der physiologischen Vorgänge in der Pflanze unter Einfluß des Sonnenlichtes. (*Giorn. Farm. Chim.* 61. 439—44. Oktober. 481—91. November. [Oktober.] 1912. Pavia. *Physiolog. Inst. d. Univ.*)

GRIMME.

O. Hauser und E. Biesalski, *Über den angeblichen Isomeriefall beim Kaliumferricyanid*. Nach LOCKE, EDWARDS (*Amer. Chem. Journ.* 21. 193; C. 99. I. 964) erhält man eine grüne Modifikation des Kaliumferricyanids, wenn man eine mäßig konz. Lsg. von rotem Blutlaugensalz bei 0° mit HCl versetzt und mit A. ausfällt; die ausfallenden kleinen, grünlichgelben Krystallnadeln zeigen die gleiche Zus. wie das rote Blutlaugensalz. Nach BELLUCCI, SABATINI (*Atti R. Accad. dei Lincei*, Roma 20. I. 176; C. 1911. I. 1282) liegt hier Isomerie vor zwischen einer α - oder Nitrilform und einer β - oder Isonitrilform; H-Ionen sollen den Übergang der α - in die β -Form, Hydroxylionen die entgegengesetzte Rk. hervorrufen. Auffällig ist, daß sowohl die Lsg. der β -Form, sowie auch die aus ihr erhaltenen Schwermetallsalzniederschläge niemals eine reine Farbe zeigen, sondern eine Nuance, wie sie häufig bei Gemischen verschiedener gefärbter Substanzen zu beobachten ist. Inzwischen hat PIUTTI festgestellt, daß die Extinktionskurven beider Salze vollkommen übereinstimmen. — Vf. haben nun den Nachweis führen können, daß die grüne Form weiter nichts ist, als durch geringe Mengen von Berliner Blau verunreinigtes rotes Blutlaugensalz und ihre Lsg. eine kolloidale Lsg. von Berliner Blau in der Lsg. jenes Salzes.

Eine Lsg. von rotem Blutlaugensalz hat die Eigenschaft, frisch gefälltes Berliner Blau aufzulösen, wobei sie dieselbe olivgrüne Färbung annimmt, welche auch die Lsg. der angeblichen β -Form zeigte. Bei der Unters. im Spektrophotometer ergibt sich kein Unterschied zwischen dieser Lsg. und derjenigen des roten Blutlaugensalzes. Durch die Unters. im Kardioidultramikroskop von SIEDENTOPF-ZETZ ließ sich die kolloidale Natur dieser Lsg. leicht erweisen; man bemerkt disperse Teilchen von ca. 60 $\mu\mu$. Bei der Ultrafiltration durch ein BECHHOLDSches Ultrafilter hinterblieb nach vollkommener Diffusion des Kaliumferricyanids Berliner Blau. — Eine künstlich hergestellte Lsg. von Berliner Blau in Kaliumferricyanidlsg. liefert mit den Lsgg. der als charakteristisch angegebenen Fällungsmittel Ndd. von

genau demselben Farbenton wie die Lsgg. der „ β -Form.“ — Auch die angebliche Umwandlung der „grünen Form“ in die rote durch Hydroxylionen läßt sich an der künstlich erzeugten Lsg. zeigen. Sie beruht auf der bekannten Zers. des Berliner Blaus in Ferrihydroxyd und Ferrocyankalium:

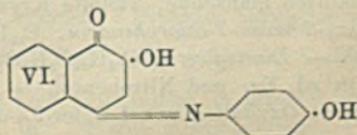
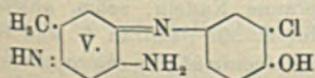
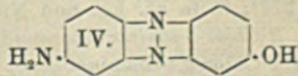
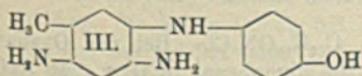
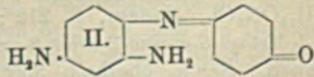
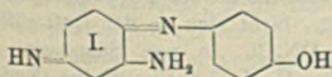


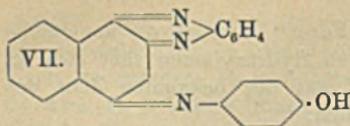
Das $\text{Fe}(\text{OH})_3$ bleibt zunächst in der Blutlaugensalzlsg. kolloidal gel., was sich wieder durch ultramikroskopische Unters., sowie durch Ultrafiltration nachweisen ließ.

Auch die verschiedene Färbung und der (vielleicht) andersartige Habitus der Krystalle der β -Form verliert jede Bedeutung, wenn man daran denkt, daß krystallisierende Substanzen häufig eine spezifische Fähigkeit zeigen, bei ihrer Ausscheidung gleichzeitig in der Lsg. anwesende Kolloide an den bereits gebildeten Krystallflächen zu adsorbieren und dadurch die eigene Krystallisationsfähigkeit sehr stark herunterzusetzen. Es läßt sich auch an den künstlich hergestellten Lsgg. beobachten, daß durch das an den Krystallen des roten Blutlaugensalzes adsorbierte Berliner Blau infolge der Superposition der beiden Färbungen die schmutzigrüne Färbung entsteht. — Als einziger Beweis für das Vorhandensein der beiden Modifikationen bliebe somit nur die B. eines Ferriimidoäthers aus dem roten Blutlaugensalz. Indessen läßt sich dieser Ä. auch aus der grünen Form herstellen, nur erfolgt die B. schwerer und in geringerer Ausbeute. — Kaliumferriicyanidlegg. scheiden bei langem Stehen am Licht Berliner Blau ab, besonders leicht in Ggw. von Wasserstoffionen. Die Grünfärbung erklärt sich aus der Superposition der Färbungen. Da schon sehr geringe Mengen Berliner Blau die Färbung hervorrufen, so ist es erklärlich, daß die Methoden der gewöhnlichen quantitativen Analyse hier versagen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3516—21. 7/12. [25/11.] 1912. Berlin. Technol. Inst. d. Univ. u. anorg. Lab. d. Techn. Hochschule.)

JOST.

Fritz Ullmann und Johann Gnaedinger, Über Indamine. Gibt man zu einer verd. wss. Lsg. von m-Phenylendiamin salzsaures p-Aminophenol und dann verd. NaOH und leitet Luft durch die Lsg., so erhält man das 5-Aminochinonimid-(1-p-oxyanil-(4) (I), das bereits von NIETZKI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28. 2974; C. 96. I. 159) mit der Formel II. beschrieben worden ist. Da die Verb. in k., verd. Lauge all. ist, und beim Behandeln mit SS. kein Chinon nachgewiesen werden kann, so dürfte ihr die Indaminformel I. zukommen. Das oben angegebene Verf. kann allgemein für die Darst. von Indaminen Anwendung finden. Die Indamine lassen sich mittels Hydrosulfit zu den entsprechenden Diaminooxydiphenylaminen reduzieren und geben beim Erhitzen mit W. unter gleichzeitigem Einblasen von Luft die entsprechenden Aminoxyphenazine, die sich durch ihre Diacetylderivate charakterisieren lassen.





3 Mol. Krystallwasser, zers. sich gegen 165°; l. in h. W. mit blauer Farbe, ll. in A., l. in sd. Bzl. mit blauer Farbe, unl. in Lg., l. in konz. H₂SO₄ mit trüber, grüner Farbe, die mit einigen Tropfen W. in Violett und bei starker Verdünnung in Rot umschlägt; l. in verd. NaOH mit bordeauxroter Farbe, die bei starkem Verdünnen mit W. violett wird. Die wss. Lsg. wird beim Kochen mißfarbig und schließlich braunrot unter Abscheidung eines roten Körpers (Azin). — *5-Methyl-2,4-diamino-4'-oxydiphenylamin* (III.). Aus dem Indamin in NaOH mittels Hydrosulfit. Krystalle, F. 215°; etwas l. in W., ll. in Eg. und A., unl. in Bzl. u. Lg. Oxydiert sich beim Liegen an der Luft, in wss. Lsg., sowie in NaOH. — C₁₃H₁₅ON₃, H₂SO₄. Nadeln, F. 202°; l. in W. u. A., swl. in Eg. — *7-Methyl-6-amino-3-oxypheiazin*, C₁₃H₁₁ON₃ (Formel analog IV.). Beim Erwärmen des Indamins mit W. auf dem Wasserbade unter gleichzeitigem Einblasen von Luft. Rote Nadeln mit grünem Reflex, schm. oberhalb 360°; unl. in W., Bzl., Lg., wl. in sd. A. mit orangegelber Farbe und grüner Fluoreszenz, l. in Essigsäure mit orangeroter Farbe, in konz. H₂SO₄ mit blauvioletter Farbe, die beim Verdünnen mit W. braunrot wird, und in verd. Alkalien mit oranger Farbe. — C₁₃H₁₁ON₃, HCl. Rote Nadeln mit grünem Oberflächenschimmer aus W., schm. oberhalb 360°, wl. in wss. A. — *Diacetylverb.*, C₁₇H₁₅O₃N₃. Aus dem Azin, Acetanhydrid und Na-Acetat. Gelbe Blättchen aus Nitrobenzol, schwärzt sich bei 282°, schm. bei 291°; unl. in W., A., Bzl., Ä., Lg., wl. in h. Essigsäure mit gelber Farbe, l. in konz. H₂SO₄ mit gelbroter Farbe, die auf Zusatz von W. in Orange umschlägt.

5-Aminochinonimid-(1)-p-oxyanil-(4) (I.). Beim Einblasen von Luft in eine wss. Lsg. von m-Phenylendiaminsulfat und p-Aminophenolchlorhydrat, die mit NaOH versetzt wird. Violettblaue, seidenglänzende Nadeln mit 2 Mol. Krystallwasser, F. 133°, l. in A. mit blauer Farbe. — *2,4-Diamino-4-oxydiphenylamin*, C₁₂H₁₁ON₂ (NIETZKI). Aus dem 2,4-Dinitroxydiphenylamin oder dem Indamin mittels Hydrosulfit. Nadeln, F. 204°, ll. in A.; färbt sich infolge Oxydation dunkel. — *6-Amino-3-oxypheiazin* (IV.). Beim Erwärmen der mit W. verd., ammoniakalischen Lsg. des Indamins unter gleichzeitigem Einblasen von Luft. Beginnt bei 358° zu sintern u. schm. oberhalb 360°, nicht bei 268°, wie NIETZKI angibt, unl. in Bzl. und Lg., ll. in h. A. mit orangegelber Farbe u. grüner Fluoreszenz. — *Diacetylverb.*, C₁₆H₁₃O₂N₃. Gelbe Blättchen aus Nitrobenzol, F. 275° (NIETZKI: F. 258°); wl. in A. mit gelber Farbe, l. in h. Eg. mit gelber Farbe, unl. in W. und Bzl. — *2-Methyl-5-aminochinonimid-(1)-oxychloranil-(4)* (V.). Aus 2-Chlor-4-aminophenol u. m-Toluyldiamin in alkal. Lsg. unter Einblasen von Luft. Violette, metallisch glänzende Nadeln mit 1 Mol. Krystallwasser, F. 185°. — *5-Methyl-2,4-diamino-3-chlor-4-oxydiphenylamin*, C₁₃H₁₄ON₂Cl. Nadeln, F. 212°; ll. in A. und Eg., färbt sich an der Luft rötlich. — *7-Methyl-6-amino-2-chlor-3-oxypheiazin*, C₁₃H₁₀ON₂Cl. In wss. Suspension gewonnen. Schm. oberhalb 360°. — *Diacetylverb.*, C₁₇H₁₄O₃N₃Cl. Gelbe Nadeln, F. 274°; ll. in sd. Eg. und Nitrobenzol.

2-Chlor-5-aminochinonimid-(1)-p-oxyanil-(4), C₁₂H₁₀ON₂Cl. Bei der Oxydation von 1-Chlor-2,4-diaminobenzol und salzsaurem p-Aminophenol in Ggw. von NaOH. Metallisch glänzende, violette Krystalle mit 1 Mol. W.; zers. sich gegen 108°. — *3-Oxy-6-amino-7-chlorphenazin*, C₁₁H₈ON₂Cl. Rotbraune Nadeln, schm. oberhalb 360°. — *Diacetylverb.*, C₁₆H₂₂O₃N₃Cl. Gelbe Nadeln, F. 307°; unl. in A. und Bzl., ll. in sd. Eg. und Nitrobenzol. — *2-Chlor-5-aminochinonimid-(1)-p-chloroxyanil-(4)*. Bei der Oxydation von 1-Chlor-2,4-diaminobenzol u. 2-Chlor-4-aminophenol in Ggw.

von NaOH. Metallisch glänzende, violette Krystalle mit 1 Mol. W., zers. sich gegen 128°. — β -Oxynaphthochinon-p-oxyanil (VI.). Bei der Oxydation von α -Naphthol u. salzsaurem p-Aminophenol in Ggw. von NaOH oder beim Zusammengießen einer wss. Lsg. von 1,2-naphthochinon-4-sulfosaurem K mit einer gleichen Lsg. von salzsaurem p-Aminophenol. Grüne, glänzende Blättchen aus Pyridin; verliert bei 120° seinen Glanz und geht in ein rotes Pulver über; F. 298°; unl. in W., Bzl. u. Ä., ll. in A. und Pyridin mit tieferer Farbe, wl. in sd. Essigsäure, l. in verd. Alkalien mit violetter Farbe und in konz. H₂SO₄ mit braunroter. — Oxyanilino-naphthazin (VII.). Aus der eben beschriebenen Verb. und o-Phenylendiamin in A. Orangefarbene Krystalle aus A., F. 291°; unl. in W. und Bzl., wl. in sd. A. mit roter Farbe, l. in Eg. mit purpurroter Farbe und in konz. H₂SO₄ mit grüner Farbe. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3437—46. 7/12. [18/11.] 1912.) SCHMIDT.

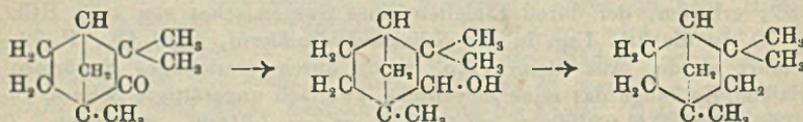
F. W. Semmler und Felix Risse, *Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle. Über das Sesquiterpen Selinen und seine Derivate.* Die Untersuchung von SCHIMMEL & Co. (Geschäftsber. April 1910. 95; C. 1910. I. 1718) über das Selinen, C₁₅H₂₄, aus Selleriesamenöl wurde fortgesetzt. Aus dem Rohselinen wurde durch Dest. über Na ein KW-stoff, Kp.₁₇ 136—139°, D.²⁰ 0,9107, n_D = 1,50311, $\alpha_D = +31^\circ 36'$, erhalten, der durch Einleiten eines Gasgemisches von 1 Tl. HCl und 3 Tln. CO₂ in die äth. Lsg. in das Selinendihydrochlorid, C₁₅H₃₈Cl₂, F. 72—74°, übergeführt wurde. Aus dieser Verb. wurde durch vorsichtiges Erwärmen mit methylalkoh. Kalilauge das reine bicyclische, zweifach ungesättigte Selinen, C₁₅H₂₄, Kp.₁₁ 128—132°, D.²⁰ 0,9190, n_D = 1,50920, $\alpha_D = +61^\circ 36'$, gewonnen. Tetrahydroselinen, C₁₅H₂₈. Diese Verb. läßt sich entweder durch Reduktion des Dihydrochlorids mit Na und A. nach LADENBURG oder aus Selinen durch Reduktion mit H bei Ggw. von feinverteiltem Pt nach WILLSTÄTTER gewinnen, Kp.₁₀ 125—126°, D.²⁰ 0,8889, n_D = 1,48375, $\alpha_D = +1^\circ 12'$, und Kp._{10,5} 126—128°, D.²⁰ 0,8881, n_D = 1,48259, $\alpha_D = +7^\circ$. Darst. des bicyclischen, einfach ungesättigten Alkohols Selinenol, C₁₅H₂₆O. Das Dihydrochlorid wurde mit Kalkmilch unter Rühren 36 Stdn. auf 95° erwärmt. Das gelbe Öl, Kp.₁₉ 155—163°, D.²⁰ 0,9627, enthält noch etwas Selinen, C₁₅H₂₄, und wahrscheinlich das Glykol, C₁₅H₂₆O₂. Die B. des Selinenols kommt dadurch zustande, daß durch Kalkmilch 1 Cl-Atom mit 1 H-Atom als HCl abgespalten wird, während das andere durch die Hydroxylgruppe ersetzt wird. Durch Reduktion des Selinenols mit Pt u. H läßt sich leicht das Dihydroselinenol, C₁₅H₂₈O, erhalten, weiße Nadeln aus Eg. und W., F. 86—87°, Kp.₁₀ 156—160°, das sich zum Nachweis des Selinens sehr eignet. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3301—7. 23/11. [9/11.] 1912. Breslau. Lab. d. Techn. Hochsch.) ALEFELD.

Wl. Ipatiew, *Über Zusammenwirken der Katalysatoren.* Es hat sich gezeigt, daß CuO oder reduziertes Cu im App. für hohen Druck beträchtlich an katalytischer Wrkg. verlieren, wenn man statt des eisernen Reaktionsrohres ein solches aus Phosphorbronze verwendet. Weitere Verss. haben dargetan, daß ein Gemisch zweier, in ihrer Wrkg. verschiedener Katalysatoren, ganz andere Eigenschaften besitzen kann als jeder einzelne dieser Körper. Z. B. liefert Campher mit Nickel-oxyd im App. für hohen Druck bei 320—350° Borneol; mit Tonerde als Katalysator bildet dieses bei 350—360° Campher zurück. Verwendet man dagegen beide Katalysatoren gleichzeitig, so erhält man aus Campher in schneller Rk. bei 200° Isocamphan. Wahrscheinlich sind bei dieser Rk. folgende 3 Prozesse anzunehmen: $C_{10}H_{16}O + H_2 \rightarrow C_{10}H_{18}O$; $C_{10}H_{18}O - H_2O \rightarrow C_{10}H_{16}$; $C_{10}H_{16} + H_2 \rightarrow C_{10}H_{18}$. Da mit NiO allein selbst bei 400° aus Campher kein Isocamphan zu erhalten ist, so ist die Erniedrigung der Rk.-Temp. der Ggw. der Tonerde zuzuschreiben. Vf.

nennt derartige Rkk. hydrolytische Reduktionen. — Läßt man auf Borneol H_2 bei 220° in Ggw. von NiO und Al_2O_3 einwirken, so entsteht kristallinisches Isocamphan; mit CuO an Stelle von NiO liefern Borneol u. Isoborneol nur Camphen. Man kann annehmen, daß sich eine labile Komplexverb. NiO, Al_2O_3 bildet, die sich unter Ausscheidung der Komponenten in statu nascendi zers., wodurch die Wrkg. der Katalysatoren viel energischer wird.

Bei der Reduktionsreaktion des Camphers wird als primärer Katalysator NiO dienen; denn damit der sekundäre, die Tonerde, die B. des Camphens bewirken kann, ist zunächst die B. von Borneol nötig. Beim Borneol dagegen ist Al_2O_3 primärer Katalysator; das entstandene Camphen wird dann durch NiO reduziert. Trotzdem die Rk. in Ggw. von H_2 ausgeführt wird, geht unter dem Einflusse der Tonerde die Reduktion des gebildeten Camphens nicht vor sich, weil — bei Verwendung von CuO oder Cu als sekundären Katalysator — die Temp. (200°) viel zu gering für die Hydrogenisation der Doppelbindung ist.

Hydrogenisation der Terpene (gemeinsam mit N. Matow). Zur Darst. des Fenchans aus Fenchon muß letzteres durch Hydrogenisation in Fenchol und dieses durch Abspaltung von Wasser (Al_2O_3) in Fenchon übergeführt werden, aus welchem dann durch Hydrogenisation Fenchon entsteht:



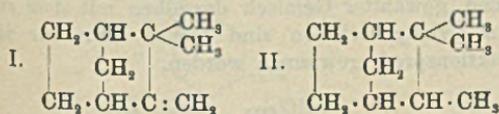
Der Übergang von Fenchon zum Alkohol geschieht durch katalytische Hydrogenisation in Ggw. von NiO bei 240° unter H_2 -Druck mit ausgezeichneter Ausbeute. Das Fenchol, $C_{10}H_{18}O$, zeigt $Kp_{75.1}$ 196° ; D_{20}^{20} $0,9554$; $\alpha = 0^\circ$. Der Übergang von Fenchol zu Fenchon durch Abspaltung von W. unter Einw. von Tonerde vollzieht sich sehr schwer; die Ausbeute ist sehr gering; $Kp_{74.5,5}$ 150 bis 160° ; D_{20}^{20} $0,8397$; $n_D^{20} = 1,44909$. Da man auch über die Bromverb. Fenchon in geringer Ausbeute erhält, wurde zur Darst. des Fenchans direkt vom Fenchol ausgegangen; man erhitzte 40 g von diesem $2,5$ g NiO und $1,5$ g Tonerde bei 110 Atm. H_2 -Druck in 12 – 14 Stdn. auf 215° . Das als Hauptprod. entstehende Fenchan, $C_{10}H_{18}$, zeigt $Kp_{73.7,3}$ 162 – 163° ; D_{17}^{17} $0,8766$; D_{20}^{20} $0,8733$; $n_D^{17} = 1,45409$; $[\alpha]_D = -19,83^\circ$. — Die Hydrogenisation des Camphens unter H_2 -Druck in Ggw. von NiO geht am besten bei 240° vonstatten und dauert 12 – 15 Stdn. Das Rk-Prod. ist ein fester Stoff von campherartigem Geruche; $Kp_{75.8}$ $162,5$ – $163,5^\circ$; Kristalle aus absol. A.; F. $53,5$ – 57° ; $\alpha = 0^\circ$; D_{19}^{19} $0,8457$; sll. in Ä., Lg., Methyl- und Äthylalkohol. Es liegt Isocamphan vor, welches sich sehr wenig von dem nach SABATIER, SENDERENS aus Camphen erhaltenen unterscheidet. Man erhält Isocamphan auch aus Borneol durch Erhitzen in Ggw. von Tonerde und NiO auf ca. 220° unter H_2 -Druck; das gewonnene Prod. bildet Kristalle aus A.; F. 63 bis $64,5^\circ$; $Kp_{75.7}$ 164° ; D_{19}^{19} $0,84157$; $[\alpha]_D = -8,50^\circ$ ($2,932$ g in $33,4938$ g A.). Bei 200° verläuft die Rk. sehr langsam, u. es bleibt sehr viel unangegriffenes Borneol zurück. — Isoborneol liefert mit Al_2O_3 bei 350 – 360° kristallinisches Camphen, daneben beträchtliche Mengen Kondensationsprodd. Wirken dagegen die Katalysatoren NiO und Al_2O_3 zusammen, so erhält man bei 215° direkt Isocamphan; Eigenschaften: Kristalle aus A. vom F. $62,5$ – 64° ; $Kp_{75.1}$ 164 – $164,5^\circ$; D_{19}^{19} $0,84293$; $[\alpha]_D = -2,81^\circ$ ($2,2795$ g in $25,4056$ g A.).

Durch Zusammenwirken der Reduktions- und Dehydrationskatalysatoren läßt sich der Übergang von Alkoholen zu gesättigten cyclischen KW-stoffen ausführen; auch bei Ketonen ergibt die Methode vortreffliche Resultate. Durch Erhitzen von

30 g *Carvomenthon* mit 2,5 g NiO und 1,5 g Tonerde auf 200° unter H₂-Druck wurde reines *Menthan* erhalten. Zur erfolgreichen Hydrogenisation des *Camphers* darf man beim Erhitzen die Temp. nicht hastig und nicht über 205° treiben, weil sonst der *Campher* sublimiert. Es wurden 30 g *Campher* mit 3 g NiO und 1,5 g Tonerde bei 200° während 24 Stdn. unter H₂-Druck erhitzt; auch hier bildet sich *Isocamphan*; Krystalle aus A.; F. 64,5–65,5°; Kp.⁷⁵⁷ 164–165°; D.⁷⁰ 0,8462; $[\alpha]_D = -3,95^\circ$ (0,7663 g in 16,5602 g A.). Die Eigenschaften der *Isocamphane* verschiedener Darst. sind in folgender Tabelle enthalten:

Isocamphane aus:	Kp.	Druck	F.	D. ⁷⁰	$[\alpha]_D^{17}$
Camphen	162,5–163,5°	761	55,5–57°	0,8457	0°
Borneol	164°	757	63–64,5°	0,8416	–8,50°
Isoborneol	164–164,5°	756	62,5–64°	0,8429	–2,81°
Campher	164–165°	757	64,5–65,5°	0,8462	–3,95°

Die einzelnen Prodd. zeigen also wenig Verschiedenheit in ihren Eigenschaften. Nimmt man für *Camphen* WAGNERS Formel (I) an, so muß die Struktur des *Isocamphans* durch II. ausgedrückt werden. Das sog. *Isohydrocamphan*, von SEMMLER



durch Erhitzen von *Isoborneol* mit Zinkstaub unter Druck bei 220° erhalten (F. 85°), ist höchstwahrscheinlich nicht einheitlich. — *Isocamphan* muß auf Grund

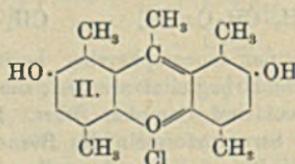
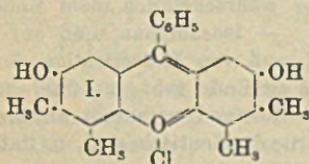
der B. einen *Isocampherring* besitzen; seine B. muß von *Isomerisation* der Ausgangsprodd. begleitet werden, die jedenfalls bis zu Ende geht und über *Borneol*, *Isoborneol* und *Campher* führt. Dieser letztere Umstand veranlaßt anzunehmen, daß die Strukturformeln des *Borneols* und *Isoborneols* identisch sind, u. daß diese Alkohole *Raumisomere* darstellen.

Wenn man statt NiO und Al₂O₃ ein Gemisch von CuO und Al₂O₃ als Katalysator anwendet, so ergeben die *Terpenalkohole* statt der *Grenzkohlenwasserstoffe* solche mit *Doppelbindung*. *Borneol* (30 g) liefert, mit Al₂O₃ und CuO unter H₂-Druck (50 Atm.) auf 200–220° erhitzt, ein Gemisch von festem und fl. (30°) *Camphen*. Das feste *Camphen* bildete Krystalle aus A.; F. 60–62,5°; Kp.⁷⁶⁸ 156–159°; D.⁷⁰ 0,85075. — Das fl. *Camphen* zeigte nach der Dest. Kp.⁷⁶⁸ 155–160°; D.¹⁶ 0,8688; n¹⁶ = 1,45819; $[\alpha]_D = 1,61^\circ$. Gibt durch HCl-Addition ein Chlorid vom F. 140°. Liefert bei der Hydrogenisation in Ggw. von NiO unter Aufnahme von 2 H fl. *Isocamphan*; Kp. 160–165°; D.¹⁸ 0,85204; n¹⁸ = 1,45009; $[\alpha]_D = 0^\circ$ (identisch mit dem von LIPP nach SABATIER aus *Camphen* erhaltenen). Die Ansicht LIPPS, daß sich das Prod. aus ASCHANS *Pinolen* bildet und im technischen *Camphen* enthalten ist, entspricht nicht der Wirklichkeit. — Durch Erhitzen auf 200° (20 Stdn.) von *Isoborneol* mit Al₂O₃ und CuO unter 65 Atm. H₂-Druck erhält man ein festes *Camphen*; Kp.⁷⁶⁸ 162–167°; F. 53,5°; D.⁷⁰ 0,85092; n⁶⁰ = 1,44244.

Dehydratation des *Hexahydro-o-kresols* in Ggw. von Al₂O₃ und CuO (mit O. Routala). *Hexahydro-o-kresol* liefert (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 3383; C. 1911. I. 220) in Ggw. von Al₂O₃ bei 350° *Methylcyclohexen*. Verwendet man Al₂O₃ + CuO als Katalysator, so erhält man bei 240° einen KW-stoff, der hauptsächlich aus einem Isomeren besteht, welches sich durch Abspaltung von W. gebildet hat. Dieses $\Delta^{1,2}$ -*Methylcyclohexen*, C₇H₁₂, zeigt Kp.^{759,8} 107,5–108,5°; D.¹⁸ 0,8075, D.¹⁸ 0,8063; n¹⁸ = 1,44094. — *Nitroschlorid*, C₇H₁₁ONCl, aus *Amylnitrit*, *Methylcyclohexen* und HCl (1,19); Krystalle aus Bzl.; F. 102°; sehr unbeständig. Geht beim Aufbewahren in das *Oxim* C₇H₁₀:N·OH, über. — *Nitrosat des Methylcyclohexens*, C₇H₁₂O₄N₂, durch Einw. von *Amylnitrit*, *Essigsäure* und HNO₃ (1,40);

Krystalle aus Bzl.; F. 115°. — Durch langsames Eingießen des KW-stoffs in die k., essigsäure Lsg. von HBr entsteht Brommethylcyclohexan; farblose Fl.; Kp. 156–160°; D.₁₈¹⁸ 1,2544; n¹⁸ = 1,48168; wird an der Luft schnell braun. Liefert mit Ag₂O in der Hauptsache das Ausgangsmaterial, Methylcyclohexen-(Δ-1,2); F. 107–108,5°; D.₁₈¹⁸ 0,8102; n¹⁸ = 1,43943. Bei der Rk. entsteht nur wenig *Methylcyclohexanol*. Auch wenn man erst den Essigester darstellt und diesen verseift, ist die Ausbeute nicht größer; Kp.₇₃₉ 159–164°; D.₁₈¹⁸ 0,9417; n¹⁸ = 1,45179. — *Essigester*, C₉H₁₆O₂, aus Brommethylcyclohexan und essigsäurem Ag (hauptsächlich entsteht Methylcyclohexen); Kp. 182–187°; D.₁₈¹⁸ 0,9536; n¹⁸ = 1,43862. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3205–18. 23/11. [30.9.] 1912. St. Petersburg. Chem. Lab. d. MICHAJLOWSCHEN Artill.-Akad.) JOST.

F. Kehrman und Th. E. Stiller, *Über die Benzene der Xylohydrochinone*. (Vorläufige Mitteilung.) Die Xylohydrochinone geben bei der Kondensation mit Benzaldehyd nach dem für das Hydrochinon und Tolhydrochinon (LIEBIGS Ann. 372. 342; C. 1910. I. 1926) angegebenen Verf. keine Xanthenderivate, bezw. Benzene. Diese Verb. werden beim o- und p-Derivat erhalten, wenn man statt des reinen Hydrochinons ein passend gewähltes Gemisch desselben mit dem zugehörigen Chinon anwendet; aus m-Xylohydrochinon sind bisher keine für die Unters. genügenden Mengen an Reaktionsprod. gewonnen worden.

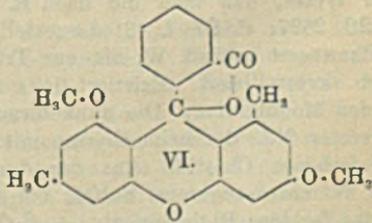
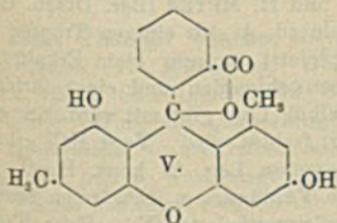
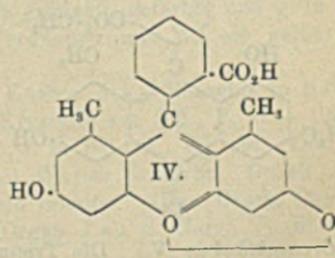
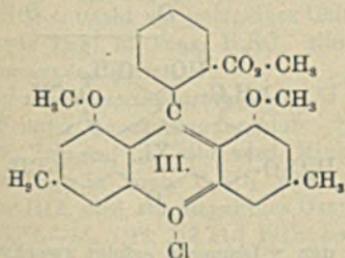
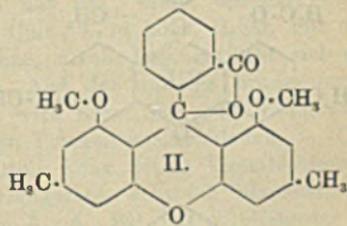
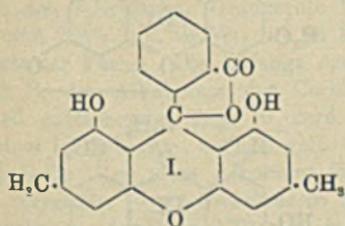


o-Xylohydrochinonbenzeinsalze. Das Chlorid (I.) wird erhalten, wenn man zu einem Gemisch von $\frac{2}{3}$ Mol. *o*-Xylohydrochinon und $\frac{1}{3}$ Mol. *o*-Xylochinon zunächst $\frac{1}{3}$ Mol. Benzaldehyd und dann tropfenweise eine Mischung von gleichen Teilen Eg. und konz. H₂SO₄ hinzufügt und das erhaltene Sulfat (rotbraune Krystalle) in h., wss. Lsg. mit HCl umsetzt. Hellbraune Nadeln oder dunkelbraune Körnchen; swl. in k. W., leichter l. in sd. W. unter geringer Hydrolyse mit dunkelorange-roter Farbe; l. in konz. H₂SO₄ mit orangeroter Farbe, l. in Laugen mit violetter, schnell verblässernder Farbe. Die entfärbte und verd. alkal. Lsg. färbt sich beim Erwärmen hellviolett und wird nach dem Erkalten wieder farblos. Die wss. Lsg. schmeckt bitter. — *Chinhydrontartige Verb. aus dem Anhydrid und Carbinol*, C₂₃H₂₀O₃ + C₂₃H₂₂O₄. Aus dem Chlorid in W. mittels Na-Acetat. Dunkelbraunviolette, etwas grünlich schimmernde Nadeln; unl. in W. und organischen Lösungsmitteln; wird durch starke Essigsäure und verd. Mineralsäuren in die roten Salze zurückverwandelt. — (C₂₃H₂₁O₃Cl)₃PtCl₄. Dunkelrotbraunes, in W. unl. Krystallpulver. — Beim vorsichtigen Ansäuern der farblosen, alkal., mit Ä. überschichteten Lsg. des Benzins mit Essigsäure geht die Carbinolbase farblos in den Ä.; mehr Essigsäure färbt dann orangealb unter Oxoniumsalzbildung.

p-Xylochinon. Beim Hinzufügen einer Lsg. von 5 g *p*-Xylidin in 500 ccm W. + 50 ccm konz. H₂SO₄ zu einer Lsg. von 15 g K₂Cr₂O₇ in 300 ccm W. + 20 ccm konz. H₂SO₄ und bei nachfolgendem schnellem Erwärmen der erhaltenen Mischung auf höchstens 80°. Gelbe Nadeln aus Ä. — *p*-Xylohydrochinon. Aus dem Chinon mittels sd., verd.-salzsaurer SnCl₂-Lsg. Nadeln. — *p*-Xylohydrochinonbenzeinsalze. Das Chlorid (II.) wird analog der entsprechenden *o*-Verb. bei Verwendung von 3 g *p*-Xylochinon auf je 1,5 g *p*-Xylohydrochinon erhalten. Dunkelschwarzbraune Kry-

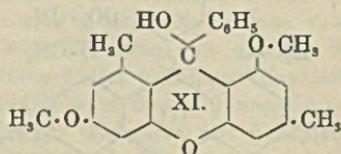
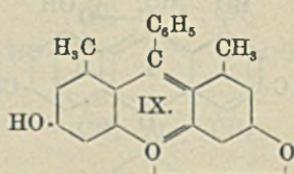
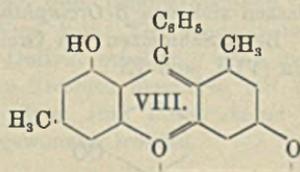
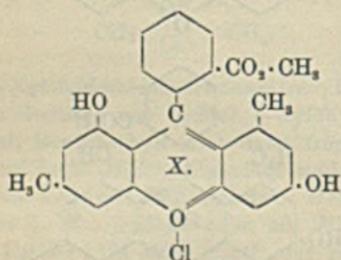
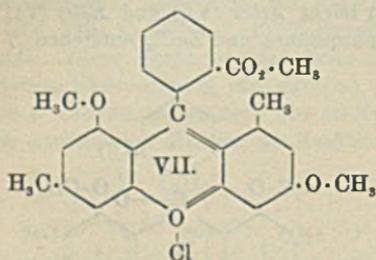
stalle oder bisweilen aus konz. wss. Lsg. mittels wenig konz. HCl dunkelrote Krystalle, zl. in k. W. mit rötlichgelbbrauner Farbe; l. in konz. H_2SO_4 mit gelblichbraunroter Farbe. Färbt sich beim Übergießen mit A. rotbraun u. geht beim Erwärmen mit tief braunroter Farbe in Lsg. Na-Acetat fällt die Base in hellgelben Krystallen, die sich in verd. Laugen mit citronengelber Farbe lösen und mit SS. die braunen Salze zurückbilden. — $(C_{33}H_{31}O_3Cl)_2PtCl_4$. Gelbbraunes, in W. unl. Krystallpulver. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3346—49. 7/12. [11/11.] 1912. Mülhausen i/E. Städt. Chemieschule.) SCHMIDT.

F. Kehrman, Über die Äther und Ester der Phthaleine und Benzene des Orcins. (Vorläufige Mitteilung.) (Mit E. Acker, J. Knop und M. Günther.) α -Orcinphthalein (I.) gibt in alkal. Lsg. mit CH_3J einen in Alkalien unl. Dimethyläther (II.), der mit SS. dunkelrote, leicht hydrolysierbare Oxoniumsalze liefert und mit Methylalkohol und HCl in das Esterchlorid (III.) übergeht. Während γ -Orcinphthalein (IV.) nach keinem der beiden Verf. zur weiteren Unters. geeignete Prod. liefert, lassen sich aus β -Orcinphthalein (V.) leicht Äther (VI.) und Ester (VII.) gewinnen. Beim Schmelzen von Orcin mit Benzoesäure und $ZnCl_2$ entstehen β - und γ -Benzoin (VIII. und IX.).



Das Sulfat des α -Orcinphthaleinmethylesters wird beim Kochen des α -Orcinphthaleins mit Methylalkohol und konz. H_2SO_4 erhalten. Braune Nadeln, unl. in W., l. in konz. H_2SO_4 mit bräunlichblutroter Farbe, in Laugen mit violetter Farbe. Gibt beim Erwärmen mit W. eine schwarze Base. Wird aus der Lsg. in konz. H_2SO_4 unverändert gefällt. — Das bräunlichblutrote Sulfat des α -Orcinphthaleins, in konz. H_2SO_4 gelöst, wird durch wenig W. unter Abscheidung des

farblosen Phthaleins entfärbt. — *Dimethyl- α -orcinephthalein* (II.). Beim Kochen des Phthaleins in verd. NaOH mit CH_3J unter Quecksilberabschluß. Farbloses Krystallpulver; beginnt gegen 300° grau zu werden, schm. nicht bis 365° ; meist fast unl. l. in konz. H_2SO_4 mit bräunlichblutroter Farbe. — *Dimethyl- α -orcinephthaleinmethylester* (III.). Das Chlorid wird erhalten, wenn man Dimethyl- α -orcinephthalein mit Methylalkohol und konz. H_2SO_4 erhitzt und das Reaktionsprod. mit HCl behandelt oder auf die Dimethylverb. mit HCl bei 0° gesättigten Methylalkohol einwirken läßt. Rotbraune, glänzende Nadeln; wird durch W. unter B. eines grünen Nd. hydrolysiert. Aus der rotbraunen, schwach salzsauren Lsg. wird durch Na-Acetat die Base in dunkelblauen Flocken gefällt, die beim Erwärmen oder längeren Stehen teilweise entfärbt werden. Zers. sich beim Kochen mit HCl unter B. von Dimethylorcinephthalein. Die salzsaure Lsg. des Chlorids gibt mit NaOH einen in Ä. l., dunkelblauen Nd., in dem vielleicht die Chinolform oder auch die Chinhydrionform der Base vorliegt. Konz. H_2SO_4 löst gelblichblutrot. — *PtCl₄-Salz*, $(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_6\text{Cl})_2\text{PtCl}_4$. Dunkelrotbraune, glänzende Nadeln.



β -Orcinephthalein (V.). Die Trennung von den γ -Isomeren erfolgt zweckmäßig in der Weise, daß man die nach R. MEYER und H. MEYER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 29. 2627; C. 97. I. 43) dargestellte Lsg. in sd. A. mit einigen Tropfen NH_3 und dann erst mit sd. W. bis zur Trübung versetzt, worauf beim Erkalten die β -Verb. krystallisiert. Existiert in einer gelben chinoiden und einer farblosen, lactoiden Modifikation. Die dunkelbraunrote, alkal. Lsg. gibt mit verd. SS. einen orangefarbenen Nd., der beim Kochen mit der Lsg. farblos wird. Verd. HCl gibt ein orangefarbenes Chlorid. Aus der dunkelorangefarbenen Lsg. in konz. H_2SO_4 fällt wenig W. ein orangefarbenes Sulfat; bei stärkerem Verdünnen u. Erwärmen scheidet sich das farblose Phthalein ab. — *β -Orcinephthaleinmethylester* (X.). Beim Kochen des Phthaleins mit Methylalkohol, der bei 0° mit HCl gesättigt ist. Ziegelrote Nadeln; wl. in W. mit gelbroter Farbe. Beim Kochen der wss. Lsg. scheidet sich die chinoide Form der Base in rotgelben Krystallen aus, die sich in A., Ä. und Bzl. mit orangefarbener Farbe lösen. — *Dimethyl- β -orcinephthalein* (VI.). Analog dem isomeren α -Derivat erhalten. Körnige Krystalle aus Bzl., schm. zwischen 247° und 250° ; zl. in A., Ä. und Bzl., unl. in W., Laugen und verd. Mineralsäuren. Die

orangerote Lsg. in konz. H_2SO_4 wird durch weniger W. hydrolysiert, wie die des nicht methylierten β -Orcinphthaleins. — *Dimethyl- β -orcincphthaleinnethylester* (VII.). Das Chlorid, $C_{25}H_{23}O_5Cl$, wird in der bei dem isomeren α -Derivat angegebenen Weise dargestellt. Gelblichrote Nadeln aus W. durch konz. HCl; ll. in W. ohne Hydrolyse mit orangegeletter Farbe; l. in konz. H_2SO_4 mit dunkelorange Farbe. Die wss. Lsg. schmeckt intensiv bitter. Aus der wss. Lsg. wird durch Soda oder Laugen das farblose Carbinol gefällt, das, sofort nach seiner B. mit Essigsäure übergossen, das orangegelbe Salz zurückbildet, nach längerer Beruhung mit der alkal. Lsg. jedoch verseift wird. — *PtCl₄-Salz*. Orangeroter Nd., fast unl. in W. — *Nitrat*. Ziegelrote Nadeln. — *γ -Orcinphthalein* (IV.). Man erhält ein von dem β -Isomeren freies β -Orcinphthalein, wenn man das Rohprod. in der eben ausreichenden Menge Methylalkohol löst und die Lsg. bei 0° mit HCl sättigt. Es scheidet sich sofort das Chlorid in hellorangegeletter, bläulich schimmernden Blättchen ab.

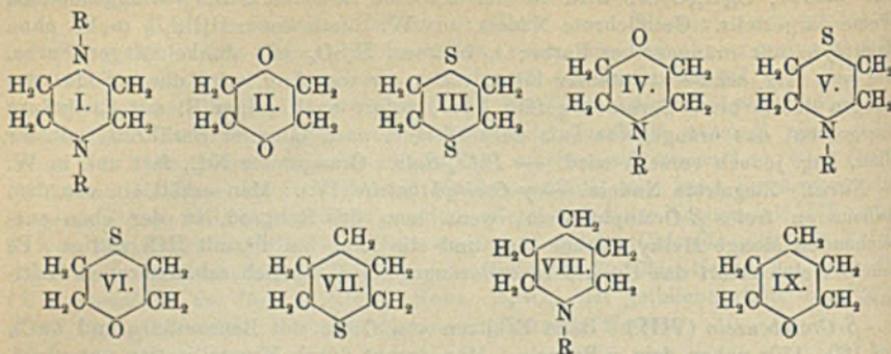
β -Orcinbenzein (VIII.). Beim Erhitzen von Orcin mit Benzoesäure und $ZnCl_2$ auf 160—170° neben dem γ -Benzein. Man trennt durch Krystallisation aus absol. A., wobei sich zunächst das Alkoholat des β -Benzeins in farblosen Prismen abscheidet. Aus dem Alkoholat erhält man durch Erhitzen auf 100° die *chinoide Form des β -Benzeins*. Orangerote Krystalle aus Bzl., schm. unscharf zwischen 260° und 265°; unl. in W., wl. in Bzl. und Chlf., l. in konz. H_2SO_4 mit dunkelorange Farbe. Die anfangs orangegeletter, alkoh. Lsg. entfärbt sich schnell unter B. des Alkoholats der Carbinolform. Aus der anfangs braunroten, sich schnell entfärbenden Lsg. in verd. Laugen wird durch CO_2 oder Essigsäure das Carbinol in farblosen, schnell gelb werdenden Flocken ausgeschieden. — *Chlorid*, $C_{11}H_{17}O_3Cl$. Aus dem Alkoholat in A. mittels konz. HCl. Violett-schimmernde, rote Krystalle. — *γ -Orcinbenzein* (IX.). Orangerote, schwach blauschimmernde Krystalle aus A., F. ca. 270°, unl. in W., l. in A., A., Bzl. mit gelblichroter Farbe. Mit HCl entsteht ein goldgelbes Chlorid. Die grüngelb gefärbte und grün fluoreszierende Lsg. in konz. H_2SO_4 gibt beim Verdünnen mit W. ein gelbes, blauschimmerndes Sulfat.

β -Orcinbenzindimethylather (XI.). Beim Kochen des β -Benzeins in NaOH mit CH_3J unter Quecksilberabschlu. Farblose Krystalle aus Bzl., F. 192—193°; unl. in W., Laugen und sehr verd. Mineralsäuren, l. in Bzl., A., Eg. etc. Die orangegeletter Lsg. in konz. H_2SO_4 wird durch viel Wasser entfärbt. Durch ziemlich starke HCl wird ein ziegelrotes Oxoniumchlorid erhalten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3505—14. 7/12. [19/11.] 1912. Lausanne. Organ. Lab. d. Univ.) SCHMIDT.

Hans Thacher Clarke, *Beziehungen zwischen Restaffinität und chemischer Konstitution*. III. Mitteilung. *Über einige heterocyclische Verbindungen*. (II. vgl. Journ. Chem. Soc. London 99. 1927; C. 1912. I. 355.) Das Studium heterocyclischer Verbb. mit „ungesättigten“ Atomen — denen ein beträchtlicher Grad von Restaffinität zuzuschreiben ist — in 1,4-Stellung des gesättigten sechsgliedrigen Ringes ist nun so weit ausgedehnt worden, daß es alle übrigen möglichen Typen von Verbb. umfaßt, in denen die ungesättigten Atome entweder Sauerstoff, Stickstoff oder Schwefel sind. Die erhaltenen Resultate zeigen weiter den *Einstu der Ringbildung* auf einige physikalische Eigenschaften (*Brechung, Dispersion und Molekularvolumen*). — Die hauptsächlich untersuchten Typen von Verbb. sind die folgenden:

I. Piperazine, II. 1,4-Dioxan, III. 1,4-Dithian, IV. Morpholine, V. 1,4-Thiazane, VI. 1,4-Thioxan. Es wurde die Reaktionsfähigkeit der Morpholine (IV.) u. Thiazane (V.) verglichen mit der der Piperazine, ebenso die des 1,4-Thioxans (VI.) mit der

von Pentamethylensulfid (VII.), und zwar wurde die Größe der Restaffinität aus dem Betrag der addierten Menge Bromacetophenon berechnet.

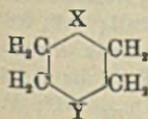


Chemische Eigenschaften. Sauerstoffverb. Gegenüber der Additionsfähigkeit des 1,4-Dioxans (*Diäthylendioxyds*, II.) ist die gleichartige Verb. mit offener Kette, das α,β -Dimethoxyäthan, eine strikt neutrale Substanz und mit Ausnahme des 1,3-Dioxans (Trimethylenmethylals), welches ein unbeständiges Pikrat und eine krystallinische Doppelverb. mit HgCl_2 bildet, scheint keine der beschriebenen Sauerstoffverb. abnorme basische Eigenschaften zu haben. — Schwefelverb. Es werden verglichen 1,4-Dithian (*Diäthylendisulfid*, III.) und Pentamethylensulfid (VII.) in Hinsicht auf ihre Reaktionsgeschwindigkeit mit Bromacetophenon in Eg.-Lsg. bei $56,6^\circ$ (korr.) (Kp. des Acetons bei 760 mm Druck). — Verb. mit Stickstoff und Sauerstoff oder Schwefel. Der Vergleich von N-methylierten und von schleppender reagierenden N-äthylerten Verb. der Typen VIII., IV. und V. geschah mit äquimolekularen Mengen von $\frac{1}{4}$ -n. Lsgg. in absol. A. u. Bromessigsäureäthylester. Es wurden von Zeit zu Zeit mittels geeicher Pipetten Proben herausgenommen und nach VOLHARD titriert. Daß sich bei Thiazanen die Rk. nicht dadurch kompliziert, daß auch am Schwefelatom Addition von Bromessigester eintritt, wird durch Isolierung des Monobromadditionsprod. erwiesen. Die Reaktivität der Thiazane (V.) liegt zwischen der der Piperidine (VIII.) und der Morpholine (IV.). — Verb. mit Schwefel und Sauerstoff. $\frac{1}{2}$ -n. Lsgg. von Pentamethylensulfid (VII.), 1,4-Thioxan (VI.) und 1,4-Dithian (III.) in Eg. wurden mit Bromacetophenon bei $56,6^\circ$ behandelt. Pentamethylensulfid zeigt eine Kurve normaler Addition, bei welcher die Rk. mit leicht meßbarer Geschwindigkeit regelmäßig fortschreitet. 1,4-Thioxan zeigt eine viel geringere Anfangsgeschwindigkeit, die Addition bleibt bei der B. von $4,5\%$ Sulfoniumbromid stehen; bei 1,4-Dithian ist die Anfangsgeschwindigkeit der B. des Additionsprod. viel größer als bei Pentamethylensulfid; hat jedoch der Anteil des ionisierten Broms 67% erreicht, so scheint die Rk. aufzuhören, die Menge des gebildeten Bromids fällt rasch auf 33% und beginnt dann wieder langsam zu steigen. Dieses Verhalten weist auf eine Rk. hin, bei welcher ionisiertes Brom absorbiert wird unter B. einer Verb., welche nicht ionisiertes Brom enthält.

Physikalische Eigenschaften. Sauerstoffverb. Für die Molekulardispersion und das Molekularvolumen konnten aus den beobachteten Werten keine regelmäßigen Beziehungen abgeleitet werden. Anders bei der Molekularrefraktion. M_a für Cyclohexan = 27,56, berechnet aus dem Wert für n-Hexan u. der Atomrefraktion des H (1,09); beobachtet 27,57; molekulare Dispersion $M_\gamma - M_a = 0,662$; gefunden 0,651 (H = 0,029). Beim Vergleich von Cyclohexan und Pentamethylendioxyd ergibt sich für den Ersatz einer Methylengruppe durch ein Sauerstoffatom

eine Differenz von $-3,02$ Einheiten für M_α und $-0,067$ für $M_\gamma - M_\alpha$. Die Werte von M_α und $M_\gamma - M_\alpha$ wurden auf zweierlei Weise abgeleitet: 1., aus den analogen Verbb. mit offener Kette in der üblichen Weise, z. B. α, β -Dimethoxyäthan $-2H = 1,4$ -Dioxan; 2. durch wiederholten Ersatz einer Methylengruppe durch ein Sauerstoffatom, z. B. Cyclohexan $-CH_2 + O =$ Pentamethylenoxyd $-CH_2 + O = 1,4$ -Dioxan. Beide Methoden führten zu fast identischen Resultaten. — $1,4$ -Dioxan zeigt keine optische Anomalie. $1,3$ -Dioxan (Trimethylenmethylal) zeigt eine sehr geringe optische Depression (zeigt auch basische Eigenschaften, geringere als die $1,4$ -Verb.), wenig höheren Kp. und größere Dichte, was bei seiner weniger symmetrischen Struktur bemerkenswert ist. Die Verbb. mit fünfgliedrigen Ringen und äußerer Methylgruppe zeigen beträchtlich niedrigere Dichten und Kpp. und keine Spur von basischen Eigenschaften; ihre physikalischen Eigenschaften erscheinen im Vergleich zu den Verbb. mit offener Kette normal. — Cyclohexan- $1,4$ -dion erwies sich im Vergleich zu Acetylacetone optisch normal. — Schwefelverb. $1,4$ -Dithian scheint im Vergleich zu Dimethyläthylsulfid eine Depression um $2,05$ Einheiten zu erleiden; möglicherweise ist die Depression aber auf den Einfluß des Lösungsmittels (Xylol) zurückzuführen. — Verbb. mit Schwefel u. Sauerstoff. Die optischen Eigenschaften von $1,4$ -Thioxan, verglichen mit denen des Methyl- β -methoxyäthylsulfids ergaben eine geringe Depression; andererseits, nach der Methode II aus Pentamethylsulfid berechnet, würde die gefundene Refraktion mit der berechneten ziemlich übereinstimmen. — Verbb. mit Stickstoff. Die früher festgestellte Exaltation bei Piperazinen ist eine für alle Glieder der Reihe charakteristische Erscheinung; sie zeigt sich auch beim Vergleich von Dimethylpiperazin und Tetramethyläthylendiamin. — Verbb. mit Stickstoff u. Sauerstoff. Aus dem Vergleich mit Methyl-, Äthyl- und Benzylpiperidin, sowie mit den Verbb. mit offener Kette (Methyl-dimethylaminoäthyläther u. Methylbenzylmethylaminoäthyläther) ergibt sich für das Methyl-, Äthyl- und Benzylmorpholin kein ausgesprochener Typus einer optischen Anomalie. — Verbb. mit Stickstoff u. Schwefel. Auch bei Methyl-, Äthyl- und Benzylthiazan läßt sich nach der Ableitung aus den Werten der Piperidine kein Schluß auf Anomalie ziehen. Bemerkenswert ist die sehr große Exaltation im Dispersionsvermögen des Benzylthiazans.

Aus den hier u. im II. Teil erwähnten chemischen Erscheinungen lassen sich folgende Schlüsse ziehen, da die angewendeten Additionsrkk. wohl als wahrer Index für die Restaffinität angesehen werden darf, u. da die geringe Änderung im Mol-

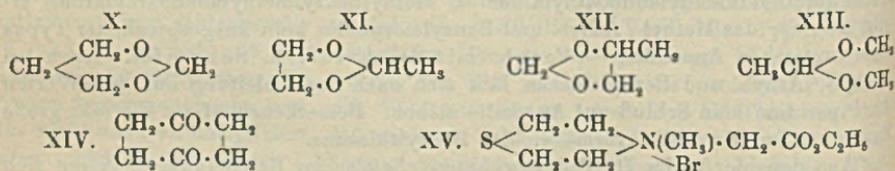


Gew. wohl kaum einen genügenden Grund für die starke Differenz in der Reaktionsfähigkeit abgeben kann: 1. In cyclischen Verbb. des nebenstehenden Typus beeinflussen sich die beiden Atome X und Y, welche fähig sind, ihre Valenz zu erhöhen, und denen Restaffinitäten zuzuschreiben

sind, gegenseitig derart, daß sie ihr Reaktionsvermögen steigern können. 2. Sind X u. Y Atome desselben Elements (entweder beide O, oder beide N oder beide S), so bewirkt die gegenseitige Beeinflussung eine Steigerung der Reaktionsfähigkeit. 3. Sind X und Y Atome verschiedener Elemente (entweder O und N, oder O u. S, oder N und S), so wird die Reaktionsfähigkeit herabgesetzt.

Experimenteller Teil. *Cyclohexan*; Kp.₇₆₅ 81° ; D.¹⁵, $0,78220$; D.²⁰, $0,77805$; $n_D^{20} = 1,42438$; $n_D^{20} = 1,43588$. — *Methyl-n-butyläther*, $CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$; aus Na und n-Butylalkohol, bis sich Na-Butylat abzuschneiden beginnt; dann setzt man die dem Na äquivalente Menge Methyljodid zu und erhitzt 3 Stdn. auf dem Wasserbade; Kp.₇₆₀ 71° ; D.¹⁵, $0,74773$; D.²⁰, $0,74433$; $n_D^{20} = 1,37202$; $n_D^{20} = 1,38306$. — *Pentamethylenoxyd* (IX.); aus α, ϵ -Dibrompentan, W. und Zinkoxyd bei 150° ; Fl. von charakteristischem, angenehmem Geruch; Kp.₇₆₀ 88° ; fast unl. in W.; mit Wasserdampf flüchtig; D.¹⁵, $0,88550$; D.²⁰, $0,88135$; $n_D^{20} = 1,41722$; $n_D^{20} =$

1,42857. — α,β -Dimethoxyäthan, $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OCH}_3$; aus der Dinatriumverb. des Äthylenglykols u. Methylsulfat im Ölbad; heftige Rk. tritt bei 90° ein; scharf äth. riechende Fl., Kp.₇₅₀ 78° ; D.¹⁵₄ 0,86877; D.²⁰₄ 0,86285; $n_{\text{D}}^{20} = 1,37216$; $n_{\text{y}}^{30} = 1,38224$; mischbar mit W.; gibt mit wss. HgCl_2 keinen Nd.; reagiert nicht mit Br bei 0 oder 20° . — 1,4-Dioxan (Diäthylendioxyd, II.); Kp.₇₅₀ 101° ; D.¹⁵₄ 1,03484; D.²⁰₄ 1,03034; $n_{\text{D}}^{20} = 1,41848$; $n_{\text{y}}^{20} = 1,42961$; mischbar mit W.; die Mercuriverb. ist beständig und sublimiert unverändert. — Die nachstehend behandelten Acetale wurden so dargestellt, daß das Glykol mit etwas mehr als der berechneten Menge Polyoxymethylen oder Aldehyd und der gleichen Menge reiner Phosphorsäure 24 Stdn. bei 100° im Rohr erhitzt wurde; z. B. aus Trimethylenglykol 1,3-Dioxan (Trimethylenmethylal, X.), angenehm acetalähnlich riechende Fl.; Kp.₇₅₅ 105° ; mischbar mit W.; D.¹⁵₄ 1,03987; D.²⁰₄ 1,03422; $n_{\text{D}}^{20} = 1,41652$; $n_{\text{y}}^{20} = 1,42730$; wird von Br bei 0° zers. — HgCl_2 -Verb.; Nadeln (aus h. W.); sintert und zers. sich bei etwa 126° . — Pikrat; hellgelb; krystallinisch; schm. unscharf bei 57° ; verliert rasch Dioxan, bis allein Pikrinsäure zurückbleibt. — Äthylencetacetal (XI.); aus Äthylenglykol, Acetaldehyd und Phosphorsäure; Kp.₇₅₅ $83\text{--}84^\circ$; mischbar mit W.; D.¹⁵₄ 0,98703; D.²⁰₄ 0,98112; $n_{\text{D}}^{20} = 1,39553$; $n_{\text{y}}^{20} = 1,40576$. — Propylenmethylal, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ (XII.); aus Propylenglykol, Polyoxymethylen und Phosphorsäure; Kp.₇₅₅ 88 bis 89° ; l. in etwa 10 Tln. k. W.; D.¹⁵₄ 0,99385; D.²⁰₄ 0,98855; $n_{\text{D}}^{20} = 1,40109$; $n_{\text{y}}^{20} = 1,41107$. — Äthylencetacetal; Kp.₇₅₅ 76° ; mischbar mit W.; D.¹⁵₄ 1,06617; D.²⁰₄ 1,06001; $n_{\text{D}}^{20} = 1,39736$; $n_{\text{y}}^{30} = 1,40734$. — Dimethylacetacetal (XIII.); Kp.₇₄₈ 64° ; D.¹⁵₄ 0,85568; D.²⁰₄ 0,85015; $n_{\text{D}}^{20} = 1,36506$; $n_{\text{y}}^{20} = 1,37433$. — Acetonylacetol, $\text{CH}_3\text{COCH}_2\cdot\text{CH}_2\text{COCH}_3$; D.¹⁵₄ 0,97794; D.²⁰₄ 0,97370; $n_{\text{D}}^{20} = 1,42625$; $n_{\text{y}}^{20} = 1,43944$. — Cyclohexan-1,4-dion (XIV.); alkoh. Lsg.: D.^{17,4} 0,81466 (Alkohol D.^{16,5} 0,79252); $n_{\text{D}}^{17,4} = 1,36853$; $n_{\text{y}}^{17,4} = 1,37841$.



Äthyl-n-propylsulfid, $\text{CH}_3\text{CH}_2\cdot\text{S}\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$; aus n-Propylbromid und alkoh. Na-Äthylmercaptid; das Wasserdampfdestillat wurde mit HgCl_2 -Lsg. versetzt und die HgCl_2 -Verb. durch Dest. mit wss. Na_2S -Lsg. zers.; D.¹⁵₄ 0,84401; D.²⁰₄ 0,84448; $n_{\text{D}}^{20} = 1,44305$; $n_{\text{y}}^{20} = 1,45827$. — Pentamethylensulfid (VII.); aus α,ϵ -Dichlorpentan, dessen Darstellungsweise verbessert wurde, mit alkoh. K_2S ; die Reinigung geschieht über die HgCl_2 -Verb.; unangenehm riechende Fl.; Kp.₇₅₅ 141° ; F. 13° ; unl. in W.; D.¹⁵₄ 0,98892; D.²⁰₄ 0,98489; $n_{\text{D}}^{20} = 1,50295$; $n_{\text{y}}^{20} = 1,52223$. — Dimethyläthylensulfid, $\text{CH}_2\cdot\text{S}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{S}\cdot\text{CH}_3$; aus Äthylbromid und alkoh. Na-Methylmercaptid; Kp. 183° ; D.¹⁵₄ 1,04189; D.²⁰₄ 1,03660; $n_{\text{D}}^{20} = 1,53026$. — 1,4-Dithian (III.); F. 111° ; D.^{23,0} in Xylollsg. (Xylol von D.^{22,8} 0,85744) 0,87719; $n_{\text{D}}^{23,0} = 1,49265$. — Methyl- β -methoxyäthylsulfid, $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{OS} = \text{CH}_3\text{O}\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\cdot\text{S}\cdot\text{CH}_3$; aus Methyl- β -jodäthyläther, dessen Darstellungsweise abgeändert wurde, mit Methylmercaptan u. Na-Methylat bei 60° ; die Reinigung erfolgte über die Mercurichloridverb.; leicht bewegliche Fl. von senfähnlichem Geruch; Kp.₇₅₅ 131° ; wl. in W.: mit Wasserdampf flüchtig; D.¹⁵₄ 0,95973; D.²⁰₄ 0,95508; $n_{\text{D}}^{20} = 1,45178$; $n_{\text{y}}^{20} = 1,46749$. — Mercurichloridverb.; Nadeln (aus A.); F. 74° . — 1,4-Thioxan, $\text{C}_4\text{H}_8\text{OS}$ (VI.); aus β,β' -Dijodäthyläther und alkoh. K_2S auf dem Wasserbad; die Reinigung geschieht über die Mercuriverb.; Fl. von ähnlichem Geruch wie 1,4-Dioxan und 1,4-Dithian; Kp.₇₅₅ 147° ; wl. in W.; D.¹⁵₄ 1,12229; D.²⁰₄ 1,11775; $n_{\text{D}}^{20} = 1,50429$; $n_{\text{y}}^{20} = 1,52223$. — Mercurichloridverb.; Nadelchen (aus A.); F. 171° . — 4-Brom-4-methyl-

1,4-thiazan-4-essigsäureäthylester, $C_9H_{18}O_2NBrS$ (XV.); ist wahrscheinlich das Prod., welches sich aus 4-Methyl-1,4-thiazan (vgl. Journ. Chem. Soc. London 101. 1583; C. 1912. II. 2105) beim Stehen in $\frac{1}{4}$ -n. alkoh. Bromessigesterlsg. bildet; Krystalle (aus 90%ig. A.); sintert unter Gasentw. bei 219° und wird bei etwa 300° braun.

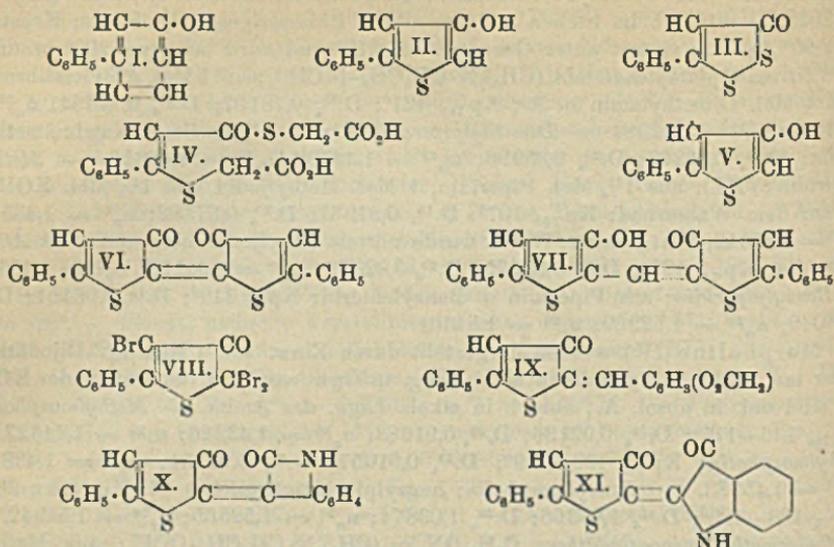
Tetramethyläthylendiamin, $(CH_3)_2N \cdot CH_2CH_2 \cdot N(CH_3)_2$; aus 1 Mol. Äthylendibromid und 4 Mol. Dimethylamin in A.; Kp.₇₆₀ 121° ; D.¹⁵₄ 0,78107; D.²⁰₄ 0,77654; $n_D^{20} = 1,41480$; $n_D^{20} = 1,42984$. — Dimethylpiperazin (I.); aus Piperazin u. Natriummethylsulfat; D.¹⁵₄ 0,86398; D.²⁰₄ 0,85996; $n_D^{20} = 1,44738$; $n_D^{20} = 1,46359$. — Methylpiperidin (VIII.); aus $\frac{1}{4}$ Mol. Piperidin, 1 Mol. Methyljodid und $\frac{1}{4}$ Mol. KOH in A. auf dem Wasserbad; Kp.₇₆₀ 107° ; D.¹⁵₄ 0,81957; D.²⁰₄ 0,81592; $n_D^{20} = 1,43549$; $n_D^{20} = 1,45012$. In gleicher Weise wurde mittels Äthyljodid hergestellt das Äthylpiperidin; Kp.₇₆₀ 129° ; D.¹⁵₄ 0,82775; D.²⁰₄ 0,82373; $n_D^{20} = 1,44158$; $n_D^{20} = 1,45629$. — Benzylpiperidin; aus Piperidin u. Benzylchlorid; Kp.₁₈ 119° ; D.¹⁵₄ 0,96451; D.²⁰₄ 0,96049; $n_D^{20} = 1,52269$; $n_D^{20} = 1,54661$.

Morpholine (IV.) wurden dargestellt durch Einw. von 1 Mol. β, β' -Dijodäthyläther und 2 Mol. Alkylamin in alkoh. Lsg. in Ggw. von Natriumacetat oder KOH; sie sind unl. in absol. A., aber l. in alkoh. Lsgg. der Amine. — Methylmorpholin; Kp.₇₆₄ $116-117^\circ$; D.¹⁵₄ 0,92136; D.²⁰₄ 0,91683; $n_D^{20} = 1,43226$; $n_D^{20} = 1,44627$. — Äthylmorpholin; Kp.₇₆₃ $138-139^\circ$; D.¹⁵₄ 0,91657; D.²⁰₄ 0,91154; $n_D^{20} = 1,43881$; $n_D^{20} = 1,45283$. — Benzylmorpholin; benzylpiperidinähnliches Öl; Kp. etwa 260° ; Kp.₁₅ $128-129^\circ$; D.¹⁵₄ 1,03396; D.²⁰₄ 1,03874; $n_D^{20} = 1,52565$; $n_D^{20} = 1,54942$. — Methyl-dimethylaminoäthyläther, $C_5H_{13}ON = (CH_3)_2N \cdot CH_2CH_2 \cdot OCH_3$; aus Methyl- β -jodäthyläther u. alkoh. Dimethylamin auf dem Wasserbad; stark ammoniakalisch riechende und stark basische Fl.; Kp.₇₅₇ 101° ; D.¹⁵₄ 0,81391; D.²⁰₄ 0,80988; $n_D^{20} = 1,95483$; $n_D^{20} = 1,99517$. — Methylbenzylmethylaminoäthyläther, $C_{11}H_{17}ON = C_6H_5CH_2N(CH_3) \cdot CH_2CH_2OCH_3$; aus β -Jodäthyläther, Benzylmethylamin und A. bei 100° nach 22 Stdn.; fast geruchlose Fl.; Kp.₁₄ 116° ; D.¹⁵₄ 0,95772; D.²⁰₄ 0,95382; $n_D^{20} = 1,49672$; $n_D^{20} = 1,51907$. (Journ. Chem. Soc. London 101. 1788—1809. September 1912. Chem. Inst. Univ. Berlin.)

BLOCH.

P. Friedlaender und St. Kielbasinski, *Über Bisphenylthiophenindigo*. Nach den bisherigen Erfahrungen läßt sich mit großer Wahrscheinlichkeit annehmen, daß beim Indigoblau u. analogen aromatischen Farbstoffen die innige Vereinigung der chromophoren Gruppen mit den beiden Benzolkernen einen wesentlichen Einfluß auf die Farbstärke wie auf die Stabilität des Moleküls ausübt. In der Thiophenreihe wäre bei der großen Ähnlichkeit des Thiophens mit dem Benzol eine beständige o-chinoide Atomgruppierung, wie sie die indigoiden Farbstoffe zeigen, kaum zu erwarten gewesen. In der Tat scheinen aber gerade in dieser Hinsicht die Unterschiede der beiden Ringkomplexe recht groß zu sein. *m*-Oxydiphenyl (I.) zeigt keine Neigung, in o-chinoide Derivate überzugehen; weder gibt es bei der Oxydation, noch bei der Einw. von Isatinanilid indigoide Farbstoffe, noch vereinigt es sich mit Aldehyden zu indogenidartigen Verb., noch gibt es mit salpetriger S. ein o-Chinonoxim. Im Gegensatz hierzu verlaufen diese Rkk. bei dem analogen *5*-Phenyl-3-oxythiophen (II.) leicht und glatt, und der bei der Oxydation entstehende Bisphenylthiophenindigo (VI.) ist von großer Beständigkeit. — Der Farbstoff wurde auf folgendem Wege hergestellt: Die durch Erhitzen von Zimtsäureester mit Schwefel entstehende Verb., nach BAUMANN und FROMM (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 111; C. 97. I. 375) wahrscheinlich ein Disulfid der Thiobenzoylthioessigsäure (III.), läßt sich durch Schwefelnatrium aufspalten und das entstehende Produkt, welches wohl die leicht hydrolysierbare Gruppierung $\cdot S \cdot S(Na)(SNa)$ enthält, mit Chloressigsäure zur Säure IV. verbinden. Die S. geht durch Kondensationsmittel unter Ringschließung und Abspaltung von Thioglykolsäure in Phenyloxythiophen

(V.) über, und dieses wird durch Oxydationsmittel glatt in Bisphenylthiophenindigo (VI.) umgewandelt.



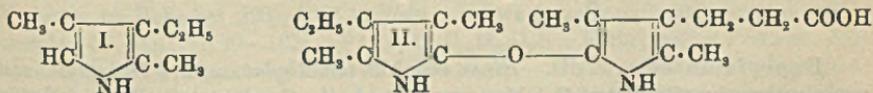
Disulfid der Thiobenzoylthioessigsäure (III.); zur Darst. erhitzt man gleiche Mengen Zimtsäureäthylester und Schwefel 4 Stdn. auf 250° und extrahiert mit Aceton; hellgelbe Nadeln (aus 50%ig. Essigsäure). — Säure C₁₃H₁₂O₂S₂ (IV.); breite Nadeln (aus Eg.) oder h. W.; F. 156°; sl. in A. und Ä., wl. in Chlf. und CS₂, swl. in Bzl. und Lg.; gibt beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid u. Natriumacetat die Acetylverb. des 5-Phenyl-3-oxithiophens, welche in alkoh. Lsg. mit verd. wss. NaOH verseift, in 5-Phenyl-3-oxithiophen, C₁₀H₈OS (V.), übergeht; ll. Nadelchen (aus Ä. und Lg.); F. 78°; wl. in k. W.; mit Wasserdampf schwer flüchtig. Die Lsg. in konz. NaOH färbt sich beim Eintrocknen blauviolett unter Ausscheidung kupferglänzender Nadelchen eines Na-Salzes; durch Mineralsäuren tritt ein Farbumschlag nach Gelbrot ein. Aus der Ähnlichkeit der Erscheinung mit der beim Oxythionaphthen beobachteten (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3100; C. 1911. II. 1932) darf auf die Entstehung einer analogen Verb. VII. geschlossen werden. — Methyläther; flüchtig; riecht intensiv nach Diphenyl. — Acetylverb., C₁₂H₁₀O₂S; kompakte Tafeln (aus Methylalkohol); F. 75°; wl. in W.; mit Wasserdampf etwas flüchtig. — *Chinonoxim* des Phenylxythiophens, C₁₀H₇O₂NS; aus Phenylxythiophen in alkal. Lsg. und NaNO₂; schwach bräunlichgelbe Nadeln (aus A. + W.); F. ca. 216°. — Beim Bromieren von Phenylxythiophen oder von dessen Acetylverb. mit 3 Mol. Brom in Eg. oder Chlf. wird eine Verb. C₁₀H₅OBr₂S (vermutlich VIII.) gebildet; bräunlichgelbe Prismen oder Tafeln (aus CS₂ oder Lg.); F. 134° nach vorheriger Zers.; beim Erwärmen der alkoh. Lsg. mit Natriumacetat werden rubinrote Prismen (aus Xylol) erhalten, welche vermutlich einen bromierten Diphenylthiophenindigo vorstellen. — Gegen Reduktionsmittel ist Phenylxythiophen beständig. — Mit Piperonal in A. u. HCl liefert es eine Piperonalverb. C₁₉H₁₄O₂S (IX.); wl. gelbe Nadeln (aus A.); F. 196°; l. in H₂SO₄ mit carminroter Farbe.

Bis-5-phenyl-2-thiophenindigo, C₂₀H₁₂O₂S₂ (VI.); aus h. alkoh. Lsgg. von Phenylxythiophen und FeCl₃; wl., bräunlichrote Nadelchen (aus Nitrobenzol); F. 280°; l. in h. Xylol und Eg.; die Farbe der Lsgg. ist gelbstichiger als bei Thioindigo; konz. H₂SO₄ l. mit violettblauer Nuance, die auf Zusatz von rauchender Schwefel-

säure violettrot wird; l. in alkal. Hydrosulfitslg. und einer gelblichen Küpe, die stark grüngelb fluoresciert; sublimiert beim Erhitzen unter Entw. eines gelben Dampfes u. partieller Zers. — *5-Phenyl-2-thiophen-3-indolindigo*, $C_{18}H_{11}O_2NS$ (X.); aus Phenylxythiophen u. Isatin in A. mit HCl oder Soda beim Erhitzen; bräunlich ziegelrote Krystalle (aus Nitrobenzol); F. 281° (Zers.); l. in H_2SO_4 violettrot; gibt mit Hydrosulfit eine gelbliche Küpe, aus welcher Baumwolle braun angefärbt wird. Der isomere *5-Phenyl-2-thiophen-2-indolindigo* (XI.) entsteht beim Kochen von Isatinanilid mit Phenylxythiophen und Essigsäureanhydrid; dunkelviolette, wl. Nadelchen; l. in konz. H_2SO_4 mit violettstichigblauer Farbe. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3389—96. 7/12. [12/11.] 1912. Chem. Inst. Techn. Hochschule Darmstadt.)

BLOCH.

Hans Fischer und Heinrich Röse, *Über den Abbau des Bilirubins und der Bilirubinsäure*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 1579; C. 1912. II. 271.) Vff. haben bei der Reduktion des Bilirubins durch Behandeln mit Eg. und HJ (D. 1,96) in der Siedehitze während 14—16 Stdn. das von FISCHER u. BARTHOLOMÄUS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 1979; C. 1912. II. 719) im Hämin entdeckte *Kryptopyrrol* (I.) erhalten; ob auch Hämopyrrol und Phyllopyrrol vorhanden sind, läßt sich noch nicht entscheiden. Als zweites Spaltprod. tritt die isomere *Phonopyrrolcarbonsäure* in relativ großer Menge auf. Das Kryptopyrrolpikrat, $C_{14}H_{14}O_7N_4$, zeigt den F. 136 bis 137°. — Bei der Reduktion von *Körper II.* (vgl. l. c.) auf dieselbe Weise wurde



Kryptopyrrol, aus der Mutterlauge ein Oxim vom F. 202—203° und die isomere Phonopyrrolcarbonsäure erhalten. Aus den Gesamtmutterlauge des Rohpikrats wurde nach Entfernung der Pikrinsäure u. des Ä. bei der Oxydation in schwefelsaurer Lsg. bei 50° mit Nitrit wider Erwarten nicht das Oxim der isomeren S., sondern das der *Phonopyrrolcarbonsäure* (F. 236°) erhalten.

Bei der Reduktion der Bilirubinsäure auf die angegebene Weise wurden auch Kryptopyrrol und die isomere Phonopyrrolcarbonsäure erhalten; letztere gab mit Nitrit das Oxim vom F. 215°. Aus den Mutterlauge der Pikrate wurde auch hier mit Nitrit bei 50° nicht das Oxim der isomeren, sondern das der Phonopyrrolcarbonsäure (F. 233°) erhalten. — Durch die bei der Reduktion erhaltenen Resultate scheint die Formel der Bilirubinsäure von PILOTY u. THANNHAUSER (LIEBIGS Ann. 390. 191; C. 1912. II. 716) widerlegt, während sich durch die Formel II. der Vff. die experimentellen Befunde erklären lassen. — *Methylester der Phonopyrrolcarbonsäure*, $C_{10}H_{15}O_2N$, B. mit Methylalkohol und HCl unter Eiskühlung und Eindampfen im Vakuum bei 30—35°; farblose, flache Nadeln, aus verd. Methylalkohol, F. 57—58°; ist luft- und lichteinpfindlich; gibt mit Dimethylaminobenzaldehyd eine intensive Rotfärbung; sll. in Ä., A., Methylalkohol. Pikrat $C_{16}H_{18}O_9N_4$: rotbraune Nadeln, aus A., F. 121—122°. — *Methylester der isomeren Phonopyrrolcarbonsäure*, B. ebenso; aus verd. Methylalkohol, F. 47—48°. Pikrat $C_{18}H_{18}O_9N_4$: gelbe, zentrisch gruppierte Nadeln, aus A., F. 107—108°.

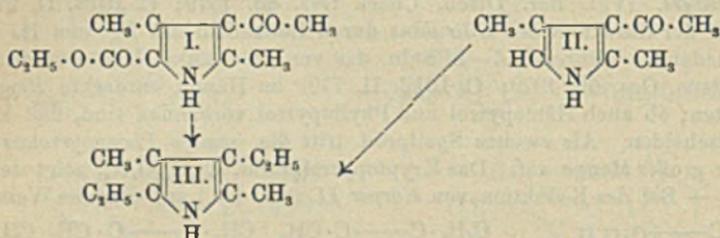
In einer Anmerkung weisen Vff. darauf hin, daß die experimentellen Daten der von PILOTY u. STOCK (LIEBIGS Ann. 392. 215; C. 1912. II. 1654) im Hämin angenommenen Existenz von *3-Methyl-4-äthylpyrrol* nicht stichhaltig sind. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3274—80. 23/11. [8/11.] 1912. München. II. Medizin. Klinik.)

BUSCH.

Bernardo Oddo und Augusto Moschini, *Synthesen in der Pyrrolgruppe: Halogeno- und Aminomethylpyrrole*. (Arch. d. Farmacol. sperim. 14. 281—92. — C. 1912. II. 1563.)

CZENSNY.

U. Colacicchi und C. Bertoni, *Einwirkung von Natriumalkoholaten auf Carbo-pyrrolester*. II. Mitteilung. (I. Mitteilung: vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 21. I. 653—56; C. 1912. II. 438.) In Fortsetzung ihrer früheren Arbeit berichten Vff. über die Möglichkeit der Ersetzung von Acetyl-, bezw. Carboxyalkylgruppen ($-\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{Alk}$) in Pyrrolderivaten durch Alkyle beim Erhitzen mit Natriumalkylaten und versuchen, die (verschiedenen) Bedingungen aufzufinden, unter denen die verschiedenen C-Atome des Pyrrolringes sich alkylieren lassen. Der Äthyläther des 2,4-Dimethyl-3-acetyl-5-carboxypyrrols (I.) lieferte unter diesen Bedingungen 2,4-Dimethyl-3,5-diäthylpyrrol (III.) neben sehr geringen Mengen eines trialkylierten Pyrrols. Dasselbe Resultat ergab die Einw. von Natriumäthylat auf das 2,4-Dimethyl-3-acetylpyrrol (II.). Möglicherweise entstehen bei diesen Rkk. auch geringe Mengen N-substituierter Produkte.



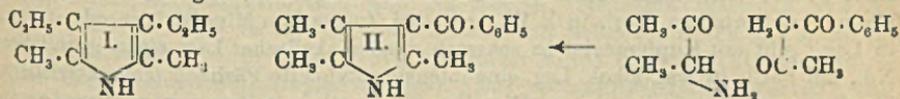
Experimenteller Teil. *Einw. von Natriumäthylat auf 2,4-Dimethyl-3-acetylpyrrolcarbonsäureäthylester-(5)*. Man erwärmt gleiche Gewichtsteile Ester u. Natrium, gel. in der 10-fachen Menge A., im Rohr 14—16 Stdn. auf 220°. Das Rk.-Prod. ist ein zähes, stark lichtbrechendes, fast farbloses Öl, das sich an der Luft rasch bräunt. Es gibt die Fichtenspanreaktion und die EHRLICHsche Rk. mit Dimethylamino-p-benzaldehyd. Durch fraktionierte Dest. bei 23 mm Hg in H-Atmosphäre wurde eine Trennung versucht, das Dimethyldiäthylpyrrol (III.) ging zwischen 110 und 150° über. Die Abscheidung erfolgte in äther. Lösung durch das Pikrat, $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_7\text{N}_4 = [\text{NH}\langle\text{C}_6\text{H}_4(\cdot\text{CH}_2)_2(\cdot\text{C}_2\text{H}_5)_2\rangle\cdot\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2]\cdot\text{OH}$. Gelbe, mkr. Prismen, aus absol. A.; F. 89°; hat denselben F. wie das FISCHERSche Pikrat des 2,4-Dimethyl-3,5-diäthylpyrrols (vgl. H. FISCHER u. BARTHOLOMÄUS, Ztschr. f. physiol. Ch. 77. 187; C. 1912. I. 1420). — 2,4-Dimethyl-3,5-diäthylpyrrol (III.). B. aus dem Pikrat durch Zers. mit Alkali. Fast farbloses Öl von angenehmem Geruche, der an den des Thymols erinnert; Kp.₂₃ 112—114°; gibt weder die EHRLICHsche, noch die Fichtenspanrk. Das aus der reinen Verb. dargestellte Pikrat schm. bei 92°. — Die mit Pikrinsäure nicht fällbaren Bestandteile des rohen Rk.-Prod. geben mit p-Diazobenzolsulfosäure die Farbenrkk. der β -Azofarbstoffe (vgl. FISCHER u. BARTHOLOMÄUS, Ztschr. f. physiol. Ch. 77. 185—201; C. 1912. I. 1470).

Einwirkung von Natriumäthylat auf 2,4-Dimethyl-3-acetylpyrrol ergibt ebenfalls 3,4-Dimethyl-3,5-diäthylpyrrol. B. Man erhitzt 2 g des Pyrrols mit 25 cem 10%ig. Natriumäthylatlg. im Rohr 12 Stdn. auf 150—170°. Das Rk.-Prod. wird mit W.-Dampf destilliert. Das Destillat liefert ein Pikrat, $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_7\text{N}_4$; Krystalle aus absolutem A.; F. 88°. Der Rückstand von der W.-Dampfdestillation liefert ein gelbes Öl vom Kp. ca. 300° (in N-Atmosphäre) das sehr leicht verharzt. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 21. II. 450—54. 12/9. 1912. Parma. Allgem. Chem. Inst. d. Univ.)

CZENSNY.

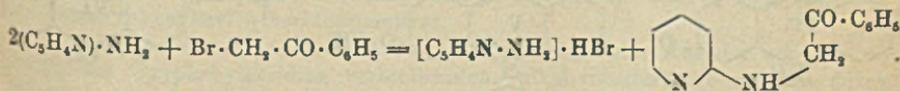
U. Colacicchi und C. Bertoni, *Einwirkung von Natriumalkoholaten auf Carbo-pyrrolester*. III. Mitteilung. (II. Mitteilung: vgl. vorst. Referat.) Zu den drei bekannten Dimethyldiäthylpyrrolen haben Vff. noch das vierte theoretisch mögliche,

das 2,5-Dimethyl-3,4-diäthylpyrrol (I.) aus dem 2,5-Dimethyl-3,4-pyrroldicarbonsäure-ester dargestellt, dessen Pikrat in zufälliger Übereinstimmung denselben F. (102 bis 103°) zeigt, wie das Pikrat der von H. FISCHER u. BARTHOLOMÄUS (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 468; C. 1912. I. 1469) aus Hämopyrrol und Natriumäthylat dargestellten isomeren Verb. (dem 2,3-Dimethyl-4,5-diäthylpyrrol). Da aus den bisherigen Arbeiten hervorgeht, daß nur die C-Tetraalkylverb. des Pyrrols und von den C-Trialkylderivaten nur diejenigen mit freier α -Stellung wohldefinierte, feste Pikrate, Styphnate u. Chloropikrate geben, haben Vf. versucht, auch die C-Trialkylpyrrole mit freier β -Stellung in feste Derivate überzuführen. Dazu erwies sich die GRIGNARDSche Rk. als geeignet. Durch Einw. von Benzoylchlorid auf die aus Magnesiumjodmethyl und 2,3,5-Trimethylpyrrol dargestellte Verb. gelangten sie so zum 2,3,5-Trimethyl-4-benzoylpyrrol (II.), dessen Konstitution durch seine Identität mit der auf synthetischem Wege nach KNORR aus Isonitrosomethyläthylketon und Benzoylacetone dargestellten Verb. bewiesen wurde.



Experimenteller Teil. 2,5-Dimethyl-3,4-diäthylpyrrol (I.). B. durch Einw. von 25 cem 10%ig. Natriumäthylat auf 2 g 2,5-Dimethyl-3,4-pyrroldicarbonsäure-diäthylester im Rohr bei 220—230° 14 Stdn. Schwach gelb gefärbtes, campherartig riechendes Öl, K_p_{110} 130—165°. Pikrat, $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_7\text{N}_4$, harte, gelbe Prismen, hält sich unverändert in trockener Luft, F. 102—103°. — Einw. von Methylmagnesiumjodid und von Benzoylchlorid auf 2,3,5-Trimethylpyrrol. Man läßt zu einer Lsg. von Methylmagnesiumjodid (aus 0,9 g Mg und 0,5 g $\text{CH}_3 \cdot \text{J}$ in 15 cem Ä.) eine Lsg. von 3,5 g Trimethylpyrrol in Ä. zutropfen und gibt dann tropfenweise 5 g Benzoylchlorid mit dem gleichen Volumen Ä. verd. hinzu. Man erhält so 2,4,5-Trimethyl-3-benzoylpyrrol, $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{ON}$ (II.); schwach rosafarbene, feine Nadelchen aus verd. A., bezw. aus Ä.; F. 172—173°. Gibt nicht die EHRLICHsche Rk. und auch nicht die Fichtenspanrk. — Synthese des 2,4,5-Trimethyl-3-benzoylpyrrols nach KNORR. B. durch Einw. von Zink auf Isonitrosomethyläthylketon und Benzoylacetone in Eg. Krystalle aus verd. A., bezw. aus Ä.; F. 172—173°. Ist identisch mit der Verb. aus Trimethylpyrrolmagnesiumjodid und Benzoylchlorid (der F. des Gemisches beider zeigt keine Depression). (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 21. II. 518—23. 27/10. [12/9*] 1912. Parma. Allgem. chem. Inst. d. Univ.) CZENSNY.

F. Carlo Palazzo und G. Marogna, Über einige Acylderivate des α - und β -Aminopyridins. Die von PALAZZO und TAMBURINI (vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 20. I. 37—44; C. 1911. II. 987) zur Darst. von 1,8-Naphthyridin aus α -Aminopyridin angewendeten Methoden haben Vf. auf das β -Aminopyridin übertragen. Die erste Phase der Rk., die B. von Acylderivaten des β -Aminopyridins, verlief glatt und ergab bessere Ausbeuten als bei Anwendung der entsprechenden α -Verb. Dagegen lieferte die Dehydrierung zum Naphthyridinderivat mittels konz. H_2SO_4 nur sehr geringe Erfolge. Der Charakter eines aromatischen Amins ist also beim β -Aminopyridin viel ausgeprägter als wie beim α -Amino-



pyridin, und es ist demnach sehr wahrscheinlich, daß die Anwendung der SKRAUPschen Synthese analog wie beim Anilin zu dem gewünschten (1,5-, bzw. 1,8-) Naphthyridinderivat führen wird. Beim α -Aminopyridin tritt die Analogie mit

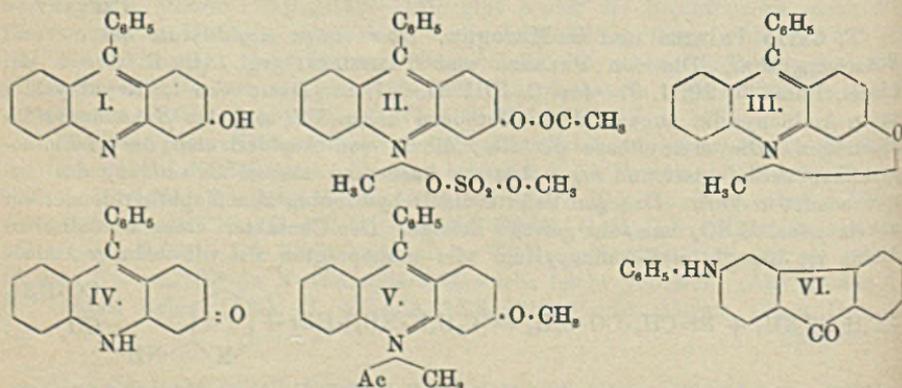
Anilin in der Rk. mit ω -Bromacetophenon zutage. Man erhält in glatter Rk. und mit guten Ausbeuten *N*-Phenacyl- α -aminopyridin nach dem auf S. 171 angegebenen Schema.

Experimenteller Teil. Zur Darst. des β -Aminopyridins wurde Chinin durch sehr langes Kochen mit HNO_3 in Cinchomeronsäure übergeführt, aus dieser durch trockene Dest. des Ammoniumsalzes das Cinchomeronimid dargestellt und dieses durch die HOFMANNsche Rk. in β -Aminopyridin- γ -carbonsäure umgewandelt. Diese letztere endlich lieferte durch trockene Dest. (über CaO) nach GABRIEL und COLMAN (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 1328) das gesuchte β -Aminopyridin (Kp. 251°). — Reaktion mit Acetessigester. 1,5 g desamins wurden mit 2,1 g Acetessigester $1\frac{1}{2}$ Stde. im Einschmelzrohr auf 115 bis 120° erhitzt (Ausbeute etwa 19% der Theorie). Das dabei entstehende *N*-Acetyl- β -aminopyridin, $(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}=\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CH}_3$, Krystalle aus Bzl., F. 134—135° nach vorherigem Erweichen, zeigt ebenfalls wie das α -Isomere amphoterer Verhalten. Swl. in k. W., geht bei Zusatz von Mineralsäure oder Alkali in Lsg.; gibt mit Kupferacetat in schwach ammoniakalischer Lsg. einen grünlichen Nd., mit FeCl_3 in wss.-alkoh. Lsg. eine intensiv rotviolette Färbung (charakteristisch für Oxyerotonsäurederivate). — Dieselbe Rk. ergab mit Benzoylessigester in einer Ausbeute von 48% der Theorie Benzoylacetyl- β -aminopyridin, $(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}:\text{C}(\text{OH})\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, Krystalle aus Bzl. + PAe., erweicht bei 96° und schm. bei 100—101°; in Löslichkeit u. amphoterem Verhalten sehr ähnlich dem entsprechenden Acetacetyl-derivat; gibt mit Kupferacetat einen grünlichen Nd., mit FeCl_3 intensiv rotviolette Färbung.

Phenacyl- α -aminopyridin, $(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, B. beim Übergießen von Phenacylbromid (ω -Bromacetophenon) (1 Mol.) mit der alkoh. Lsg. von 2 Mol. α -Aminopyridin, bereitet nach PHILIPS (LIEBIGS Ann. 288. 253; C. 95. II. 1161); Seidenglänzende Nadeln aus Bzl. + PAe., F. 135°. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 21. II. 512—18. 27/10. [8/10.*] 1912. Rom. Chem.-pharm. Inst. d. Univ.)

CZENSNY.

F. Kehrman und Zd. Matusinsky, Über ein Analogon des Aposafanons in der Acridinreihe. Über Acridinderivate. II. (I. Mitteilung s. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 4133; C. 1909. I. 190.) Das Acetyl-derivat des 3-Oxy-9-phenylacridins addiert Dimethylsulfat unter B. des Salzes von der Formel II., das durch Hydrolyse in das *N*-Methyl-*C*-phenylisoacridon übergeht. Letzteres verhält sich ganz wie die Aposafanon, Azoxone etc.



3-Oxy-9-phenylacridin (I.) (BESTHORN, CURTMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 24. 2039; C. 91. II. 536). Beim Erhitzen von *m*-Oxydiphenylamin, Benzoesäure und

ZnCl₂ auf 180—200° u. schließlich auf 210° neben einem Isomeren oder Polymeren, (C₁₀H₁₅ON)_x. Krystallisiert aus Bzl. in zwei Formen. Strohgelbe, feine Nadeln vom F. 264° aus h. gesättigten Lsgg.; ist die bei hoher Temp. stabile Modifikation. Kurze, ziegelrote Prismen mit Messingglanz bei langsamer Krystallisation bei gewöhnlicher Temp., schm. bei 135°, um sofort wieder unter B. der gelben Modifikation zu erstarren. Die rote Modifikation entsteht auch aus der gelben beim Aufbewahren, Zerdrücken und Zerreiben, ist also bei niedriger Temp. stabil. Vielleicht liegt ein Fall von Tautomerie im Sinne der Formeln I. u. IV. vor. Ist unl. in W., wl. in Bzl., ll. in A. mit gelblichroter Farbe u. schwacher Fluorescenz; l. in konz. H₂SO₄ mit grünlichgelber Farbe u. stark grüner Fluorescenz, welch letztere beim Verdünnen mit W. fast verschwindet. Löst sich in verd. Laugen mit gelber Farbe. — *HCl-Salz*. Ziegelrote Nadeln. — *Na-Salz*. Glänzend goldgelbe Blättchen, unl. in konz. NaOH. — *Acetylverb.*, C₂₁H₁₅O₂N. Beim Erwärmen des Oxyacridins mit Essigsäureanhydrid und Na-Acetat. Hellgelbe Blättchen aus A., F. 151°; unl. in W., l. in Eg., A., Bzl., l. in A. mit hellgelber Farbe und grünlichblauer Fluorescenz; l. in konz. H₂SO₄ mit gelber Farbe u. grüner Fluorescenz. — *Salze des Acetoxyphenylmethylacridiniums*. Das *methylschwefelsaure Salz* (II.) entsteht aus dem Acetylderivat u. Dimethylsulfat in Nitrobenzol bei 150°. Citronengelbe Nadeln; zl. in W. mit grünlichgelber Farbe u. kaum merkbarer Fluorescenz, l. in A. mit orangegelber Farbe und gelbgrüner Fluorescenz. Aus der wss. Lsg. werden durch NaCl, KBr u. KJ das Chlorid, Bromid und das in W. wl. Jodid in orangegelben bis orangeroten Nadeln gefällt. — *PtCl₄-Salz*, (C₂₂H₁₅O₂NCl₂)₂PtCl₄. Goldgelbes Krystallpulver, fast unl. in W. — *C-Phenyl-N-methylisoacridon* (III.). Beim Erwärmen der wss. Lösung der Acetoxyphenylmethylacridiniumsalze mit NaOH. Braunrote Nadeln oder dunkelrote, messingglänzende Prismen aus Bzl., A., Ä. oder sd. W., F. 231°. Die h. wss. Lsg. ist orangefarben, die alkoh. bedeutend röter mit grünlichgelber Fluorescenz, die äth. oder benzolische ist rein rot, in dünnen Schichten rosa und fluoresciert gelb. Die gelbe Lsg. in konz. H₂SO₄ fluoresciert grün. Sublimiert bei hoher Temp. größtenteils unverändert. Gibt mit SS. citronengelbe, krystallinische Salze. Es scheinen zwei Salzreihen, eine gelbe u. eine rote, zu existieren. — Zur *Stickstoffbest. nach Dumas* wird das sehr schwer verbrennliche Isoacridon zunächst mit dem gleichen Volumen K₂Cr₂O₇ u. dann erst mit Kupferoxyd gemischt. Dieses Verf. empfiehlt sich allgemein für schwer verbrennliche Verb., die reich an C und N und verhältnismäßig arm an H sind. — *Salz des 3-Methoxy-9-phenyl-10-methylacridiniums* (V.). Das *methylschwefelsaure Salz* entsteht aus dem Isoacridon u. Dimethylsulfat in Nitrobenzol bei 150°. Citronengelbe Nadeln, ll. in W. mit grünlichgelber Farbe u. grüner Fluorescenz. Die wss. Lsg. schmeckt bitter. — *Chlorid*. Rotbraune, stahlblau schimmernde Prismen aus W.; l. in konz. H₂SO₄ mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz. Die sehr verd. Lsg. in W. wird durch NaOH anscheinend nicht sofort verändert. Beim Aufkochen scheiden sich farblose Nadeln unter fast vollständiger Entfärbung der Lsg. aus. — *Jodid*. Rote Nadeln, wl. in W. — *PtCl₄-Salz*, (C₂₁H₁₅ONCl₂)₂PtCl₄. Goldgelbe Krystalle. — *Bichromat*, (C₂₁H₁₅ON)₂Cr₂O₇. Braune Nadeln, wl. in k. W. — Läßt man das Isoacridon mit Acetanhydrid eine Woche stehen, versetzt unter Vermeidung einer Temperaturerhöhung mit W. u. salzt mit NaNO₃ aus, so erhält man Acetoxyphenylmethylacridiniumnitrat.

Nebenprod. der Darst. des Oxyphenylacridins. Aus der bei der Isolierung des Oxyphenylacridins verbleibenden, alkal. Mutterlauge werden durch Essigsäure rote Flocken gefällt. Diese geben beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und Na-Acetat die *Acetylverb.* (C₂₁H₁₅O₂N)_x, hellgelbe, tafelige Krystalle aus A., F. 203°; die schwach blau fluorescierende, alkoh. Lsg. wird auf Zusatz von HCl gelb mit grüner Fluorescenz. Die gleiche Erscheinung zeigen Lsgg. in k.

verd. Mineralsäuren. Nach der Analyse liegt in dem Acetat ein Isomeres oder Polymeres des Acetoxypheylacridins vor. In konz. H_2SO_4 löst sich das Acetat unter Abspaltung der Acetylgruppe mit orange-gelber Farbe ohne Fluorescenz. Durch Aussalzen mit $NaCl$ erhält man aus dieser Lsg. ein in roten Nadeln kristallisierendes Chlorid, das sich in Laugen mit roter Farbe löst. Möglicherweise ist der Körper das p-Anilindiphenylenketon von der Formel VI. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3498—3505. 7/12. [19/11.] 1912. Lausanne. Organ. Lab. d. Univ.)

SCHMIDT.

Charles Moureu und Amand Valeur, *Untersuchungen über die chemische Konstitution des Sparteins.* (Forts. von S. 29.) (Kurze Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences u. Bull. Soc. Chim. de France, s. C. 1905. II. 722; 1906. I. 246; 1908. I. 139. 264. 472. 651. 1068; II. 177. 178. 801; 1909. I. 28. 766; 1911. I. 106. 1218. 1860; 1912. I. 827. 1023. 1625.) Nachzutragen ist folgendes. Nach der Nomenklatur von WILLSTÄTER bezeichnen Vf. die am N methylierten ungesättigten Basen, welche durch Zers. der quaternären Ammoniumbasen unter Öffnung eines Ringes entstehen, jetzt mit dem Präfix „des“. Dies trifft zu beim Methylspartein, Dimethylspartein, Methylhemispartein, Dimethylhemispartein und Methylisopartein. — *des-Dimethylsparteindijodmethylat*, $C_{18}H_{24}N_2(CH_3)_2(CH_2J)_2$, aus den Komponenten in methylalkoh. Lsg., weiße Prismen aus W., Nadeln aus A., $[\alpha]_D = -12^\circ 5'$ (in W., 0,5595 g, gel. in 50 ccm), l. zu 3,03% in W. von 15° , zl. in sd. W., zwl. in absol. Methyl- u. Äthylalkohol, kaum l. in sd. Chlf., unl. in Ä., zers. sich bei $299-300^\circ$ (MAQUENNEScher Block). — *des-Methylhemispartein*, $C_{15}H_{21}N(CH_3)$, Kp.₂₆ $176-177^\circ$, $[\alpha]_D = +168^\circ 4'$ (in absol. A., 0,9845 g, gel. in 25 ccm), Kp.₂₆ 177 bis 180° , $[\alpha]_D = +158^\circ 4'$ (0,978 g, gel. in 25 ccm). Das Prod. ist offenbar ein Gemisch von zwei oder mehreren Isomeren. — α' -Methylsparteiniumhydrat zers. sich unter dem Einfluß der Hitze in ein Basengemisch, in welchem *des- α -Methylspartein* nachgewiesen werden konnte. — Das α' -Methylsparteiniumhydrat wird durch Überführung in das Jodhydrat des Jodmethylats nicht in das α -Isomere umgewandelt. — *des- α -Methylspartein* fixiert beim Erhitzen mit CH_3J in methylalkoh. Lösung am Rückflußkühler nur schwierig 1 Mol. Jodmethyl. Das Jodmethylat, $C_{18}H_{24}N_2(CH_3)(CH_2J)$, weiße Kristalle aus W., $[\alpha]_D = -95^\circ 1'$ (in absol. Holzgeist, 1,025 g, gel. in 25 ccm), ist wl. in W., ll. in Holzgeist, u. reduziert $AgNO_3$ in der Hitze. — *Isosparteinjodhydrat* liefert beim Erhitzen mit CH_3J im Rohr auf 135° das Jodhydrat des α -Isosparteinjodmethylats. (Ann. Chim. et Phys. [8] 27. 297—391. Nov. 1912.)

DÜSTERBEHN.

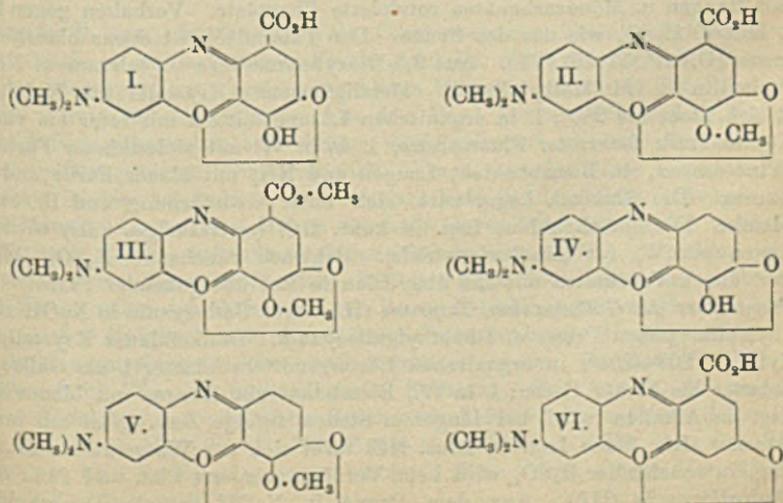
E. Léger und Ferdinand Roques, *Über das Carpilin, ein neues Alkaloid des Jaborandum.* Wenn das aus Pilocarpus microphyllus extrahierte Basengemisch in Nitrat oder Chlorid verwandelt wird, bleibt in der Mutterlauge dieser Salze eine gewisse Menge von Basen zurück, unter denen sich auch das neue Alkaloid, das Carpilin, befindet. Beim Ausfällen der Basen aus der Mutterlauge scheidet sich das Carpilin in den ersten Fraktionen des Nd. ab; man reinigt es durch Umkristallisieren, anfangs aus absol., dann aus 90%ig. A. Farblose, wasserfreie Prismen, F. $184-185^\circ$ (korr.), l. in Chlf. u. Bzl., swl. in Ä., zl. in sd. W., aus dem es beim Erkalten in wasserfreien Nadeln auskristallisiert, $[\alpha]_D^{20} = +24^\circ 0'$ (in absol. A., $p = 1,014$), Zus.: $C_{16}H_{18}O_2N_2$. Das Carpilin ist eine schwache Base, bläut Lackmuspapier, ist aber Phenolphthalein gegenüber indifferent. Gewisse Salze, wie z. B. das Oxalat, werden durch A. dissoziiert, dagegen sind die Salze der Mineralsäuren beständig; Nitrat, Bromhydrat und Oxalat kristallisieren nicht, wohl aber das Chlorhydrat u. Sulfat, welche, wie die vorhergehenden Salze, in W. sl. sind und einen bitteren Geschmack besitzen. $C_{16}H_{18}O_2N_2 \cdot HCl$, farblose, wasserfreie Prismen aus 90%ig. A., $[\alpha]_D^{22} = +15^\circ 4'$ (in W., $p = 1,212$). ($C_{16}H_{18}O_2N_2 \cdot H_2SO_4$.

wasserfreie, hexagonale Prismen aus absol. A. ($C_{16}H_{16}O_3N_2 \cdot HCl$) $_2PtCl_4 + 5H_2O$, verwitternde Krystallblättchen. Jodmethylat, $C_{16}H_{16}O_3N_2 \cdot CH_3J$, aus den Komponenten in k., methylalkoh. Lsg., gelbliche, wasserfreie Prismen aus W., swl. in sd. Holzgeist, wl. in k. W., beständig gegen überschüssiges CH_3J im Rohr. Das Carpilin löst sich in CO_2 -haltigem W. zu einem in der Hitze unbeständigen Salz. Die Salze reduzieren $KMnO_4$ in der Kälte nicht.

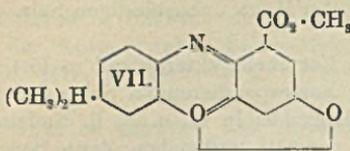
Das Carpilin ist eine einsäurige Base mit Lactoncharakter, denn es löst sich in Barytwasser und Alkalilauge unter B. der korrespondierenden Salze der *Carpilinsäure*. Das K-Salz, $C_{16}H_{16}O_4N_2K$, bildet glänzende, in W. u. A. ll. Nadeln. — Das dritte O-Atom des Carpilins ist in Form von OH vorhanden, denn Benzoylchlorid bildet ein amorphes Benzoat. Pt-Salz des Benzoylcarpilins, $(C_{23}H_{22}O_4N_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$, Krystallkörner aus 60%ig. A. — Beim Erhitzen mit HNO_3 liefert das Carpilin eine große Menge von Benzoesäure, bei 10-stdg. Erhitzen mit W. im Rohr auf 140° spaltet es sich in Benzaldehyd u. 2 amorphe Basen, von denen die eine in W. l., die andere unl. ist. Das Chloroplatinat der in W. l. Base ist in W. nahezu unl. u. krystallisiert aus 60%ig. A. in dünnen, glänzenden Blättchen. Das Carpilin enthält also die Gruppe $C_6H_5 \cdot CH=$, die an 2 C-Atome gebunden ist. Auffälligerweise ist das Carpilinsulfat in Ggw. von überschüssiger H_2SO_4 gegen W. bei 140° beständig. — Nach L. CAMUS ist das Carpilin sehr wenig giftig und wirkt nicht wie das Pilocarpin sekretionsbefördernd. (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 1088–91. [25/11.* 1912].) DÜSTERBEHN.

Franz Eissler, *Notiz über Physostigmin*. Diazotierte Sulfanilsäure gibt mit *Physostigmin* einen prächtig roten Disazofarbstoff. Diese Tatsache steht in guter Übereinstimmung mit den Resultaten von SALWAY (Journ. Chem. Soc. London 101. 978; C. 1912. II. 1033), der bei der Zinkstaubdest. des Physostigmins Methylindol erhielt, also einen Pyrrolring im Molekül nachgewiesen hat. (Biochem. Ztschr. 46. 502. 25/11. [16/10.] 1912. Berlin.) RIESSER.

F. Kehrman und A. Beyer, *Über die Methylierung des Gallocyanins, des Pyrogallins und des Azurins*. (Vorläufige Mitteilung.) Das Gallocyanin (I.), dessen Methyl ester als „Prune“ technische Verwendung findet, gibt bei der Methylierung des Phenolhydroxyls ein Isomeres (II.) des „Prune“. Dieses liefert mit Methyl-



alkohol + HCl den in Alkalien unl. Methyl ester (III.), der durch Methylsulfat in Nitrobenzollsg. in ein Gemisch von mindestens zwei, bisher nicht trennbaren Verb. übergeführt wird. Das *Pyrogallin* (IV.) gibt einen in Alkalien unl. Phenoläther (V.), während das *Azurin* (VI.) einen in Alkalien unl. Ester (VII.) liefert.



Reines *Gallocyanin* (I.) erhält man aus dem technischen Prod. durch wiederholtes Lösen in NaHCO_3 u. Fällen der Lsg. mit verd. Essigsäure. Grüne Krystallkörner aus Xylol; unl. in k. W.; etwas l. in sd. W. mit blauer Farbe. Die gleiche Farbe

zeigt die Lsg. in Bicarbonat. Mit wenig Lauge erhält man zuerst die gleichen blauen Salze, die mit mehr Lauge in die violetten Di-Salze übergehen. Erwärmen mit überschüssiger Lauge zersetzt langsam unter B. von Dimethylamin. Ew. gibt ein violettrottes, durch W. hydrolysierbares Acetat. Die Lsg. in konz. HCl (Dichlorhydrat) ist blau und wird beim Verdünnen mit W. rot (Monochlorhydrat). Konz. H_2SO_4 mit einem Gehalt von 5% Anhydrid gibt eine rote Lsg. (Trisulfat), die durch Wasserzusatz zuerst blau (Disulfat) und dann rot (Monosulfat) wird. — *Prune*. Wird in reinem Zustande erhalten, wenn man das technische Robprod. in w., sehr verd. HCl löst, aus der filtrierten Lsg. mittels konz. HCl das Hydrochlorid fällt und letzteres durch Erwärmen mit W. hydrolysiert. Goldglänzende Krystallkörner aus Xylol, löslich in organischen Lösungsmitteln mit violetter bis rein blauer Farbe. NaHCO_3 gibt in der Kälte kein Salz. Alkalien, NH_3 und neutrale Carbonate geben violette Phenolate, die sich beim Erwärmen mit überschüssigem Alkali langsam unter B. von Dimethylamin zers. Die blaue Lsg. in Eg. scheidet beim Verdünnen mit W nichts aus. Mit konz. HCl entsteht ein blaues, zweisäuriges Salz, das beim Verdünnen mit W. in das violettrote, einsäurige übergeht. Verhält sich gegen rauchende H_2SO_4 wie das Gallocyanin. Färbt tannierte Baumwolle rotstichiger und waschechter als Gallocyanin. — *Pyrogallin*, $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_2$ (IV.). Wird in reinem Zustande erhalten, wenn man aus der h. filtrierten, schwach salzsäuren Lsg. des technischen Prod. das Chlorhydrat mit NaCl fällt u. aus der wss. Lsg. des letzteren das Anhydrid mittels Na-Acetat abscheidet. Krystalle mit graugrünem Reflex aus Xylol, F. 240—241°; in organischen Lösungsmitteln weniger l. als Gallocyanin mit roter bis violetter Farbe; zl. in h. W. mit blauvioletter Farbe; gibt mit Laugen u. Monocarbonaten rotviolette Phenolate. Verhalten gegen Essigsäure, HCl u. H_2SO_4 wie das Prune. Der Tanninlack ist etwas blautichiger. — *Azurin* (D.R.P. 57938) (VI.). Aus 3,5-Dioxybenzoesäure u. salzsaurem Nitrosodimethylanilin in sd. Methylalkohol. Metallglänzende Krystalle aus Xylol, verändert sich nicht bis 280°; l. in organischen Lösungsmitteln mit roter bis violetter Farbe und stark feerroter Fluorescenz; l. in h. W. mit violettblauer Farbe und roter Fluorescenz, in Bicarbonaten, Laugen und NH_3 mit blauer Farbe und roter Fluorescenz. Die ätzalkal. Lsgg. zers. sich unter Grünfärbung und B. von Dimethylamin. Die grünlichblaue Lsg. in konz. HCl (zweisäuriges Salz) wird beim Verdünnen mit W. rot (einsäuriges Salz). Schwach rauchende H_2SO_4 löst mit violetter, durch Verdünnen mit Eis über Blau in Rot übergehender Farbe.

Phenoläther des Gallocyanins, Isoprune (II.). Aus Gallocyanin in NaOH mittels Dimethylsulfat neben Prune u. Dimethylgallocyanin. Dunkelblaues Krystallpulver aus Xylol, F. 203—204°; in organischen Lösungsmitteln leichter l. als Gallocyanin mit violetter bis blauer Farbe; l. in w., Bicarbonat und Laugen mit blauer Farbe. Die Lsg. in Alkalien wird bei längerem Stehen infolge Zers. grün mit brauner Fluorescenz. Die blaue Lsg. in konz. HCl färbt sich auf Wasserzusatz rot. Die rote Lsg. in rauchender H_2SO_4 wird beim Verdünnen zuerst blau und dann rot. — *Dimethylgallocyanin* (III.). Aus dem Prune in NaOH mittels Dimethylsulfat

Bronzeglänzende Prismen aus Bzl., F. 197°; fast unl. in W., sonst meist ll. Die rote Lsg. in schwach rauchender H_2SO_4 färbt sich beim Verdünnen mit Eis erst blau und dann rot. Färbt tannierte Baumwolle blauviolett. — $(C_{17}H_{17}O_5N_2Cl)_3PtCl_4$. Fast schwarze Krystalle; fast unl. in W. — Verb. $C_{15}H_{14}O_3N_2$ (V.). Aus Pyrogallin in NaOH mittels Dimethylsulfat. Metallgrüne Prismen aus Bzl., F. 199 bis 200°; wl in W. mit blauer Farbe, sonst meist ll. mit violetter Farbe. Gibt mit SS. krystallinische Salze. Die rote Lsg. in schwach rauchender H_2SO_4 färbt sich beim Verdünnen erst blau und dann rot. Zieht auf Tannin mit blauer Farbe. — Verb. $C_{16}H_{14}O_4N_2$ (VII.). Beim Kochen von Azurin mit Methylalkohol u. stärkster rauchender HCl. Metallglänzende Krystalle aus W., F. 190°; l. in organischen Lösungsmitteln mit roter Farbe und ziegelroter Fluorescenz. Wird aus der wss., violetten, rot fluoreszierenden Lsg. bei Ggw. von Carbonaten durch Chlf., Bzl. oder Ä. ausgeschüttelt. Löst sich in konz. H_2SO_4 und konz. HCl mit blauer Farbe, die beim Verdünnen in Rot übergeht. Wird durch Carbonate in der Wärme u. durch Laugen bei Zimmertemp. unter B. einer grünen, braunfluoreszierenden Lsg. und unter Entw. von Dimethylamin verseift. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3338—45. 7/12. [11/11.] 1912. Mülhausen i. E. Org. Lab. d. Städt. Chemieschule.) SCHMIDT.

Ivar Bang, *Erwiderungen*. 1. ALTSCHUL (Biochem. Ztschr. 44. 505; C. 1912. II. 1722) hat nach des Vfs. Ansicht nicht bewiesen, daß *Agfa-Lecithin* ein natives Phosphatid ist.

2. Die Annahme von LEVENE u. JACOBS (Journ. of Biol. Chem. 12. 421; C. 1912. II. 1665), daß die *Guanylsäure* eine einfache, der Inosinsäure entsprechende Nucleinsäure sei, kann Vf. nicht teilen. Daß Guanylsäure nicht oder nur sehr schwer diffusibel ist, spricht dagegen. Vf. hält es für nicht ausgeschlossen, daß die amerikanischen Autoren nicht Guanylsäure selbst, sondern ihre Spaltungsprod. untersucht haben, oder daß die an und für sich komplizierte, eigentliche Guanylsäure bei dem Darstellungsverf. in eine einfacher gebaute gespalten wäre. (Biochem. Ztschr. 46. 500—1. 25/11. [19/10.] 1912.)

RIESSER.

Physiologische Chemie.

Edmund O. von Lippmann, *Über Vorkommen von Trehalose, Vanillin und d-Sorbit*. Nach einem plötzlichen Froste fand Vf. oberhalb Davos-Dorf an den Blüten der Binsenart *Carex brunescens* kleine Körnchen (erstarrte Tröpfchen), die angenehm u. rein süß schmeckten. Aus dem Prod. konnte *Trehalose*, $C_{11}H_{22}O_{11} + 2H_2O$, in hellen, glänzenden, sehr dünnen Nadeln isoliert werden. F. des Hydrats 103°, des weißen, glasigen Anhydrids 203°. Verss., aus der Binse selbst Trehalose auszuziehen, blieben ergebnislos, doch krystallisierte aus den alkoh. Auszügen ziemlich viel Mannit. — Auf den Höhen oberhalb Davos-Dorf wurde eine ungewöhnlich stark nach Vanille duftende Orchidee (*Gymnadenia albida*) gefunden, welche Art normalerweise diesen Duft nicht besitzt. Beim Zerkleinern der nicht mehr frischen Blüten nahm der Duft noch zu. Durch Extraktion konnte *Vanillin* isoliert werden. — Auf einigen Pilzen (Abart des *Boletus bovinus*), die abgebrochen und schon stark zusammengetrocknet und verrunzelt waren (in den Wäldern um Kissingen), fand Vf. eine krystallinische Substanz, die, aus h. A. umgelöst, glänzende Nadelchen von süßlichem Geschmack lieferte, die sich als *d-Sorbit* erwiesen; $C_6H_{14}O_6 + H_2O$; F. 60—75°; F. des Anhydrids ca. 107°. Aus den Pilzen selbst konnte kein Sorbit ausgezogen werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3431 bis 3434. 7/12. [25/11.] 1912.)

JOST.

Ralph Stockman, *Die wirksamen Bestandteile von Catha edulis*. Vf. hat den sogenannten *Kat-tee* (Blätter und grüne Zweige von *Catha edulis*) einer systematischen Unters. unterworfen und konnte neben anderen Substanzen 3 wohlcharakterisierte Alkaloide isolieren. Die Blätter enthalten reduzierenden Zucker, eisen-grünenden Gerbstoff, etwas Kautschuk und Wachs neben geringen Mengen eines angenehm riechenden u. schmeckenden, gelblichen, äth. Öles. Zur Isolierung der Alkaloide wurden 1500 g der fein gepulverten Droge mit 1500 ccm schwach schwefel- oder milchsaurer W. kalt maceriert und nach dem Auspressen noch zweimal mit je 750 ccm W. ausgezogen. Vereinigte Auszüge mit Soda alkalisieren und mit Chlf. ausschütteln. Chlf. verjagen, harzigen, braunen Rückstand mit sehr verd. H_2SO_4 ausziehen. Aus der Lsg. verbleiben beim Abdampfen Krystalle von *Cathinsulfat*, welche nach angegebenem Verf. gereinigt werden. Die sauer extrahierten Blätter werden nun mit Soda alkalisiert und 4—5 Tage mit Ä. (D. 0,730) maceriert. Der Rückstand der äth. Lsg. wird mit 5% HCl behandelt, die salzsaure Lsg. durch Ausschütteln mit Ä. von Farbstoff, Harz und äth. Öl befreit und mit Soda oder NH_3 neutralisiert. Es fällt *Cathidin* aus. Die alkal. Lsg. wird mit Chlf. extrahiert, wodurch das dritte Alkaloid *Cathinin* isoliert wird.

Cathinsulfat bildet kleine Nadelchen aus W., von neutraler Rk. und bitterem Geschmack. Es fällt mit Jodjodkalium, Quecksilberchloridjodkalium, Phosphormolybdänsäure u. Pikrinsäure, dagegen nicht mit Platinchlorid, Goldchlorid, $HgCl_2$, Gerbsäure, KOH, NH_3 u. Na_2CO_3 . Ll. in W. und verd. A., Chlf., Ä., Bzl., Essigester, PAe., Aceton u. Amylalkohol, wl. in 50 u. 90%ig. A., unl. in absol. A. Die freie Base krystallisiert in bitteren Nadelchen, unl. in Ä. und PAe., l. in Chlf., absol. und verd. A., Bzl., Aceton und Amylalkohol. Es fällt mit Gerbsäure, Gold- und Platinchlorid, die Ndd. lösen sich im Überschuß des Fällungsmittels. — *Cathidin* bildet ein weißes, amorphes Pulver, unl. in W. u. PAe., l. in Ä., absol. A., Aceton, Chlf., Essigester, Bzl., Toluol, Xylol u. Amylalkohol. Zusatz von W. fällt es aus seinen Lsgg. Es ist unl. in 1%ig. Säurelsgg., in stärkeren SS. farblos löslich, die Lsgg. sind sehr bitter, werden durch kaustische u. kohlen-saurer Alkalien ausgefällt und geben mit den gewöhnlichen Alkaloidreagenzien Ndd. — *Cathininsulfat*. Aus W. Rosetten oder Nadelchen, ll. in W. mit bitterem Geschmack, in überschüssigem A. wl., unl. in Ä., Chlf., Aceton etc. Alkaloidreagenzien geben Ndd., ebenso KOH, NH_3 und Na_2CO_3 , l. im Überschuß des Fällungsmittels. Die freie Base krystallisiert schlecht, wl. in W. mit alkal. Rk., l. in den gebräuchlichen Solvenzien. — 1 kg Droge liefert 2,7 g Cathin, 3,2 g Cathidin u. 1,5 g Cathinin. (Pharmaceutical Journ. [4] 35. 676—78. 30/11. 1912. Glasgow.) GRIMME.

Angelo Manaresi, *Untersuchungen über die Pollenkörner von Obstbäumen*. Unter den Ursachen, welche den Fruchtansatz bei Obstbäumen verhindern oder vermindern kann, steht vorn an die mangelhafte Keimkraft ihrer Pollenkörner. Vf. hat die Keimung von Pollen verschiedener Apfel-, Birnen-, Pflsich- u. Mandel-sorten näher studiert unter Berücksichtigung folgender Punkte: 1. Einfluß der Wrkg. eines Narbenstückes bei der Keimung von Pollen in Nährlg. — 2. Feststellung der besten Bedingungen zur Keimung. — 3. Ermittlung, ob die gute oder schlechte Keimung gewisser Sorten nur zufällig in einem Jahre eintreten kann, oder ob sie eine konstante Eigenschaft ist. Als Nährlg. dienten Lsgg. verschiedener Zuckerarten in wechselnden Konzentrationen. Es wurde festgestellt, daß die Keimkraft in Ggw. von Narbenteilen stark erhöht war gegenüber narbenfreier Keimung, die Keimung erfolgt intensiver. Das Keimungsoptimum liegt bei 14° . Die Keimkraft schwankt mit den einzelnen Jahren. Die erhaltenen Resultate sind in 32 ausführlichen Tabellen zusammengestellt, weswegen auf das Original

verwiesen werden muß. (Staz. sperim. agrar. ital. 45. 809—73. [August] 1912. Bologna. Pflanzenbiolog. Lab. der landwirtschaftl. Hochschule.) GRIMME.

L. Bernardini und F. Galluccio, *Die Pentosane bei der Keimung von Samen*. Vff. haben die B. von Pentosanen bei der Keimung von Samen unter Lichtabschluß und im Lichte näher studiert. Die gebildeten Pentosane wurden nach der TOLLENSCHEN und KRÜGERSCHEN Phloroglucinmethode bestimmt u. die gefundenen Phloroglucidwerte nach der Tabelle von KRÖBERS auf Pentosane umgerechnet. Zur Best. der Cellulose wurde die KÖNIGSCHE Glycerinschwefelsäuremethode benutzt. Aus den in mehreren Tabellen zusammengestellten Analysenwerten läßt sich folgendes schließen: 1. Bei der Keimung im Dunkeln steigt der Pentosangehalt nur wenig mit dem Fortschritt der Keimung. — 2. Bei der Lichtkeimung ist die Pentosanbildung stark erhöht. — 3. Der Cellulosegehalt steigt bei der Dunkelkeimung zunächst etwas, geht aber mit dem Fortschritt der Keimung allmählich erheblich zurück. — 4. Bei der Lichtkeimung wächst er mit der Keimdauer. (Staz. sperim. agrar. ital. 45. 874—84. [November 1912.] Portici. Chem.-landwirtschaftl. Versuchstation.) GRIMME.

L. Maquenne und E. Demoussy, *Über die Bestimmung des wahren Atmungskoeffizienten*. (Vgl. S. 32.) Bei Blättern mit dünnem Parenchym, bei welchen der Gasaustausch mit der äußeren Luft leicht und rasch erfolgt, kann man zur Best. des Atmungskoeffizienten entweder die Vakuum- oder die Verdrängungsmethode anwenden, mit dem Vorbehalt, daß die eine Methode durch die andere kontrolliert wird. In den Fällen, wo fleischige Blätter, Stengel, Holz oder auch keimende Samen vorliegen, bei denen das Gleichgewicht mit der äußeren Luft sich schwer herstellt, bleibt die Methode der Verdrängung die einzige, welche einen dem wahren Atmungskoeffizienten nahekommenen Wert liefert. — Die von den Vff. ausgearbeitete Verdrängungsmethode beruht darauf, daß durch eine mit den Blättern beschickte Röhre ein Luftstrom mit konstanter Geschwindigkeit u. derart langsam geleitet wird, daß das austretende Gas mindestens 2,5—3% CO₂ enthält. Zu Beginn wird dieses Gas, wie bei der Methode der begrenzten Luft, eine anormale Zus. zeigen, bald aber, wenn ebensoviel CO₂ entweicht, als sich bildet, wird sich zwischen den Blättern und der sie umgebenden Luft ein Gleichgewichtszustand einstellen, welcher ebensolange unverändert bleibt, als die Atmungsintensität und das Verhältnis CO₂/O konstant bleiben. Das aus der Röhre austretende Gas zeigt alsdann ebenfalls eine konstante Zus., und die Analyse liefert direkt den wahren Wert für den Atmungskoeffizienten. — Wegen weiterer Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 1055—60. [25/11*. 1912.]) DÜSTERBEHN.

Julius Stoklasa, *Einfluß der Radioaktivität auf die Entwicklung der Pflanzen*. Studiert wurde zunächst die Wrkg. von 0,5—4 g *Nasturan* mit einem Radiumgehalt von 0,000136 g pro kg auf die Entw. von Mais in KNOPSCHER Nährlösung, wobei sich herausstellte, daß das *Nasturan* in einer Menge von 0,5 g die Entw. der Pflanzen stark begünstigte, während größere Mengen sie mehr oder weniger schädlich beeinflussten. Ferner untersuchte Vf. den Einfluß des *Joachimsthaler W.* auf die Keimung und Entw. einer größeren Reihe von Pflanzen, wie *Triticum vulgare*, *Hordeum distichum*, *Vicia Faba*, *Pisum sativum* etc. Es ergab sich, daß *Joachimsthaler W.* von 300—600 Macheeinheiten sehr günstig auf die Keimung und Entw. der Pflanzen einwirkt. Schließlich wurde festgestellt, daß das genannte *W.* von 600 Macheeinheiten die Entw. gewisser Mikroben, wie *Bacillus mycoideus*, *Bac. fluorescens liquefaciens*, *Bacterium pyocyaneum* und *Bac. fiefaciens* zu ver-

hindern vermag. Auf den *Azotobacter chroococcum* wirkt das genannte W. weniger ein. (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 1096—98. [25/11.* 1912.]) DÜSTERBEHN.

Julius Stoklasa, *Über den Einfluß der Radioaktivität auf die Entwicklung des Pflanzenorganismus*. (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences, s. vorst. Ref.) Nachzutragen ist folgendes: Es ist dem Vf. gelungen, unter Benutzung von 0,466 g Radiumchlorid aus CO_2 u. H in Ggw. von KOH durch 56-stünd. Einw. der Radiumemanation in statu nascendi Zucker herzustellen, dessen Natur zurzeit näher studiert wird. (Chem.-Ztg. 36. 1382—83. 25/11. 1912; Österr. Chem.-Ztg. [2] 15. 301—3. 15/11. 1912. Festvortrag a. d. 6. Intern. Kongr. f. allgem. u. ärztl. Elektrologie u. Radiologie in Prag vom 3—10. Oktober 1912.) DÜSTERBEHN.

Felix Rosenthal, *Über den Einfluß der Osmiumsäure auf den Receptorenapparat der Erythrocyten*. Im Anschluß an die früheren Arbeiten von MORGENROTH (Münch. med. Wchschr. 1903. Nr. 2), PHILOSOPHOW (Biochem. Ztschr. 20. 292; C. 1909. II. 1672), MORGENROTH u. ROSENTHAL (Biochem. Ztschr. 36. 190; 39. 88; C. 1911. II. 1740; 1912. I. 1227) u. von ROSENTHAL (Biochem. Ztschr. 42. 7; C. 1912. II. 727), in denen der *Receptorenaustausch* zwischen normalen Zellen untersucht wurde, geben die vorliegenden Unters. einen Einblick in die entsprechenden Verhältnisse bei mit *Osmiumsäure* nach COCA (Biochem. Ztschr. 14. 125; C. 1909. I. 90) *vorbehandelten roten Blutkörperchen*. Im allgemeinen vollzieht sich der Übergang des Amboceptors von osmierten auf normale, artgleiche Blutkörperchen nach denselben Regeln wie der Amboceptoraustausch zwischen normalen artgleichen Erythrocyten. Dennoch liegt eine andere Bindungsart hämolytischer Amboceptoren durch osmierte Blutkörperchen vor. Denn im Gegensatz zu dem Verhalten normalen Blutes findet ein Amboceptorübergang von homologen osmierten Blutkörperchen auch auf heterologe statt. Unter Hinweis auf die FORSZMANNschen Arbeiten (Biochem. Ztschr. 37. 78) wird auf die zahlreichen Analogien in den Phänomenen des Amboceptorüberganges und der Amboceptorbindung hingewiesen, die zwischen osmierten Hammel- und Meerschweinchenblutkörperchen und den Organzellen dieser Tierarten bestehen. Wahrscheinlich handelt es sich auch bei der Fixation der hämolytischen Amboceptoren an osmierte Blutkörperchen um eine spezifische Receptor-Amboceptorbindung. — Betreffs der Einzelheiten der Arbeit wird auf das Original verwiesen. (Biochem. Ztschr. 46. 225—46. 9/11. [2/9.] 1912. Berlin. Bakteriolog. Abt. des Pathol. Inst. der Univ. u. Breslau. Medizin. Klinik der Univ.) RIESSER.

G. Buglia und A. Costantino, *Beitrag zur Muskelchemie*. I. Mitteilung: *Der durch Formol titrierbare gesamte Aminostickstoff in der glatten, der quergestreiften und in der Herzmuskulatur der Säugetiere*. Muskelsubstanz von eben getöteten Tieren, die sorgfältig von Fett und Bindegewebe befreit war, wurde der Hydrolyse mit rauchender Salzsäure unterworfen. Die Best. des Aminostickstoffs wurde an der Hydrolyseflüssigkeit nach der Formolmethode von S. P. L. SÖRENSEN vorgenommen. Die hierbei erhaltenen Werte stimmen mit den Werten überein, die nach der Veresterungsmethode von EMIL FISCHER erhalten wurden. Neben der Best. des Aminostickstoffs wurden Bestst. des Wassergehaltes und Gesamt-N (nach KJELDAHL) vorgenommen. Die untersuchte glatte Muskulatur stammte von mehreren Retractor penis, die quergestreiften von Muskeln verschiedener Lokalitäten.

Der *Aminosäurestickstoff*, das ist der durch Formol titrierbare Aminostickstoff, wurde durch Subtraktion des Ammoniakstickstoffs von dem sich aus der Formoltitrierung ergebenden Stickstoff berechnet. Der *Monoaminosäurestickstoff* wurde in der Hydrolyseflüssigkeit nach Fällung mit Phosphorwolframsäure festgestellt. Durch

dessen Differenz vom Gesamtaminostickstoff ist der durch Formol titrierbare Diaminostickstoff, der *Diaminosäurestickstoff*, berechnet. Beim glatten Muskel wurde gefunden: Trockenrückstand (110°) 19,14%, H₂O 80,86%, Total-N 2,9%, beim quergestreiften Muskel: Trockenrückstand 22,23%, H₂O 77,77%, Total-N 3,4%, beim Herzmuskel: Trockenrückstand 19,26%, H₂O 80,74%, Total-N 2,77%. Aus den ausführlichen Tabellen, die im Original einzusehen sind, ergibt sich, daß sowohl in dem glatten, wie in dem quergestreiften Muskel, als auch im Herzmuskel der Monoaminosäurestickstoff einen höheren Wert hat als der Diaminosäurestickstoff. Der Stickstoff in den untersuchten Formen ist stets größer in dem quergestreiften als in dem glatt gestreiften Muskel, am niedrigsten mit Ausnahme des Ammoniakstickstoffs in der Herzmuskulatur. Letzterer Unterschied zwischen glatter u. quergestreifter Muskulatur beruht jedoch nur auf dem verschiedenen Wassergehalt der einzelnen Muskelarten, er verschwindet, wenn man die Analysenresultate auf die Trockensubstanz bezieht. Es ergibt sich der Schluß, daß in Wirklichkeit zwischen glatter, quergestreifter und Herzmuskulatur kein nennenswerter Unterschied in bezug auf den Ammoniakstickstoff, den gesamten durch Formol titrierbaren Stickstoff, sowie durch den mit Phosphorwolframsäure fällbaren u. nichtfällbaren Stickstoff besteht.

Anschließend wurden Unterss. des Muskelstromas der extrahierbaren Muskelproteine der verschiedenen Muskelsorten vorgenommen. Die Trennung dieser Substanzen wurde nach SAXL (HOFMEISTERS Beiträge 9. 1) mittels NH₄Cl durchgeführt. Sowohl für das Stroma, als für die extrahierbaren Myoproteine des glatten u. des quergestreiften Muskels wurden ca. 16% Gesamt-N, ca. 11—12% gesamten durch Formol titrierbaren Amino-N gefunden. Es zeigte sich, daß zwischen Gesamtstickstoff u. Gesamtaminostickstoff sowohl des Stromas, als des extrahierbaren Myoproteins desselben Muskels, als auch des Stromas und Myoproteins der glatten und quergestreiften Muskulatur keine wesentlichen Unterschiede existieren. (Ztschr. f. physiol. Ch. 81. 109—19. 10/10. [22/8.] 1912. Neapel. Physiol. Inst. d. Univ.)

FÖRSTER.

G. Buglia und A. Costantino, *Beiträge zur Muskelchemie. II. Mitteilung. Der Stickstoff einiger Extraktivstoffe und der Purinbasen in der glatten, der quergestreiften und der Herzmuskulatur der Säugetiere. Kreatininstickstoff.* Die Isolierung des Kreatinins wurde nach dem Verf. von MELLANBY (Journ. of Physiol. 36. 447; C. 1908. I. 1405) durchgeführt; das Kreatinin, ebenso das Kreatin nach Inversion mit $\frac{1}{1}$ -n. HCl auf dem Wasserbade, wurden colorimetrisch nach FOLIN bestimmt. Es wurde nach der Inversion gefunden im glatten Muskel 0,036%, im quergestreiften 0,117%, im Herz 0,079% Kreatininstickstoff. Dieses Verhältnis im Kreatiningehalt der verschiedenen Muskeln bleibt auch beim Vergleich des Kreatininstickstoffs mit dem Gesamtstickstoff bestehen. Purinstickstoff. Seine Bestst. wurden nach der Methode der korrigierten Werte von BURIAN u. HALL (Ztschr. f. physiol. Ch. 38. 336; C. 1903. II. 221) vorgenommen. Im glatten Muskel wurde 0,068% und im Herzmuskel 0,085% Purinstickstoff gefunden. Die gleichen Unterschiede finden sich zwischen Purinstickstoff und Gesamtstickstoff der verschiedenen Muskelsorten. Carnosinstickstoff. Der h. hergestellte wss. Auszug von Muskelbrei wurde nach Filtration und Konzentration mit Bleiacetat gefällt. Das Filtrat wurde nach Entfernung des Bleis und der Purinbase mit AgNO₃ versetzt, bis ein Probetropfen mit einem Tropfen Barytlsg. einen gelblichen Nd. erzeugt. In dem alsdann durch überschüssige, heiße, konz. Barytlsg. erzeugten Nd. wurde der Stickstoff nach KJELDAHL bestimmt. Der glatte Muskel enthielt 0,036%, der quergestreifte 0,105%, der Herzmuskel 0,0445% Carnosinstickstoff.

Vergleicht man diese Werte mit dem Gehalt der verschiedenen Muskelarten an freien Aminosäuren (vgl. vorstehendes Referat), so findet man, daß der Kreatininstickstoff u. der Stickstoff der Carnosinfraktion, bezogen auf 100 g N des extrahier-

baren Myoproteins in den glatten Muskeln, bedeutend niedriger ist, nur um weniges niedriger jedoch, wenn man ihn mit dem Gesamtstickstoff der Muskulatur in toto vergleicht. Das Verhältnis des Stickstoffs der Purinbasen und der freien Aminosäuren zu 100 g Stickstoff des freien Myoproteins, ist größer in den glatten als in den quergestreiften Muskeln. Bei Bezugnahme auf den Gesamt-N der frischen Muskeln oder auf 100 g frischer Muskelsubstanz überwiegen die Purinbasen u. die freien Aminosäuren in der quergestreiften Muskulatur. (Ztschr. f. physiol. Ch. 81. 120—29. 10/10. [22/8.] 1912. Neapel. Physiol. Inst. d. Univ.) FÖRSTER.

G. Buglia und A. Costantino, *Beitrag zur Muskelchemie*. III. Mitteilung. *Der freie, durch Formol titrierbare Aminostickstoff in der glatten, der quergestreiften und der Herzmuskulatur der Säugetiere*. Für die Best. der freien Aminosäure haben die Vff. eine neue Methode ausgearbeitet, bei der die Fl., in der die Formoltitration erfolgt, frei von Carbonaten und Phosphaten und sehr arm an Eiweißstoffen ist, und bei der gleichzeitig eine Extraktion der freien Aminosäure bei erhöhter Temp. vermieden ist. Man schüttelt ca. 20 g des Trockenrückstandes mit 225 g W. und 25 ccm 97%ig. A. ca. 3 Stdn. lang, schüttelt nach Zugabe von 5—10 g Baryt und Chlorbarium nochmals 10 Min. und filtriert. Neben den Bestst. des durch Formol titrierbaren Gesamtstickstoffs wurden auch solche der freien Monoaminosäuren gemacht (vgl. I. Mitteilung).

Bezogen auf 100 g Gesamtstickstoff erhalten wir für freien durch Formol titrierbaren Gesamt-N (Monoamino-N = a und Diamino-N = b) im Herzmuskel 1,48% (a = 0,65%, b = 0,83%), im quergestreiften 1,70% (a = 0,53%, b = 1,17%) im glatten Muskel 1,55% (a = 0,58%, b = 0,97%).

Bei Bezugnahme auf die frische Muskelsubstanz ergibt sich folgendes: Die größte Menge des freien durch Formol titrierbaren Aminostickstoffs findet sich im quergestreiften Muskel, dann folgt der glatte und hierauf der Herzmuskel; der Stickstoff der freien Monoaminosäuren ist in den verschiedenen Muskeln in annähernd gleicher Menge enthalten; der Stickstoff der freien Diaminosäuren überwiegt in der glatten und quergestreiften Muskulatur denjenigen der Monoaminosäuren, während in der Herzmuskulatur beide in ungefähr gleicher Menge vorkommen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 81. 130—42. 10/10. [22/8.] 1912. Neapel. Physiol. Inst. der Univ.) FÖRSTER.

S. Baglioni, *Untersuchungen über die Wirkung der Maisernährung. Einwirkung des Darmsaftes des Hundes auf Zein, Gliadin, Zeose und Gliadose*. IV. Mitteilung. (III. Mitt. vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 20. II. 36; C. 1911. II. 1046.) Die in Gemeinschaft mit G. Amantea und L. Manini ausgeführten Verss. ergaben, daß Hundedarmsaft nur eine geringe Einw. auf Gliadin, noch geringere auf Zein hat. Dagegen ist seine zers. Wrkg. auf die peptisch oder tryptisch entstandene Gliadose und Zeose gleich. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 21. II. 665—67. 3/11. 1912. Rom. Physiolog. Inst. d. Univ.) GRIMME.

I. López-Suárez, *Zur Kenntnis der Salzsäurebildung im Magen*. Unter der Voraussetzung, daß die Salzsäure des Magens aus einer in den Drüsenzellen angehäuften Vorstufe, einem Chlorid, gebildet wird, wurden vergleichende Bestst. des Gehaltes an Chloriden in der Fundusschleimhaut und der nicht säurebildenden Pylorusschleimhaut angestellt. Der Gehalt an Chloriden war im Fundus stets mehr oder weniger erhöht. Auf Grund dieses Ergebnisses wurde der Vers. gemacht, histologisch die Frage nach dem Ort der HCl-Bildung im Magen zu entscheiden, indem frische Mucosastücke in salpetersaure 1%ig. AgNO₃-Lsg. eingelegt, nach dem Auswaschen eingebettet, geschnitten und mehrere Stunden dem Sonnen-

licht ausgesetzt wurden. In allen Verss. fand sich reichlicher, dunkel gefärbter Nd. lediglich in den Hauptzellen, niemals dagegen in den Belegzellen. Erstere sind daher als Bildungsstätte der HCl im Magen anzusehen. Im Hinblick auf diese Ergebnisse werden die Erwägungen und Beobachtungen früherer Autoren, die die Belegzellen als HCl-Bildner betrachteten, kritisch gesichtet. (Biochem. Ztschr. 46. 490—99. 25/11. [27/10.] 1912. Straßburg. Physiol.-chem. Inst. u. Madrid.) RIESSER.

B. Bompiani, *Über die Ersetzbarkeit des Harnstoffs in den künstlichen Lösungen beim Arbeiten mit dem isolierten Selachierherzen*. Vf. hat die Einw. von Harnstoff und zahlreicher Derivate desselben, sowie von Glycerin, Aceton, Urethan, Glykokoll, Asparagin und Asparaginsäure auf das isolierte Selachierherz näher studiert. Aus den durch Tabellen illustrierten Verss. ergibt sich, daß keine der untersuchten Verbb. in ihrer Wrkg. dem Harnstoff nahe kommt. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 21. II. 667—72. 3/11. 1912. Neapel. Physiol. Abt. der zoolog. Station.) GRIMME.

Gärungsehemie und Bakteriologie.

A. v. Lebedew und N. Griaznow, *Über den Mechanismus der alkoholischen Gärung. II.* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2932; C. 1911. II. 1703.) Vergärung des Glycerinaldehyds durch Hefe. — Macerationssaft. Der Glycerinaldehyd (nach WOHL dargestellt) wurde aus 40%ig. Methylalkohol umkrystallisiert und im Vakuum über P_2O_5 getrocknet. Zur Gewinnung des erforderlichen Macerationssaftes wurde die Hefe mit 3 Gewichtsteilen W. 2 Stdn. lang bei 35° stehen gelassen, dann abfiltriert. Um die Gärkraft noch mehr zu steigern, wurde versucht, die getrocknete Hefe nicht mit W., sondern mit Kochsaft zu macerieren; doch wurde eine Abnahme der Gärkraft konstatiert. — Glycerinaldehyd wird bedeutend schwächer vergoren als Saccharose. Bei 2%ig. Konzentration wird der Saft schon nach einigen Stunden zum Teil koaguliert; demnach ist die schädliche Wrkg. des Glycerinaldehyds auf Macerationssaft sehr ausgeprägt. Zusatz von Phosphat übt keine günstige Wrkg. aus. — Das Gemisch von Glycerinaldehyd und Dioxyaceton (bis zu 2%ig. Konzentration) gärt ebensogut wie die 2%ige Lsg. des Dioxyacetons. Weitere Verss. zeigen, daß die 1%ige Lsg. des Glycerinaldehyds fast ebenso stark gärt wie die 1%ige Lsg. des Dioxyacetons, nur viel langsamer; ein Zusatz von Phosphatgemisch ist ohne Einfluß. — Vf. beschreiben die verschiedenen Verss. und stellen die Resultate in Tabellen zusammen. — Bei der Vergärung des Glycerinaldehyds findet keine B. des Zuckeresters statt; bei allen Verss. erfolgt die Vergärung auf CO_2 und A. direkt, jedenfalls nicht über die Zwischenverb.

Verhalten des Acetaldehyds zum Hefemacerationssaft. Zunächst wurde eine Methode ausgearbeitet, um die Gärf. sicher vom zugefügten Acetaldehyd zu befreien, ohne den vorhandenen A. zu zerstören. Die Verss. zeigen, daß im Gegensatz zur lebenden Hefe, für die Acetaldehyd bekanntlich ein Gift ist, Hefemacerationssaft den Aldehyd gut verträgt. Selbstverständlich bleibt nicht die gesamte zugesetzte Menge Acetaldehyd in der Lsg., da ein Teil, durch CO_2 , verdrängt, allmählich aus der Gärf. entweicht; immerhin bleibt noch eine beträchtliche Menge Aldehyd in Lsg. Zusatz von Aldehyd übt keine merkliche Wrkg. auf die Menge des bei der Gärung einer 10%ig. Lsg. von Saccharose gebildeten Alkohols; die berechnete Menge Alkohol stimmt ziemlich gut mit der gefundenen überein. Bei der Gärung des Zuckers wird der Acetaldehyd nicht zu Alkohol reduziert; dagegen geschieht dies in Abwesenheit von Zucker durch den gärwirk-

samen Saft. Außerdem spricht der Umstand, daß der Kochsaft oder der bei 37° 24 Stdn. lang aufbewahrte Saft keine reduzierende Wrkg. auf Acetaldehyd ausübt, deutlich dafür, daß die Reduktion durch einen enzymatischen Prozeß herbeigeführt wird, und daß dabei wahrscheinlich die Mitwirkung des Koenzyms notwendig ist.

Daß Acetaldehyd bei Anwesenheit von Zucker nicht reduziert wird, war zu erwarten, wenn wirklich bei der Spaltung des Zuckers die Reduktionsprozesse mitspielen, die Hand in Hand mit den oxydativen gehen. Wir haben daher anscheinend die Reduktionsprozesse bei der Vergärung des Zuckers nicht einer Reduktase, sondern einer gekoppelten Rk. zu verdanken. LEBEDEV hat früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2942; C. 1911. II. 1703) ein Schema des Gärungsprozesses vorgeschlagen, nach welchem die Hexose sich in 2 Mol. Triose spalten sollte. Als Stütze dieser Ansicht wurde auf die Tatsache hingewiesen, daß bei der Vergärung des Dioxycetons derselbe Zuckerester sich bildet, wie bei der Vergärung der Dextrose, Lävulose u. Mannose; das wäre aber nur dann verständlich, wenn man annimmt, daß die Hexose zuerst in zwei Triosen gespalten wird, die sich mit Phosphorsäure zum Hexosediphosphat kondensieren. Nachdem jetzt bekannt ist, daß bei der Gärung aus $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CHO}$ Alkohol und CO_2 direkt entstehen können, und daß der Acetaldehyd durch den Macerisationsaft zu A. reduziert werden kann, ist es nur ein Schritt bis zu der Annahme, daß Glycerinaldehyd unter Abspaltung von H_2 in eine Vorstufe der Brenztraubensäure übergeht, die sich unter intramolekularer Umlagerung — welche letztere von der Verschiebung der Elemente des W., Hydroxyl und Wasserstoff, begleitet sein kann —, oder unter W.-Abspaltung und Anlagerung sofort, analog der NEUBERGSchen Rk., in Acetaldehyd und CO_2 spaltet, wobei die Brenztraubensäure nur vorübergehend entsteht und nicht nachgewiesen werden kann.

Brenztraubensäure wird im Organismus des Kaninchens zur rac. Milchsäure reduziert. Gelänge es, die B. der Milchsäure aus Brenztraubensäure im Hefensaft nachzuweisen, so würde damit ein neues Licht auf die Entstehung der Milchsäure bei der Gärung geworfen. — Es ist möglich, daß die enzymat. Spaltung der Hexose in 2 Mol. Triose eine umkehrbare Rk. ist u. nur dann fortschreitet, wenn die Triose durch Verestern oder direkte Vergärung aus der Lsg. entfernt wird, so daß das Gleichgewicht der Gleichung $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \rightleftharpoons 2\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ gestört wird. Der Zuckerester bildet also einen regulativen Faktor beim Gärungsprozeß. In diesem Sinne wäre die Esterbildung ein sekundär verlaufender, wenn auch sehr wichtiger Prozeß in der Hexosevergärung. — Vff. sehen in den Verss. von HARDEN, YOUNG eine neue Stütze ihrer eigenen Auffassung, daß der Glycerinaldehyd vergoren, Dioxyceton verestert wird. Auch die beschleunigende Wrkg. der Phosphate auf die Gärung wird durch diese Auffassung in ungezwungener Weise erklärt. Durch das von den Vff. vorgeschlagene Schema des Gärungsprozesses wird erklärt: die B. des Hexosediphosphats (Beweis der Spaltung der Hexose); die direkte Vergärbarkeit des Glycerinaldehyds; die Spaltung des Hexosediphosphats; der Umstand, daß in jedem Augenblick nur die Hälfte des Zuckers vergoren wird; die beschleunigende Wrkg. der Phosphate; die Reduktion des Acetaldehyds; das Auftreten von Milchsäure, von Glycerin und von Acetaldehyd.

Zum Schluß knüpft LEBEDEV einige Bemerkungen an die Besprechung seiner Verss. durch BUCHNER, MEISENHEIMER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 1633; C. 1912. II. 137). Er erinnert daran, daß er auch das Ba-Salz des Hexosediphosphats analysiert hat; das Osazon wurde als krystallwasserhaltig u. hygroskopisch beschrieben. Die Bezeichnung Acrose wurde gebraucht, um darauf hinzuweisen, daß bei der Spaltung des Hexosediphosphorsäureesters eine Keto-hexose entstehen sollte. LEBEDEV erklärt es als nicht zutreffend, daß er das Studium des Phosphorsäureesters

von L. IWANOW, die Auffassung des Dioxyacetons als Zwischenprod. von BUCHNER, MEISENHEIMER übernommen habe. Das Osazon u. Hydrazon des Hexosephosphorsäureesters wurden zum ersten Male von ihm dargestellt und beschrieben, desgl. der Zuckerester, der sich bei der Vergärung des Dioxyacetons bildet. Die Auffassung des Dioxyacetons als Zwischenprod. der Gärung wurde von WOHL und später von LÖB in ihrem Schema des Gärungsprozesses formuliert. BERTRAND hat schon im Jahre 1904 die Vergärbarkeit des Dioxyacetons durch Hefe nachgewiesen. LEBEDEW hat die Auffassung des Dioxyacetons als Zwischenprod. ausschließlich auf Grund seines Vers. über die Veresterung des Dioxyacetons gewonnen. Der Zuckerester bei der Vergärung des Dioxyacetons wurde zuerst von ihm isoliert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3256—72. 23/11. [7/9.] 1912. Nowotscherkassk. Agr.-Chem. Lab. d. Donauer Polyt.) JOST.

A. v. Lebedew, *Über den Mechanismus der alkoholischen Gärung*. Die im wesentlichen polemischen und gegen einige Angaben von HARDEN und YOUNG (Biochem. Ztschr. 40. 458; C. 1912. II. 275) gerichteten Ausführungen nehmen Bezug auf die jüngste Arbeit des Vfs. mit GRIAZNOW (vgl. vorstehendes Referat), in der auf Grund der neueren Ergebnisse das früher vom Vf. aufgestellte Schema des Chemismus der *alkoh. Gärung* modifiziert wird. (Biochem. Ztschr. 46. 483—89. 25/11. [19/10.] 1912. Donauer Agrikultur-chem. Lab.) RIESSER.

Alfred Dorner, *Über Beeinflussung der alkoholischen Gärung in der Zelle und in Zellpreßsaft*. Es wurde im allgemeinen gefunden, daß eine Substanz, die die Zellgärung hemmt, auch die Zellsaftgärung hemmt, nur wird die Hemmung der Zellgärung bei geringerer Konzentration erreicht. Die Erklärung hierfür liegt in der Tatsache, daß diese Substanzen in der lebenden Zelle sehr stark angehäuft werden, so daß mit der Konzentration eines Stoffes in der umspülenden Fl. die Konzentration an den Stellen der Zelle, an denen die Fermentreaktion vor sich geht, nicht identisch zu sein braucht. Infolgedessen sind Substanzen, deren gesättigte Lsg. erst die Zellgärung hemmt, auf die Zellsaftgärung ohne merklichen Einfluß. Die Alkohole der Fettreihe, vom Methylalkohol bis zum Amylalkohol und die Alkylderivate des Urethans, vom Methylurethan bis zum Butylurethan, hemmen beide Gärungsarten. Heptylalkohol und Phenylurethan, deren gesättigte Lsgg. erst die Zellgärung stark hemmen, sind fast ohne Einw. auf die Preßsaftgärung. Weiterhin wurde gefunden, daß zwischen den Konzentrationen, die die Gärung in lebenden Hefezellen hemmen, und denen, die die Atmung in lebenden Zellen hemmen, ein auffallender Parallelismus besteht.

Aus den Ergebnissen der einzelnen Verss., deren Anordnung im Original ausführlich beschrieben ist, ist zu bemerken, daß die Hemmungen progressiv sind, d. h. die Wrkg. einer Substanz nimmt mit der Zeit zu, ebenso wie die Niederschlagsbildung, die einen auffallenden Parallelismus mit der Gärungshemmung zeigt. — Die Konzentration der Lsgg. für die lebenden Zellen wurde dadurch bestimmt, daß man sie in Gleichgewicht mit Lsgg. bekannter Konzentration brachte; für den Preßsaft mußten gesättigte Lsgg. zum Teil durch Hinzufügen überschüssiger, ungelöster Substanz hergestellt werden, da die betreffenden Substanzen im Preßsaft chemisch oder physikalisch gebunden werden. Zum Schluß sind die Resultate der Gärungsversuche und der Gärungshemmung in lebenden Zellen angegeben. (Ztschr. f. physiol. Ch. 81. 99—108. 10/10. [21/8.] 1912. Heidelberg. Med. Klinik.) FÖRSTER.

Arthur W. Dox und Ray E. Neidig, *Spaltung von α - und β -Methylglucosid durch *Aspergillus niger**. *Aspergillus niger* verhält sich gegenüber den beiden isomeren *Methylglucosiden* als C-Quelle gerade umgekehrt wie Hefe. β -Methylglucosid

wird ausgezeichnet verwertet, α -Methylglucosid nur in geringstem Maße. Nach Züchtung auf einem Nährboden, der als einzige C-Quelle β -Methylglucosid enthält, findet sich im Pilzmycel ein Ferment, daß dieses Glucosid schnell und vollständig spaltet. Die B. eines auf α -Methylglucosid eingestellten Fermentes ließ sich in keiner Weise herbeiführen. (Biochem. Ztschr. 46. 397—402. 25/11. [5/9.] 1912. Iowa. Chem. Abt. der Agrikultur-Versuchsstation.) RIESSER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

L. Farcy, Fettes Senföl. Nach einer Beschreibung der verschiedenen in Betracht kommenden Senfsamenarten beschreibt Vf. das aus ihnen isolierte fette Öl. Die Ölausbeute betrug bei der Pressung 22%, bei Extraktion 35,8%. Aus Samen hergestelltes Öl ist so gut wie neutral, während das aus Preßkuchen extrahierte Öl eine beträchtliche SZ. aufweist. Nachstehend die ermittelten Konstanten:

	Handelsöl	Öl aus Preßkuchen extrahiert	Öl aus Samen extrahiert
Refraktometergrade	+20	+19	+21
Brechungsindex (C. I.)	1,472 50	1,472 25	1,472 75
VZ.	183	180	179
VZ. (C. I.)	325	319,7	318,9
Jodzahl (HÜBL)	116	106—107	108
Drehung im 200 mm-Rohre (C. I.)	—0° 21'	—	—0° 21'

BELLIERSche Probe: Öl violett, Säure rotorange. — BLAREZSche Probe: Arachinsäure anwesend. — Elaidink.: Das Öl wird violettscheinigbraun, die sich abscheidende HNO₃ ist fast farblos. — Rk. nach MAILHO: Ätherisches Senföl ist nicht nachweisbar. (Ann. des Falsifications 5. 528—31. November 1912. Zentral-lab. des Finanzministeriums.) GRIMME.

L. Roos, Tropfwein und Treberwein. Unter „Tropfwein“ versteht Vf. den Wein, der spontan aus den gekelterten Trauben ausfließt, unter „Treberwein“ das Prod. der Pressung der Rückstände vor oder nach der Gärung. Ihr Hauptunterschied liegt im Alkoholgehalte. Es werden nähere Angaben über ihre Herst. gemacht. (Ann. des Falsifications 5. 509—17. November 1912. L'Hérault. Weinversuchsstation.) GRIMME.

A. Cigny, Crustaceenkonserven. Vf. macht Angaben über die Herst. und den Handel mit Crustaceenkonserven (Garneelen, Krebse, Krabben etc.). Wegen ihrer leichten Zersetzlichkeit werden die Konserven oft mit Konservierungsmitteln versetzt, worauf bei der Unters. zu fahnden ist. (Ann. des Falsifications 5. 524—27. November 1912. Bologne-sur-Mer. Station aquicole.) GRIMME.

E. Carlinfanti und S. Scelba, Die wichtigsten künstlichen Süßstoffe: Saccharin und Dulcin. Die Vff. beschreiben ausführlich nach der Literatur die Herst. und Verwendung von Saccharin und Dulcin, ihre physiologische Wrkg. u. ihren Nachweis in Nahrungs- und Genußmitteln. (Boll. Chim. Farm. 51. 505—14. 541—49. 580—86. 613—26. Aug.-Sept. [Juli] 1912. Rom. Chem.-pharm. Inst.) GRIMME.

René Vallier, Der gegenwärtige Stand der Bonbonfabrikation. Vf. beschreibt an der Hand von 10 Bildern die Herst. von Dragées, Konfitüren, Fondants, Pra-

linés, Bonbons und Pastillen. (Revue générale de Chimie pure et appl. 15. 393 bis 401. 1/12. 1912.)

GRIMME.

Medizinische Chemie.

Giacomo Pighini, *Chemische und biochemische Untersuchungen über das Nervensystem unter normalen und pathologischen Bedingungen*. IV. Mitteilung. **Domenico Carbone** und **Giacomo Pighini**, *Beitrag zur chemischen Zusammensetzung des Gehirns bei der progressiven Paralyse*. Die Gehirne von 5 Fällen progressiver Paralyse wurden nach der Methode von FRÄNKEL (Biochem. Ztschr. 26. 44; 28. 295; C. 1910. II. 750. 1670) mit Aceton und PAe. extrahiert u. die verschiedenen Fraktionen nach Menge und Zusammensetzung untersucht. Als Vergleichsgrundlage dienen die von FRÄNKEL (Biochem. Ztschr. 19. 254; C. 1909. II. 840) für das normale Gehirn aufgestellten Mittelwerte. Die Paralytikergehirne sind wasserreicher als normale. Auf Trockensubstanz berechnet, ist die Menge des Gesamtacetoneextrakts gegenüber der Norm beträchtlich vermehrt, die des Gesamtpetroleumätherextrakts (Kephalinfraktion) um fast die Hälfte vermindert. Bemerkenswert ist die starke Vermehrung des *Cholesterins* in den Paralytikergehirnen als Symptom degenerativer Veränderungen („Cholesterinverfettung“). Der Befund steht in nahem Zusammenhang zu der von PIGHINI früher (Ztschr. f. physiol. Ch. 61. 508; C. 1909. II. 1369) festgestellten Vermehrung des Cholesterins in der Cerebrospinalflüssigkeit von Paralytikern. Eine bei dreien der untersuchten 5 Fälle, im wss. Acetonextrakt aufgefundene, bisher unbekannte phosphatidartige Substanz bedarf noch näherer Charakterisierung. (Biochem. Ztschr. 46. 450—69. 25/11. [12/10.] 1912. Reggio-Emilia. Wissenschaftl. Lab. des Psychiatr. Inst.)

RIESSER.

Ernst Freund und **Gisa Kaminer**, *Über die Beziehungen zwischen Tumorzellen und Blutserum*. (Vgl. Biochem. Ztschr. 26. 312; Wien. klin. Wchschr. 23. 1221; C. 1910. II. 678. 993.) Früher war festgestellt worden, daß das Serum von *Carcinomkranken*, im Gegensatz zu dem Gesunder, Carcinomzellen nicht zerstören kann. Im normalen Serum befindet sich eine durch Ä. extrahierbare Substanz, welche jene zellzerstörende Wrkg. ausübt. Diese Substanz fehlt im Carcinomserum; dieses besitzt dagegen eine mit der Euglobulinfraktion ausfällbare, in verd. Soda l. Substanz, welche Carcinomzellen vor der Zerstörung durch normales Serum schützt. Die nähere Unters. dieser Substanzen ergibt folgendes: Der wirksame, zellzerstörende Körper des n. Serums ist eine S. vom F. 39°, die N- u. S-frei ist und ein in W. und A. swl. Ba- und Ag-Salz gibt. Die zellschützende euglobulinartige Substanz des Carcinomserums gibt die Kohlenhydratrk. des Eiweißes besonders intensiv. — Carcinomextrakte geben mit Carcinomserum ein unl. Präcipitat. Im Serum reagiert dabei wiederum die Euglobulinfraktion (Nucleoglobulin). Das aus n. Serum hergestellte Nucleoglobulin reagiert nie. Die im Carcinomextrakt wirksame Fällungskomponente läßt sich durch Alkohol fällung isolieren. Ihren Rkk. nach ist sie kein Eiweißkörper, sondern gehört zu den Kohlenhydraten. Durch Ä. wird ihre Wrkg. zerstört.

Auch *Sarkomextrakte* geben mit dem Serum Sarkomatöser spezifische Ndd. Diese unterscheiden sich bei näherer Unters. von den Carcinomndd. Während letztere an biuretgebenden Substanzen arm, an Kohlenhydraten reich sind, trifft für die Sarkomndd. gerade das Gegenteil zu. Es läßt sich nachweisen, daß bei der Niederschlagsbildung zugesetzter Zucker, bezw. Pepton in spezifischer Weise gebunden oder adsorbiert wird, und zwar Zucker von den Carcinomndd., Pepton von den Sarkomndd. Diese selektive Fähigkeit kommt auch den isolierten fällungs-

bildenden Euglobulinen des Serums zu, u. sie wurde schließlich auch für die isolierten Carcinom- und Sarkomzellen selbst in dem geschilderten, für jede Zellart charakteristischen Verhalten festgestellt. (Biochem. Ztschr. 46. 470—82. 25/11. [29/10.] 1912. Wien. Chem.-pathol. Lab. d. K. K. Krankenanstalt „Rudolfstiftung.“) RIESSER.

Pharmazeutische Chemie.

Neue Arzneimittel und pharmazeutische Spezialitäten. *Phobrol-Roche* ist eine 50%ig. Lsg. von Chlor-m-kresol in reinolsaurem Kalium und somit wohl identisch mit dem Eusapyl; ist in jedem Verhältnis mit W. mischbar. — *Trypasafrol* ist der vorläufige Name für eine besonders wirksame Substanz aus der Gruppe der Safranine, die gegen Trypanosomeninfektion Anwendung finden soll. — *Cinnabarsana* ist der neue Name für die von Dr. A. ZELLER zur Krebsbehandlung verwandte Arsenpaste. Diese besteht aus einer Mischung von 2 g arseniger S., 6 g rotem HgO und pulverisierter Tierkohle. — *Nacasilicium* nennt Dr. A. ZELLER das von ihm zur Unterstützung der Krebsbehandlung mit Cinnabarsana gegebene Siliciumpräparat. Letzteres ist ein Gemisch aus je 20 g K- und Na-Silicat und 60 g Milchzucker. — *Thiolan* ist eine Schwefelsalbe, die nach VÖRNER durch Auflösen von 2—2,5 g S in 1 kg Fett bei 50—100° und Eintragen von 45—50 g Oleum sulfuratum und einem aus 40—50 g Calcium sulfuratum frisch gefällten, möglichst vom anhaftenden W. befreiten Präcipitat in diese M. bereitet wird. — *Sanocalcin* ist Calciumglycerinolactophosphat, ein weißes, amorphes, in W. l. Pulver. — *Vanadarsin* ist eine 0,1%ig. Lsg. einer Verb. von V u. As. — *Blennaphrosin* ist ein neues internes Antigonorrhoeicum, eine Arzneimischung aus einem Doppelsalz von KNO₃ und Hexamethylantetramin mit Kawa-Kawaextrakt. — *Hexal* ist das nach dem DRP. Nr. 240612 (C. 1911. II. 1752) dargestellte sulfosalicylsaure Hexamethylentetramin, ein neues, sedatives Blasenantisepticum, weiße, in W. ll., in A. kl., in Ä. swl. Krystalle von angenehm säuerlichem Geschmack. — *Digifolin* ist ein nur die auf das Herz wirkenden Glucoside enthaltendes Digitalisblätterpräparat, teils in Form einer wss. Lsg., teils in Tablettenform. (Pharmaz. Ztg. 57. 622. 3/8. 646. 10/8. 706. 31/8. 719. 4/9. 728. 7/9. 742. 11/9. 759. 18/9. 1912.

DÜSTERBEHN.

D. Scherbatschew, Über die Anwendung von Antiformin bei pharmakognostischen Untersuchungen. Vf. hat Verss. mit Antiformin als Aufhellungsmittel und Macerationsmittel bei mkr. und makroskopischen Unterss. angestellt. Im großen und ganzen hat es sich nicht bewährt. Die Maceration geht nur sehr langsam u. bei starkem Erwärmen vor sich, als Aufhellungsmittel hat es den Nachteil, daß es Stärke löst. Als Vorzüge werden genannt, daß Calciumoxalatkrystalle nicht angegriffen werden, Rhabarberwurzel wird deutlich himbeerrot gefärbt, wodurch deren Nachweis in Pulvergemischen erleichtert wird, Lykopodiumsporen werden unter Aufhellung des Präparates leuchtend gelb gefärbt. (Apoth.-Ztg. 27. 961. 7/12. 1912. Moskau.) GRIMME.

Umberto Paziati, Einfluß von Kakaobutter auf die Löslichkeit von Chinintannat. Bei der Best. der Löslichkeit von Schokoladepätzchen mit Zusatz von Chinintannat konnte nachgewiesen werden, daß die Löslichkeit des Chinintannats stark beeinflußt wird durch den mehr oder minder großen Fettgehalt der Schokolade. Je höher der Fettgehalt, desto geringer die Löslichkeit. Vf. nimmt an, daß das Fett eine schlecht durchdringliche Schicht bildet, durch welches die Alkaloidlsg. nur sehr langsam vonstatten gehen kann. (Boll. Chim. Farm. 51. 577—79. Sept. [Juli] 1912. Padua. Chem.-pharm. u. toxikolog. Inst.) GRIMME.

I. Bellucci, *Über einige unverträgliche, pharmazeutische Mischungen des Salols*. Unter Bezugnahme auf die Arbeit CAILLÉS (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 1458; C. 1909. II. 303) berichtet Vf. über andere unverträgliche pharmazeutische Mischungen des Salols. Aus den beigegebenen Tabellen und Kurven sei folgendes hervorgehoben: Die Verflüssigung der Mischung tritt ein bei dem System Salol- β -Naphthol bei 34° und 90% Salol, Salol-Antipyrin 30° und 83%, Salol-Urethan 29° und 86%, Salol-Menthol 28° und 45%, Salol-Bromcampher 21° und 64%, Salol-Chloralhydrat 17° und 61%, Salol-Thymol 13° und 66%, Salol-Campher 6° u. 56%, Salol-Guajacol 3° und 53%. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 21. II. 610—16. 3/12. 1912. Rom. Chem. Inst. der Univ.) GRIMME.

Mineralogische und geologische Chemie.

B. Ježek, *Vrbaít, ein neues Thalliummineral von Allchar in Macedonien*. In einem Gemisch von körnigem und erdigem Realgar mit blätterigem, faserigem u. erdigem Auripigment fand sich das neue Mineral meist in kleinen, selten in größeren Krystallen und wechselnder Menge. Es ist rhombisch, höchstwahrscheinlich bipyramidal, 0,5659 : 1 : 0,4836. Die Krystalle mit brachypinakoidaler Spaltbarkeit sind brüchig, der Bruch ist uneben, ein wenig muschelrig. Härte 3,5, D.²⁵ 5,3. Glanz metallisch bis fettartig. Farbe bläulich grauschwarz, bisweilen mit rötlichem Schein, kleine Krystalle und frische Bruchstücke sind dunkelrot, an den Kanten rot durchscheinend. Der Strich ist ziemlich hellrot mit gelblichem Stich. Wegen der chemischen Analyse siehe das folgende Referat. Der Vrbaít mit der Formel $TlAs_2SbS_5$ ist ein Thallosalz der Säure HA_2S_5 , in welcher ein Atom As durch ein Atom Sb ersetzt ist. (Ztschr. f. Krystallogr. 51. 365—78. 26/11. 1912. Prag.)

ETZOLD.

Fr. Krehlik, *Chemische Untersuchung des Vrbaíts*. Das Mineral ist vor dem Lötrohr sehr leicht schmelzbar, färbt die Flamme schön smaragdgrün u. verbreitet dabei Knoblauchgeruch. Es ist ll. in Königswasser, Salpetersäure und warmer, konz. H_2SO_4 , dagegen in alkal. Laugen nur teilweise zersetzbar. Das Eisen in der folgenden Analyse dürfte als Verunreinigung aufzufassen sein.

Tl	Sb	As	S	Fe	Summe
29,52	18,34	24,06	25,20	1,85	98,97

(Ztschr. f. Krystallogr. 51. 379—83. 26/11. 1912. Prag.)

ETZOLD.

W. T. Schaller, *Beitrag zur Kenntnis der Turmalingruppe*. Vf. stellte sich die Aufgabe, an neuem Material die von PENFIELD u. FOOTE ermittelte Formel $H_2Al_2(BOH)_2Si_4O_{10}$ (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 24. 152; C. 1907. II. 1933) zu prüfen und den Zusammenhang zwischen chemischer Zus. und physikalischen Eigenschaften weiter zu verfolgen, als es von WÜLFING geschehen ist (Programm zur 82. Jahresfeier d. K. Württ. landwirtschaftl. Akad. Hohenheim 1900. 99 Seiten; C. 1901. I. 589). Zunächst werden die Analysen, optischen u. krystallographischen Eigenschaften folgender Turmalinvarietäten gegeben (siehe das Original): 1. blaßrote Krystalle von Elba, 2. rote Krystalle von Mesa Grande, Californien, 3. blaßgrüne Krystalle ebendaher, 4. grüne Krystalle von Haddam Neck, Connecticut, 5. blaue Krystalle von Pala, Californien, 6. schwarze Krystalle von Ramona, Californien und 7. von Lost Valley, Californien. Die neuen Analysen bestätigen die Richtigkeit der von PENFIELD und FOOTE aufgestellten allgemeinen Formel $H_{10}B_2Si_4O_{31}$. $SiO_2 : B_2O_3$ ist tatsächlich 4 : 1 (4,00 : 0,98). Bezüglich des Gehaltes an W. bleibt es unsicher, ob auf 12 Teile Kieselsäure 4 oder nur 3 Teile W.

kommen, zunächst dürfte letzteres wahrscheinlicher und der verbleibende Wasserrest zu den anderen Basen zu stellen sein. So sehr man geneigt sein könnte, bei den nur sporadisch und zumeist in geringen Mengen auftretenden Elementen an feste Lsgg. zu denken, so spricht gegen diese Annahme die Gleichmäßigkeit der Verhältniszahlen aller Basen zur Kieselsäure (20:4 nach Reduktion auf das Wasserstoff-Äquivalent), es müssen also alle Basen wesentliche Bestandteile des Turmalins sein. Der Vers., für die einzelnen an der Zus. der Turmaline beteiligten Komponenten allgemeine Formeln aufzustellen, führt zu dem Resultat, daß nicht zwei oder höchstens drei derartige Formeln ausreichen, sondern deren mindestens vier erforderlich sind. Keine der vorauszusetzenden Komponenten ist bis jetzt künstlich dargestellt worden. Der Vergleich der physikalischen Eigenschaften der Turmaline muß auf chemischer Basis erfolgen. Zwischen Al_2O_3 u. RO besteht ein reziprokes Verhältnis, erstere erscheint als einzelner Komponent gegenüber den Basen, bildet demnach für den physikalischen Vergleich die beste Grundlage. Al_2O_3 erreicht in den Lithiumturmalinen (frei von Fe u. Mg) ihr Maximum von a. 44%, ihr Minimum dagegen mit 26% in den Varietäten, welche den höchsten Magnesia- und Kalkgehalt aufweisen. D. der Mg-freien Turmaline nimmt zu mit abnehmender Al_2O_3 und zunehmendem FeO, während die anderen Basen sich nur an den Fe-reichsten, fast Li-freien Turmalinen ändern. Ganz ähnliche Änderungen zeigen sich für die c-Achse, doch reichen die vorliegenden Unterss. zu einem definitiven Ergebnis über den Betrag der Änderungen nicht aus. Die Werte für die Brechungsindices sind für Li- u. Mg-Turmalin nahezu gleich und stellen ein Minimum dar, die höchsten Ziffern kommen den besonders Fe-reichen Turmalinen zu. Mit der chemischen Zus. ändern sich nach alledem die physikalischen Eigenschaften, die Änderung in bezug auf die chemische Zus. erfolgt immer in derselben Richtung und auch ungefähr um dieselbe Größe. Bei einer graphischen Darst., welche den Al_2O_3 -Gehalt auf der einen, eine physikalische Eigenschaft auf der anderen Achse zeigt, ergeben sich zwei Gerade, deren Schnittpunkt (oder Maximum) bei 35–36% Al_2O_3 liegt, bei diesem Al_2O_3 -Gehalt sollte für D, c-Achse, Brechungsindices u. Doppelbrechung bei allen Turmalinen der höchste Wert liegen. (Ztschr. f. Krystallogr. 51. 321–43. 26/11. 1912. Washington.) ETZOLD.

H. Baumhauer, *Über den Krystalbau der Lithionglimmer und die Verwachsung von Lepidolith und Muscovit.* Im Verfolg seiner früheren Unterss., durch welche sich Lepidolith und Zinnwaldit als hemimorph erwiesen haben, zeigt Vf. namentlich durch Ätzfiguren, daß der Rabenglimmer nicht hemimorph sein muß, während sich für den Kryophyllit der hemimorphe Bau nachweisen ließ. Beim Lepidolith von Mursinsk ergaben sich zwei Varietäten, eine mit großem optischen Achsenwinkel (Makrolepidolith) u. eine solche mit kleinem Winkel (Mikrolepidolith). Der Lepidolith von Penig weist gleichfalls mindestens eine makrogonale u. eine mikrogonale Substanz auf u. enthält vielleicht noch mehr Komponenten. Die Lepidolithe von Auburn und von Paris erwiesen sich als aus Lepidolith u. Muscovit in zonar wechselndem Verhältnis und in gesetzmäßiger, aber sehr komplizierter Weise verwachsen zusammengesetzt. Wegen der Details muß auf das Original verwiesen werden. (Ztschr. f. Krystallogr. 51. 344–57. 26/11. 1912. Freiburg i/S.) ETZOLD.

John E. Wolff, *Ein neuer Chlorit aus dem nördlichen Wyoming.* Vf. beschreibt ein in Gängen auftretendes, nach der mkr. Unters. sehr reines Chloritmineral,

					H_2O	H_2O			
SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	FeO	über 110°	unter 110°	Na_2O	K_2O	Summe
28,81	26,43	0,24	31,21	0,40	12,62	0,09	0,35	0,14	100,29

dessen obenstehende Zus. auf die Formel $H_2Mg_2Al_2Si_2O_{13}$ führt. Er schlägt für dasselbe nach dem Fundort den Namen *Sheridanit* vor. D. 2,702. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 34. 475—76. November 1912. HARVARD UNIV.) ETZOLD.

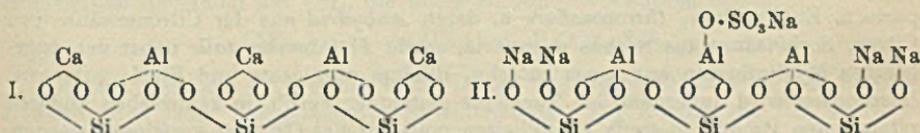
G. Sirovich, *Analyse des Granats des Tavolatograbens*. Vf. gibt Analysenzahlen für zwei Granatproben:

	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₂	FeO	CaO	MgO	Na ₂ O	H ₂ O
1.	36,74	1,04	5,23	21,10	2,21	31,65	0,96	0,38	0,10
2.	37,88	0,96	5,46	21,13	2,17	31,02	0,84	0,29	0,08.

Die älteren Analysen in der Literatur geben nicht das Vorkommen von Titan an, welches Vf. colorimetrisch nach WELLER bestimmte. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 21. II. 643—44. 3/11. [26/10.]) GRIMME.

N. Parravano, *Über die chemische Zusammensetzung des Häüynits von Colli Albani*. Die Analyse des grünblauen Minerals ergab Nachstehendes: Vf. spricht den Häüynit für eine feste Lsg. eines Silicats, $(Ca : Na_2)Al_2Si_2O_8$, und eines Sulfatsilicats ineinander an und schreibt ihm in Anlehnung an die Formel des Granats (I.) die Formel II. zu.

SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	Cl
32,18	27,71	10,26	16,34	0,08	14,10	0,31.



(Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 21. II. 631—33. 3/11. [29/10.] 1912. Rom. Chem. Inst. d. Univ.) GRIMME.

Paul Rohland, *Über den Tongeruch*. II. Mitteilung. (I. Mitteilung vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 59. 325; C. 1909. I. 1614.) Wie Ton hat auch *Kaolin* einen eigentümlichen Geruch und Geschmack, der aber oft erst beim Behandeln mit W. oder Alkali auftritt. Kaolin vermag nicht nur Farbstoffe, sondern auch Rauchgase und Gerüche zu absorbieren. Nach Ansicht des Vf. deutet Geruch und Geschmack des Kaolins darauf hin, daß bei der Kaolinisierung kleine Organismen, vielleicht Bakterien mitgeholfen haben, wofür auch der Gehalt an organischer Substanz in Kaolin spricht. (Ztschr. f. physiol. Ch. 81. 200—1. 10/10. [21/8.] 1912. Stuttgart. Inst. f. Elektrochemie u. techn. Chemie der Technischen Hochschule.) GRIMME.

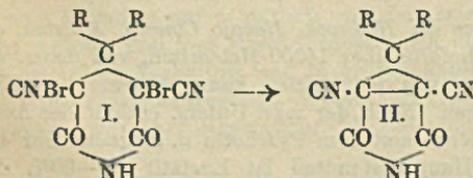
Warren M. Foote, *Meteorsteinregen bei Holbrook, Navajo County, Arizona, am 19. Juli 1912*. Der Meteorsteinregen lieferte über 14000 Meteoriten, von denen die größten über 14 Pfund wogen, während von den kleinen, kaum erbsengroßen (Holbrook peas) etwa 10000 auf 1 kg gingen. Nach der mkr. Unters. enthält der Aerolith nur spärliches Eisen, indem dasselbe samt dem Pyrrhotin u. Magnetit nur 4% des gesamten Volumens ausmacht. Hauptbestandteil ist Enstatit (50—60% des Volumens), welcher oft radialstrahlige Chondren bildet. Außerdem treten Olivin und Diallag, sowie nesterweise in Quarz Spinelle auf. D. 3,22. DAVIS erhielt 3,68% Nickeleisen und 96,32% Silicate, das Nickeleisen enthielt 80,86% Fe und 15,79% Ni. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 34. 437—56. November 1912. Philadelphia.) ETZOLD.

Analytische Chemie.

Otto Warburg, *Notiz über Bestimmung kleiner, in Wasser gelöster CO₂-Mengen.* Vf. empfiehlt, CO₂ in phosphorsaurer Lsg. durch Durchleiten von CO₂-freier Luft auszutreiben. Bei eiweißhaltigen Fl. gibt man zur Vermeidung des Schäumens A. hinzu. Als Absorptionsgefäß dient eine vorher mit starker Barytlauge ausgekochte WALTERSche Gaswaschflasche. Der Luftstrom ist so zu regeln, daß ca. 150 ccm Luft in der Minute durch den App. gehen, außerdem empfiehlt es sich, die WALTERSche Flasche auf 70–80° zu erwärmen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 81. 202. 10/10. [24/8.] 1912. Heidelberg. Med. Klinik.) GRIMME.

O. Tunmann, *Beiträge zur angewandten Pflanzenmikrochemie.* VII. Mitteilung. *Zur Mikrochemie und Mikrosublimation einiger Methanderivate.* (VI. Mitteilung vgl. Apoth.-Ztg. 27. 494; C. 1912. II. 659.) Vf. verbreitet sich zunächst über das Wesen und den Zweck der reinen und angewandten Pflanzenmikrochemie, macht auf die stark variierenden Krystallformen der bei der Mikrosublimation erhaltenen Verb. gegenüber den durch Krystallisation erhaltenen aufmerksam und bringt eine Zusammenstellung von Mikrosublimationsvers., teils aus der Literatur, teils nach eigenen Arbeiten. An Bildern werden erklärt die verschiedenen Sublimationsformen des *Oxymethylantrachinons* aus Rhabarberwurzel, *Mannit* aus Manna, aus *Olea europaea* u. *Fraxinus ornus*, *Maleinsäure* u. *Maleinsäureanhydrid* aus *Sorbus aucuparia* u. *Euphorbium*, *Citraconsäure* u. deren *Anhydrid* aus der Citronensäure von *Citrus*, *Sorbinsäure* aus *Sorbus aucuparia*, sowie *Fettsäurekrystalle* nebst den zugehörigen *Myelinformen* aus *Areca catechu*, *Illicium religiosum* und *Elaeis guinensis*. Besprochen wird außerdem der Nachweis genannter Verb. in zahlreichen anderen pflanzlichen Prodd. Betreffs Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Apoth.-Ztg. 27. 971–74. 11/12. 983–85. 14/12. 1912. Bern.) GRIMME.

Ilcilio Guareschi, *Neue Beobachtungen über meine neue charakteristische und sehr scharfe Reaktion auf Brom.* III. Mitteilung. (Vgl. C. 1912. II. 635 u. 867.) Die Reaktion auf Brom geben auch noch andere Farbstoffe außer Fuchsin und HOFMANN'S Violet nach dem Entfärben mit SO₂. Methylviolett B extra (HOFMANN'S Violet) gibt eine nicht so schöne Reaktion wie das normale HOFMANN'S Violet, Methylviolett rötlich gibt mit Br eine intensive Violettfärbung, Krystallviolett gibt mit Br zunächst einen gelblichen Niederschlag, der durch überschüssiges Br über Grün in Blau übergeht. Indigo färbt sich blau, leider auch mit atmosphärischem O. Mit dem Fuchsinreagens ließ sich Br in MgCl und KCl, in Pflanzenaschen, in Pottasche, in der Zuckerrübe und im Spinat nachweisen. — *Nachweis von Hypobromiten.* Behandelt man eine verd. Lsg. eines Hypobromits



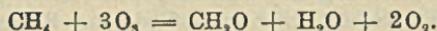
mit verd. HCl oder H₂SO₄ u. gibt etwas Fuchsinreagens hinzu, so tritt, je nach der Konzentration, eine blaue Färbung bis rotvioletter Nd. auf. — *Nachweis von labil gebundenem Brom.* Behandelt man das Dibromprod. des Dicyandialkylglutarimids (I.) mit Fuchsinreagens in der Wärme, so entsteht die Verb. II. unter Abspaltung von Br, welches mit Fuchsin unter B. des bekannten tiefblauvioletten Farbstoffes reagiert. — Das Reagens kann benutzt werden zum Beweis der Zers. von Bromat durch Jod im Sinne der Gleichung:



Andererseits leistet es gute Dienste zum Nachweis der Umsetzung zwischen Bromiden und Jod in hoher Hitze. Vf. hat hierfür einen praktischen App. konstruiert, betreffs dessen auf das Original verwiesen wird. — Will man nachweisen, ob eine bromhaltige, organische Verb. bei höherer Temp. Br abspaltet, so leitet man ihre Dämpfe über ein mit Fuchsinreagens befeuchtetes Filtrierpapier. Violett-färbung zeigt eine Bromabspaltung an. — In einer Fußnote macht Vf. seine Prioritätsansprüche gegenüber DENIGÈS geltend (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 721; C. 1912. II. 2144). (Estr. aus Atti R. Accad. delle Scienze di Torino 48. [17/11. 1912.] 11 Seiten. Sep. vom Vf.) GRIMME.

R. Richter, *Phenolphthalein als Indicator auf Monocarbonat im Natriumbicarbonat*. Nach einer Besprechung der Theorie der Indicatoren schildert Vf. seine Verss. mit selbst hergestelltem monocarbonatfreien NaHCO_3 . Eine alkoh. Phenolphthaleinlg. (1 : 2000) färbt in einer Menge von 0,2 ccm eine 5%ig. NaHCO_3 -Lsg. nicht, dagegen sofort, wenn das Salz mit 4% Na_2CO_3 verunreinigt ist. Bei Anwendung von 0,3 ccm des Indicators liegt die Färbungsgrenze bei 2% Na_2CO_3 . (Pharmaz. Ztg. 57. 998—99. 11/12. 1912. Groß-Schweidnitz.) GRIMME.

O. Hauser und H. Herzfeld, *Zum Nachweis des Methans. I.* Vff. teilen eine Methode mit, um einen kleinen Methangehalt in Gasgemischen durch eine direkte chemische Erkennungsrk. sicher zu identifizieren. Es handelt sich um die Einw. von ozonisiertem Sauerstoff auf CH_4 , die unter B. von *Formaldehyd* erfolgt:



Die Rk. verläuft bei gewöhnlicher Temp. und anscheinend auch bei kleiner Konzentration jeder Komponente sehr vollständig. Zur Ausführung der Methode mischt man nach Entfernung der absorbierbaren Bestandteile des Gases in langsamem Strom mit ozonisiertem (2—3%) Sauerstoff; die Rk. zeigt sich durch das Auftreten feiner Nebel an. Man leitet dann durch ein Rohr mit angefeuchteter Glaswolle, spült diese in ein Becherglas und weist den Formaldehyd mit Morphin-schwefelsäure nach; für den qualitativen Nachweis genügt der Geruch. Methan ist der einzige KW-stoff, der mit Ozon in glatter Rk. Formaldehyd bildet. Liegt ein an Methan sehr armes Gemisch mit Wasserstoff vor, so reichert man das Methan zunächst durch Kondensation mit fl. Luft an. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3515—16. 7/12. [6/11.] 1912. Berlin. Technol. Inst. d. Univ.) JOST.

T. M. Price, *Methode zur Bestimmung von Stärke in Fleischprodukten*. Vf. beschreibt die bekannteren Stärkebestimmungsmethoden und gibt nachstehende neue Vorschrift: 10 g der feingehackten Fleischmasse werden in einem 200 ccm-Becherglase mit 75 ccm 8%ig. alkoh. Kalilauge bis zur vollkommenen Lsg. auf dem Wasserbade erwärmt. Zugeben eines gleichen Volumens k. A. und 1 Stde. stehen lassen. Durch Goochtiiegel abfiltrieren, auswaschen mit einer 4%ig. Lsg. von KOH in 50%ig. A., sodann 2-mal mit 50%ig. w. A. Die Waschflüssigkeit wird verworfen. Tiegel mit Inhalt im ersten Becherglase mit 40 ccm W. u. 20 ccm konz. H_2SO_4 behandeln, nach 5 Min. mit 40 ccm W. verd. und aufkochen. Übergießen im 500 ccm-Kolben, klären durch Zusatz von 2 ccm 20%ig. Phosphorwolframsäure und nach dem Erkalten zur Marke auffüllen. Durch stärkefreies Filter filtrieren und im 50 ccm-Filtrat die gebildete Dextrose mit FEHLINGScher Lsg. bestimmen. Dextrose $\times 0,9 =$ Stärke in 1 g Fleischmasse. Die Übereinstimmung der Resultate mit der Theorie ist gut. (U. S. Department of Agriculture, Bureau of Animal Industrie. Circular 203. 19/12. [18/9.] 1912. 6 Seiten. Sep. vom Vf.) GRIMME.

Léon Bonnet, *Nachweis von Caramel in Weinessig*. Vf. gibt folgende Vorschrift: 50 ccm Weinessig werden in einer geräumigen Porzellanschale mit überschüssiger Schlammkreide gemischt und die Mischung unter öfterem Umrühren auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Die feingepulverte M. wird einige Min. lang mit 20 ccm Ä. verrieben, der Ä. abfiltriert und über 10 ccm Resorcinreagens (1 g Resorcin gel. in 100 ccm HCl, D. 1,125) geschichtet. War der Essig mit Caramel gefärbt, so entsteht an der Berührungsfläche der beiden Fl. eine beständige bläulichrote Färbung. (Ann. des Falsifications 5. 517—18. November 1912. Reims. Städt. Untersuchungsamt.) GRIMME.

Erw. Richter, *Über Chininbestimmungen nach dem Deutschen Arzneibuche und eine Methode zur titrimetrischen Bestimmung des Chinins mittels Pikrinsäure*. Vf. bespricht zunächst die Schwierigkeiten der vom D. A. B. V. empfohlenen alkal. Ausschüttlung des Chinins aus Chinarinde und ihrer Zubereitungen, führt die in der Literatur veröffentlichten Verbesserungsvorschläge an, welche sämtlich eine Behandlung mit S. vor der Ausschüttlung empfehlen, und gibt nachstehende neue titrimetrische Chininbestimmungsmethode: 3,75 g feingepulverte, bei 100° getrocknete Chinarinde werden in einer 200 g-Flasche mit 2,5 ccm HCl (20%ig) und 20 g W. 15 Min. lang im Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten Zugeben von 25 g Chlf. und 60 g Ä., durchschütteln, zugeben von 10 ccm 10%iger NaOH, 15 Min. lang in der Schüttelmaschine schütteln, nach Zusatz von 1 g Tragantpulver weiter schütteln, bis die Chlf.-Ä.-Mischung klar ist. Zugeben von 0,5 g MgO und 60 g Lsg. (= 2,5 g Rinde) in einen Schütteltrichter abfiltrieren. Klares Filtrat mit 20,20 u. 10 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl jedesmal 2 Min. schütteln, Ausschüttlungen in 250 ccm-Kolben bringen, Chlf.-Ä.-Mischung noch dreimal mit je 10 ccm W. ausschütteln u. Waschwässer mit der Säurelsg. vereinigen. Auffüllen auf 250 ccm, nachdem der gel. Ä. durch Erwärmen im Wasserbade entfernt ist. 100 ccm der salzsauren Alkalilsg. (= 1 g Rinde) mit 20 ccm W. und 30 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Pikrinsäurelsg. bis zur Klärung schütteln, filtrieren unter Verwerfen der zuerst durchgehenden Teile, 50 ccm Filtrat mit $\frac{1}{10}$ -n. KOH titrieren (Indicator Phenolphthalein). — Berechnung: 250 ccm der sauren Alkaloidlsg. enthalten 50 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl, 100 ccm = 20 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl = 40 ccm $\frac{1}{20}$ -n. HCl. Nach Zusatz von 30 ccm $\frac{1}{20}$ -n. Pikrinsäure und 20 ccm W. enthält die Fl. 70 ccm $\frac{1}{20}$ -n.-Säure. 1 ccm $\frac{1}{20}$ -n.-Säure, verbraucht zum Ausfällen der Alkaloide, = $\frac{309}{2 \cdot 1000 \cdot 20} = 0,007725$ g Alkaloid (Chinin + Cinchonin) = $\frac{324}{40000} = 0,0081$ g Chinin. Ist α die Zahl der verbrauchten ccm $\frac{1}{10}$ -n. KOH, die für 50 ccm Filtrat verbraucht wurden, so ist $(70 - 3\alpha) \cdot 0,7725 = \%$ Alkaloid in der Rinde. — Das Verf. wird an mehreren Beispielen auf seine Brauchbarkeit hin belegt. (Apoth.-Ztg. 27. 949—50. 4/12. 960—61. 7/12. 1912. Leipzig. Wissenschaftl. pharm.-chem. Lab. der homöopath. Zentralapotheke von Dr. WILLMAR SCHWABE.) GRIMME.

Patente.

Kl. 2c. Nr. 254382 vom 8/7. 1909. [5/12. 1912].

Robert Dietrich, Hannover, *Verfahren zur Herstellung von Backpulver aus Natriumbicarbonat und Ammoniumtartrat*, bezw. Ammoniumbitartrat.

Kl. 4r. Nr. 254496 vom 21/7. 1911. [5/12. 1912].

Fritz Wirth, Berlin-Wilmersdorf, *Verfahren zur Herstellung von Kunstseideglühkörpern unter Fällung des Thors des mit Verbindungen der Leuchterden getränkten Strumpfes als Thorhydroxyd*. Das Cer wird in höherer Oxydationsstufe durch Behandlung mit einer basischen, bezw. neutralen Lsg. von solchen Verbb. ausgefällt, die in Lsg. aus der Luft Sauerstoff aufzunehmen imstande sind.

Kl. 6a. Nr. 254343 vom 27/5. 1911. [2/12. 1912].

Leo Wallerstein, New York, *Verfahren, Bier durch Anwendung peptonisierender Substanzen kältefest zu machen*. Dem Bier wird nach dem Kühlen der Würze ein reines proteolytisches Enzym (Papain, Pepsin oder Bromelin oder Malzpeptase) zugesetzt, das im Bier wirksam ist und auch durch das Pasteurisieren nicht unwirksam gemacht wird.

Kl. 12h. Nr. 254560 vom 13/1. 1912. [6/12. 1912].

Chemische Fabrik Buckan, Magdeburg, *Verfahren zur Herstellung einer gut leitenden Stromzuführung zu Magnetitelektroden*, dadurch gekennzeichnet, daß man die eigentliche, in das Innere der Elektrode einzuführende metallische Stromzuführung mit Eisen umgibt und dieses in an sich bekannter Weise in Magnetit überführt.

Kl. 12k. Nr. 254344 vom 18/5. 1910. [2/12. 1912].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Ammoniak aus seinen Elementen mittels unedler Metalle als Katalysatoren*. Die Gase werden vor ihrer Verwendung von Schwefel, Phosphor, Arsen, deren Verbb. und von Kohlenoxyd befreit.

Kl. 12k. Nr. 254437 vom 22/4. 1910. [3/12. 1912].

(Zus.-Pat. zu Nr. 249447 vom 9/1. 1910; C. 1912. II. 464.)

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Herstellung von Ammoniak aus seinen Elementen mit Hilfe von Katalysatoren*, darin bestehend, daß man die als Kontaktmassen dienenden, die im Hauptpatent genannten oder andere Beimengungen enthaltenden oder die mit solchen Zusätzen versehenen Metalle, Oxyde, Carbonate oder andere beim Erhitzen in Oxyde übergehende Verbb. der Eisengruppe eventuell in Ggw. von Luft, Sauerstoff oder Sauerstoff abgebenden Mitteln oder im Vakuum oder in indifferenten Gasen auf hohe Temp. erhitzt, derart, daß das resultierende Prod. im wesentlichen aus Oxyden besteht, und dann die erhaltenen Oxydmassen eventuell reduziert.

Kl. 12k. Nr. 254571 vom 12/2. 1911. [6/12. 1912].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zum Arbeiten mit Wasserstoff oder wasserstoffhaltigen Gasen, insbesondere für die Herstellung von Ammoniak aus den Elementen*. Das Verf. wird derart ausgeführt, daß die eigentliche, dem Druck bei erhöhter Temp. ausgesetzte Gefäßwand aus einem bei den in Betracht kommenden Verhältnissen an sich nicht genügend festen, aber gegen Wasserstoff chemisch möglichst widerstandsfähigen Material besteht u. man gleichzeitig durch geeignete Anordnung von Umgürtungen u. dgl., durch welche der mechanische Teil der Beanspruchung aufgenommen wird, dafür sorgt, daß der durch die innere Behälterwand hindurchtretende Wasserstoff ohne großen Widerstand entweichen kann. Die Verminderung der Festigkeit des gewöhnlichen Eisens beruht im wesentlichen darauf, daß der Wasserstoff unter Druck bei hohen Temp. mit dem im Eisen enthaltenen gebundenen Kohlenstoff reagiert, so daß

der letztere aus dem Eisen verschwindet, wodurch dann ein Material mit verminderter Festigkeit entsteht, das den großen Anforderungen, die an derartige bei hoher Temp. zu verwendende Druckapparate gestellt werden, nicht mehr genügt. Als Material für die eigentliche Gefäßwand kann man in einfachster und billigster Weise kohlenstoffreies Eisen verwenden, doch lassen sich auch andere Stoffe, wie Nickel, Silber usw., benutzen.

Kl. 12i. Nr. 254486 vom 16/9. 1911. [6/12. 1912].

Fritz Schulz, Weetzen b. Hannover, *Verdampfvorrichtung für Sole und andere Flüssigkeiten mit im Boden des Verdampfers untergebrachten Heizkanülen*. Die Kanäle sind an ihrer größten Querschnittsfläche gegen den Innenraum des Verdampfers durch besondere, in der Bodenebene liegende, dünne, angeschweißte Bleche abgedichtet, so daß die Übertragung der Wärme in das Gefäßinnere unbeschadet der Verwendung starkwandiger Verdampfer leicht erfolgt.

Kl. 12o. Nr. 254091 vom 2/11. 1911. [26/11. 1912].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin-Treptow, *Verfahren zur Darstellung von 2-Halogen-5-acetylamino-benzoylbenzoesäuren*. Auf acidylierte 3-Aminobenzoylbenzoesäuren oder ihre Derivate werden Halogene oder halogenentwickelnde Mittel zur Einw. gebracht. Es ist vorteilhaft, als Acidylierungsmittel Essigsäure, bezw. Essigsäureanhydrid zu verwenden, da man dann Acidylierung und Halogenierung in derselben Lsg. vornehmen kann. — 3-Aminobenzoylbenzoesäure liefert 2-Brom-5-acetylamino-benzoylbenzoesäure, derbe Krystalle, F. 218°. — 2-Brom-5-acetylamino-4-methyl-benzoylbenzoesäure (aus 3-Amino-4-methylbenzoylbenzoesäure) krystallisiert aus verd. A. in weißen Nadeln, F. 226°. — 2-Brom-5-acetylamino-4-carboxybenzoylbenzoesäure wird aus verd. A. in kurzen, weißen Stäbchen, F. 264—266°, erhalten. — 2-Chlor-5-p-toluolsulfamino-4-methylbenzoylbenzoesäure krystallisiert aus Eg. in weißen Stäbchen, F. 135°.

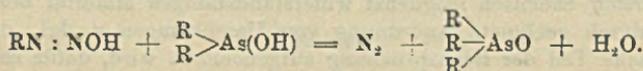
Kl. 12o. Nr. 254092 vom 8/12. 1910. [26/11. 1912].

Heinrich Bart, Bad Dürkheim, *Verfahren zur Darstellung von organischen Arsenverbindungen*, darin bestehend, daß man arsenigsaure oder arylarsinigsaurer Salze in Suspension oder in gelöster Form auf Diazoverbb. bei Ggw. eines Katalysators, wie z. B. Kupferpulver, Kupferverb. oder Silber, einwirken läßt und die entstandenen Verb. mit Hydrosulfit reduziert. Die Prodd. unterscheiden sich von den gemäß Pat. 250264 (C. 1912. II. 882) ohne Katalysatoren dargestellten Verb. dadurch, daß sie mit Hydrosulfit schon in der Kälte zu Arsenobenzolen reduzierbar sind.

Kl. 12o. Nr. 254345 vom 3/11. 1910. [30/11. 1912.]

(Zus.-Pat. zu Nr. 250264 vom 8/1. 1910; C. 1912. II. 882.)

Heinrich Bart, Bad Dürkheim, *Verfahren zur Darstellung von organischen Arsenverbindungen*. Auch die diarylarsinigen Säuren oder die entsprechenden Oxyde reagieren mit Diazolsgg., indem Triarylarsinsäuren oder ihre Anhydride entstehen:



Ob diesen Triphenylarsinsäuren die Formel $\text{R}_3\text{As}(\text{OH})_2$ oder die anhydrische Formel R_3AsO zuzuschreiben ist, dürfte wahrscheinlich von dem Charakter der jeweiligen Substituenten abhängig sein. — Aus p-Nitrosodiazobenzolnatrium und

der Lsg. von *dinitrophenylarsiniger Säure* in Natronlauge entsteht *Trinitrotriphenylarsinsäure*, braune Krystalle (aus Eg. unter Zugabe von A.); in W., A., Natriumcarbonat unl., Lsg. in Natronlauge braungelb; verpufft beim Erhitzen. Die dinitrodiphenylarsinige S. wird aus der Dinitrodiphenylarsinsäure durch schwache Reduktion mit Hilfe von Jodwasserstoff in Eisessiglg. erhalten. Sie läßt sich aus Eg. umkrystallisieren und ist in W., A. und Soda unl., dagegen in Natronlauge mit gelber Farbe l. Sie verpufft beim Erhitzen.

Kl. 12o. Nr. 254185 vom 4/5. 1911. [26/11. 1912].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung der Acylverbindungen von Nitro-p-diaminoanthrachinonen*. Es wurde gefunden, daß Nitroacyl-p-diaminoanthrachinone erhalten werden, wenn man Acyl-p-diaminoanthrachinone bei einer 25° nicht übersteigenden Temp. mit einem Überschuß von konz. Salpetersäure behandelt. Die gewonnenen Nitroderivate enthalten die Nitrogruppe in Orthostellung zu einer Aminogruppe. — *Diacetyl-1,4-diaminoanthrachinon* liefert *2-Nitrodiaacetyl-1,4-diaminoanthrachinon*, gelbbraune Nadeln (aus Eg. oder Xylol), F. 237° unter Zers. Die Lsg. in konz. Schwefelsäure ist schwach gelb, auf Zusatz von Formaldehyd blau. Durch Erhitzen der schwefelsauren Lsg. auf dem Wasserbade und Eingießen in W. erhält man das *2-Nitro-1,4-diaminoanthrachinon* als blaues krystallinisches Pulver, in indifferenten Lösungsmitteln mit blauer Farbe l. In konz. Schwefelsäure l. mit schwach gelber Farbe, die auf Zusatz von Formaldehyd in Grünblau umschlägt. — *2-Nitro-1,4-diaminoanthrachinonurethan* krystallisiert aus Xylol in orangeroten Nadeln, die bei 230 bis 232° schmelzen. Die schwach gelb gefärbte Lsg. in konz. Schwefelsäure wird durch Formaldehyd grünblau.

Kl. 12p. Nr. 254487 vom 18/5. 1911. [6/12. 1912].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von 1-p-Bromphenyl-2,3-dimethyl-4-jod-5-pyrazolon und 1-p-Jodphenyl-2,3-dimethyl-4-brom-5-pyrazolon*, darin bestehend, daß man auf *1-p-Bromphenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolon* Jod, bzw. auf *1-p-Jodphenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolon* Brom einwirken läßt. *1-p-Bromphenyl-2,3-dimethyl-4-jod-5-pyrazolon* bildet, aus A. umkrystallisiert, farblose Nadeln, F. 163°, kaum l. in W., wl. in verd. SS., ll. in w. A. und Bzl. *1-p-Jodphenyl-2,3-dimethyl-4-brom-5-pyrazolon* bildet, aus A. umkrystallisiert, hellgelbe Blättchen, F. 170°, kaum l. in W., wl. in verd. SS., ll. in h. A. und Chlf. Die neuen Verb. besitzen gleichzeitig den Stoffwechsel befördernde antiluetische (Jod), sedative (Brom) und antipyretische (Antipyrin) Wrkg., und zwar enthalten sie das Brom, Jod u. Phenyl dimethylpyrazolon in einem solch günstigen Verhältnis, daß jede der drei Komponenten einen vollen therapeutischen Effekt auslösen kann.

Kl. 12p. Nr. 254488 vom 27/10. 1911. [6/12. 1912].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh. u. Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Formaldehydverbindungen der Xanthine und ihrer Substitutionsprodukte*, dadurch gekennzeichnet, daß man Xanthine, deren Substitutionsprodd. oder die Salze der betreffenden Purinbasen bei An- oder Abwesenheit von Kondensationsmitteln mit Formaldehyd oder formaldehydabspaltenden Mitteln behandelt. Die Formaldehydverb. aus *1,3-Dimethylxanthin* schm. bei langsamem Erhitzen bei 265°, bei raschem Erhitzen auf 165—170° findet plötzliche Gasentw. statt, und es bleibt *1,3-Dimethylxanthin* zurück. Das Formaldehydprod. ist in W. löslicher, als das *1,3-Dimethylxanthin*. *3,7-Dimethylxanthin* gibt mit Formaldehyd eine in Nadeln krystallisierende Verb., die sich über 300° zersetzt,

und deren wss. Lsg. allmählich Formaldehyd unter Abscheidung von *Theobromin* abspaltet. Setzt man zu der Lsg. geringe Mengen Säure, so bleibt sie klar. Die Formaldehydverb. aus *Xanthin* ist leichter l., als *Xanthin*, die aus *3-Methylxanthin* wird schon durch W. leicht gespalten. Die Prodd. sollen als pharmazeutische Präparate und als Zwischenprod. zur Darst. solcher verwendet werden.

Kl. 12_p. Nr. 254489 vom 2/7. 1911. [6/12. 1912].

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Basel, Verfahren zur Darstellung eiweißhaltiger, leicht resorbierbarer Eisensalze der in den Pflanzen enthaltenen assimilierbaren Phosphorverbindung (*Inositolphosphorsäure*), darin bestehend, daß man auf diese oder ihre Alkali- oder Erdalkalisalze in Ggw. von Eiweißstoffen Eisensalze derart einwirken läßt, daß gleichzeitig das Eiweiß mitgefällt wird. Die auf diese Weise gewonnenen Eisensalze zeigen kolloidale Beschaffenheit. Bei der künstlichen Magensaftverdauung geht das Eiweiß in Lsg., das *Eisensalz der Inositolphosphorsäure* bleibt in außerordentlich fein verteilter Form zurück. Die neuen Prodd. sollen bei Anämien und Chlorose Verwendung finden.

Kl. 12_p. Nr. 254502 vom 5/7. 1911. [7/12. 1912].

C. F. Boehringer & Söhne, Mannheim-Waldhof, Verfahren zur Darstellung therapeutisch wertvoller Doppelsalze aus *Morphin* und *Narkotin*, darin bestehend, daß man eine zwei- oder mehrbasische S. auf ein oder mehrere Moleküle *Morphin* und ein oder mehrere Moleküle *Narkotin* zur Einw. bringt und die so erhaltenen Alkaloidsalze nach einer der üblichen Methoden abscheidet. *Mekonsaures Morphin-Narkotin*, $C_7H_4O_7 \cdot C_{17}H_{19}NO_3 \cdot C_{23}H_{23}NO_7 + 4H_2O$, weiße Kryställchen, in W. und A. ll. — *Morphindinarkotinbenzotrisulfonat*, $C_6H_3(SO_3H)_3 \cdot C_{17}H_{19}NO_3 \cdot (C_{23}H_{23}NO_7)_2 + 2H_2O$, wl. in k. W., ll. in h. W. und A. — *Phenoldisulfosaures Morphin-Narkotin*, $C_6H_3(OH)(SO_3H)_2 \cdot C_{17}H_{19}NO_3 \cdot C_{23}H_{23}NO_7 + 2H_2O$, wl. in k. W., ll. in h. W. und A. — *Morphindinarkotinsalicylodisulfonat*, $C_6H_3(OH)(COOH)(SO_3H)_2 \cdot C_{17}H_{19}NO_3 \cdot (C_{23}H_{23}NO_7)_2 + H_2O$, wl. in h. u. k. W., ll. in A. — *Dimorphinnarkotinsalicylodisulfonat*, $C_6H_3(OH)(COOH)(SO_3H)_2 \cdot (C_{17}H_{19}NO_3)_2 \cdot C_{23}H_{23}NO_7 + 2H_2O$, wl. in k. W., ll. in A. und h. W. — *Schwefelsaures Morphin-Narkotin*, $H_2SO_4 \cdot (C_{17}H_{19}NO_3)(C_{23}H_{23}NO_7) + 4\frac{1}{2}H_2O$, ll. in W. u. verd. A. Diese Doppelsalze besitzen nicht die unerwünschte Nebenwrkg. des Morphiums, das Atemzentrum zu lähmen. Besonders geeignet für die ärztliche Verwendung ist das Salz aus 1 Mol. *Morphin* und 1 Mol. *Narkotin* mit 1 Mol. *Mekonsäure*.

Kl. 12_q. Nr. 254475 vom 1/9. 1911. [3/12. 1912].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Darstellung von Nitroanthrachinonylanthranilsäureestern, darin bestehend, daß man Nitroaminoanthrachinone mit *o*-Halogenbenzoesäureestern in Ggw. von Kupfer oder Kupferverb. und säurebindenden Mitteln erhitzt. Aus *1-Nitro-4-aminoanthrachinon* und *o*-Chlorbenzoesäuremethylester erhält man den *4-Nitro-1-anthrachinonylanthranilsäuremethylester*. Der Ester ist ein rotbraunes Pulver, das in A. und Ä. kaum, in Nitrobenzol ll. ist. Aus Xylol umkrystallisiert, bildet er rotbraune Nadeln vom F. 234—240°; konz. Schwefelsäure löst ihn mit grüngelblicher Farbe, die beim Erwärmen nach Violett umschlägt. Durch Verseifen und Reduktion der *Nitroanthrachinonylanthranilsäureester*, die als Ausgangsstoff für die Herst. von Farbstoffen dienen sollen, gewinnt man die entsprechenden *Aminoanthrachinonylanthranilsäuren*.

Kl. 21_b. Nr. 254302 vom 7/3. 1911. [28/11. 1912].

Aktiengesellschaft zur Verwertung von Erfindungen des Stephan Benkö, Budapest, Galvanisches Element, dadurch gekennzeichnet, daß eine in die poröse

negative Elektrode bis zu deren Sättigung eingeleitete, hochkonz., erregende und depolarisierende Fl. infolge osmotischer Wrkg. durch W. herausgelöst wird, das in den die l. Elektrode enthaltenden Raum gegossen ist.

Kl. 21b. Nr. 254303 vom 28/12. 1911. [29/11. 1912].

Heinrich Süchting, Hannoversch-Münden, und **Friedrich Oloff**, Schloß Zeipau, Post Hansdorf, *Thermobatterie*. Der von den Elementen durchquerte Wärmeisolierraum zwischen Heizquelle und Kühlquelle ist mit einer inkonsistenten M. und einem möglichst sauerstofffreien Gas gefüllt.

Kl. 21b. Nr. 254424 vom 2/7. 1911. [4/12. 1912].

Gustav Engisch, Berlin, *Galvanisches Element, bei welchem das Zink in einem Gefäß mit Quecksilber enthalten ist, in das auch die Stromableitung eintaucht*, dadurch gekennzeichnet, daß das plattenförmig ausgebildete untere Ende der Stromableitung von dem Zink durch eine zum Durchtritt des Quecksilbers mit kleinen Öffnungen versehene Isolierscheibe getrennt ist, zum Zweck, beim Fehlen des Quecksilbers die Berührung von Zink und Leiter und die daraus sich ergebende B. einer Lokalkette zu verhüten und die Stromabgabe zu unterbrechen.

Kl. 22b. Nr. 254023 vom 24/3. 1911. [3/12. 1912].

Alfred Schaarschmidt, Leipzig, *Verfahren zur Darstellung von Küpenfarbstoffen der Anthrachinonreihe*, darin bestehend, daß man die durch Kondensation von *o*-Diaminoanthrachinonen mit *Benzanthroncarbonsäuren* oder deren Substitutionsprodd. erhältlichen Prodd. mit Kalihydrat, Kalialkoholat oder ähnlich wirkenden Mitteln bei höherer Temp. verschmilzt. — Die *Benzanthroncarbonsäuren* werden erhalten aus *Anthrachinon-2-carbonsäure* durch Reduktion und darauf folgende Kondensation mit Glycerin in Ggw. von Schwefelsäure, oder aus *Terephthaloyl-o-benzoessäure* durch Reduktion zur *Terephthalyl-o-benzoessäure* und Kondensation der letzteren mittels Schwefelsäure und Glycerin über die entsprechende *Anthranolcarbonsäure* zur *Benzanthroncarbonsäure*. Durch Kondensation der *Benzanthroncarbonsäuren* mit Diaminoanthrachinonen erhält man Imidazolderivate, die bei der Behandlung mit Kalihydrat in Küpenfarbstoffe übergehen, die Baumwolle in hervorragend echten Tönen anfärben.

Kl. 22a. Nr. 254328 vom 13/10. 1911. [2/12. 1912].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Köln a. Rh. und Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Schwefelfarbstoffen*. Die Indophenole, die sich von den cyclischen Harnstoffen oder Thioharnstoffen des *1,8-Naphthylendiamins* und seinen Derivaten einerseits und *p*-Aminophenol und seinen Derivaten andererseits ableiten, liefern in der Schwefelschmelze mit oder ohne Zusatz von Kupfer und Kupferverb. grünblaue bis grüne Schwefelfarbstoffe von großer Koch-, Licht- und Überfärbbeehtheit.

Kl. 22e. Nr. 254467 vom 16/3. 1911. [3/12. 1912].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von 5,6,5',6'-Tetrachlorindigo*, darin bestehend, daß man den *4,5-Dichlor-2-nitrobenzaldehyd* in bekannter Weise in den zugehörigen Indigofarbstoff überführt. Der erhaltene *5,6,5',6'-Tetrachlorindigo* färbt ein sehr schönes rotstichiges Violett, wie es mit Farbstoffen der Indigogruppe bisher nicht erzielt werden konnte. Der *4,5-Dichlor-2-nitrobenzaldehyd* entsteht beim Nitrieren des *4,5-Dichlorbenzaldehyds*; er bildet aus Bzl. kristallisiert gelbe Prismen, F. 73°. Beim Kondensieren mit Aceton mittels Alkalis entsteht ein bei 116° schm. Di-

chlornitrophenylmilchsäureketon, das bei weiterer Einw. von Alkali in den Tetrachlorindigo übergeht.

Kl. 22e. Nr. 254567 vom 24/3. 1911. [6/12. 1912].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a/M., Verfahren zur Darstellung eines gelben Küpenfarbstoffs, darin bestehend, daß man die in bekannter Weise, zweckmäßig unter Erwärmen, erhaltene chlorfreie Lag. des Einwirkungsprod. von Benzoylchlorid auf Indigo in konz. Schwefelsäure unter Kühlung in W. einträgt. Der Farbstoff liefert mit alkal. Reduktionsmitteln eine orangegelbe Küpe, welche auf der Faser gelbe Töne erzeugt.

Kl. 22f. Nr. 254291 vom 29/9. 1909. [29/11. 1912].

Wilhelm Brase, Berlin, Verfahren zur Herstellung von licht- und luftbeständigem Lithopon, dadurch gekennzeichnet, daß man gewöhnlichen Lithoponsorten im feuchten oder trockenen Zustande Alkalinitrat zusetzt.

Kl. 26a. Nr. 254351 vom 27/9. 1911. [29/11. 1912].

Karl Burkheiser, Hamburg, Verfahren zur Darstellung von schwefligsaurem, bezw. schwefelsaurem Ammoniak bei der Gasbereitung. Als Waschflüssigkeit wird ein Gemisch von primärem und normalem Ammoniumsulfid benutzt, welches aus einem gemeinsamen Hochbehälter sowohl dem NH_3 - wie dem SO_2 -Skrubber zugeführt und von diesen Apparaten in einem gemeinsamen Tiefbehälter gesammelt wird. Diese Waschflüssigkeit ist in der Lage, sowohl SO_2 wie NH_3 aufzunehmen.

Kl. 30i. Nr. 254263 vom 24/2. 1910. [29/11. 1912].

Kaliwerke Aschersleben und Willi Jeroch, Aschersleben, Verfahren zur Herstellung von festen Emulsionen, die Öle, Fette, Harze, Teere u. dgl. in emulgierter Form enthalten und bei der Auflösung wieder Emulsionen ergeben, dadurch gekennzeichnet, daß Salze, Salzgemische o. dgl., die imstande sind, Krystallwasser zu binden, in ganz oder teilweise entwässertem Zustande mit so viel einer Emulsion gemischt werden, daß der Wassergehalt der Emulsion das Bindungsvermögen der wasseraufnehmenden Salze usw. nicht übersteigt.

Kl. 39b. Nr. 254371 vom 1/9. 1911. [30/11. 1912].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Darstellung einer dem Kautschuk nahestehenden Substanz. Es wurde gefunden, daß sich die Polymerisation des β - γ -Dimethylerythrens dadurch wesentlich beschleunigen läßt, daß man die Rk. unter Zusatz des fertigen Prod. ausführt. Das Prod. kann durch Behandeln mit alkal. Mitteln oder durch Vulkanisieren in technisch wertvolle, als Kautschuk- oder Guttaperchaersatz dienende Prodd. übergeführt werden.

Kl. 85a. Nr. 254357 vom 3/10. 1911. [30/11. 1912].

Richard Lantzsch, Berlin-Schöneberg, Verfahren zur Sterilisierung und Enteisung von Wasser durch Einführung von Druckluft in geschlossene Gefäße, dadurch gekennzeichnet, daß die Luft zuvor adiabatisch hoch (bis zu 30 Atm.) komprimiert und dann mittels Reduktors auf niederen Druck gebracht wird, ehe sie dem Wasser zugeführt wird. Die so entkeimte und entfeuchtete Luft bewirkt neben der ausgiebigen Sterilisierung auch die Enteisung des Wassers.