

## Apparate.

Ph. Baden, *Einfache Vorrichtung zum Überschichten zweier mischbarer Flüssigkeiten von verschiedenem spezifischen Gewicht.* Der Vf. hat bereits vor längerer Zeit einen App. konstruiert, der auf demselben Prinzip beruht, wie die von WIECHOWSKI (Chem.-Ztg. 36. 1234; C. 1912. II. 1797) beschriebene Vorrichtung. Er unterscheidet sich indes von jener vor allem dadurch, daß durch eine besondere Kombination Glas- u. Quetschhahn ausgeschaltet sind. Der App. wird in nächster Zeit in den Handel kommen. (Chem.-Ztg. 36. 1463. 14/12. [23/10.] 1912. Luxemburg-Limpertsberg.)  
JUNG.

F. Fischer, *Titrierbecken mit kippbarer Titrierschale.* Die Titrierschale aus Porzellan ist in ein Becken eingebaut, ähnlich wie bei den kippbaren Waschschüsseln. Die Kippvorrichtung ist so angebracht, daß Bürette und Wasserzuluß nicht berührt werden können. Das Becken besteht aus weißem Porzellan u. hat Abfluß nach unten; es ist mit einem erhöhten Rand versehen und ist in eine Porzellanplatte eingelassen. Nach jeder Titration wird die Schale in das Becken umgekippt, man spült aus dem darüber angebrachten Hahn mit W. nach u. kann sofort zur folgenden Titration übergehen. Zu beziehen durch die Firma GUSTAV MÜLLER, Glasinstrumentenfabrik, Ilmenau i. Th. (Chem.-Ztg. 36. 1423. 5/12. 1912.)  
JUNG.

K. Goes, *Vorführung einiger Versuche mit der Gaedeschen Molekularluftpumpe.* Der Inhalt dieser Veröffentlichung ist im Referat von W. GAEDE (Physikal. Ztschr. 13. 864; C. 1912. II. 1515) enthalten. (Physikal. Ztschr. 13. 1105. 15/11. 1912. Vortr. Naturforscherversamml. [18/9.\* 1912].)  
SACKUR.

Doering, *Neue Form und Art der Standgefäßbeschilderung.* Praktische Winke zur einheitlichen, übersichtlichen Beschilderung der Standgefäße in der Apotheke. (Pharmaz. Ztg. 57. 979. 4/12. 1912. Saarbrücken-St. Arnaul.)  
GRIMME.

Spang, *Ein einfacher Lösungskolben mit Luftabschlußaufsatz.* Der App. (Fig. 1) besteht aus dem Kolben A, in welchem die Lsg. stattfindet, u. dem durch Gummistopfen mit ihm verbundenen Aufsatz C mit dem eingeschmolzenen Doppelkugellkörper D. Das bei der Lsg. entwickelte Gas steigt im Rohr E hoch, dringt durch die Löcher der Wandung dieses Rohres in den Körper D u. gelangt durch dessen Bodenlöcher in den Außenzylinder C. Das Kolbeninnere von A ist also stets von der Außenluft abgeschlossen. Der App. eignet sich für alle Lsgg., bei denen die Luft vollständig abgeschlossen sein muß, z. B. zum Lösen von Fe für die Titerstellung der  $\text{KMnO}_4$ -Lsg. Nachdem das Probegut in den Kolben gebracht u. die Auflösungslösung eingeführt ist, setzt man den mit W. beschickten Aufsatz auf. Bei Druckschwankungen während des Lösens arbeitet der App. äußerst ruhig, nach Beendigung der Lsg. kann der App. auch bei starker Abkühlung nicht platzen. Er kann durch die Firma GUSTAV MÜLLER, Ilmenau i. Th. bezogen werden. (Chem.-Ztg. 36. 1462. 14/12. 1912.)  
JUNG.

W. R. Forbes, *Ein einfacher Kaliapparat*. Bei *A* und *B* des *Kaliapparates* (Fig. 2) befinden sich angeschmolzene Glasvorsprünge, auf denen eine Siebplatte ruht. Auf diese ist lose Glaswolle gestopft. Bei *E* ist die Röhre durch einen das Austrittsrohr tragenden Glasstopfen verschlossen. Die Röhre wird bis *CD* mit Kalilauge gefüllt. Die Schicht Glaswolle über *CD* verhindert die Verdampfung und das Mitreißen von viel Feuchtigkeit durch das entweichende Gas. (Chem. News 106. 225. 8/11. 1912.)

JUNG.



Fig. 1.

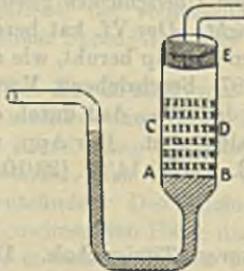


Fig. 2.

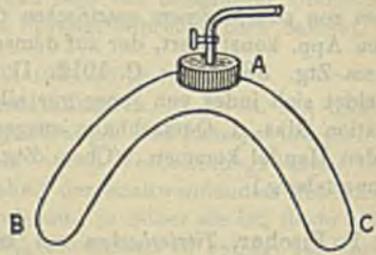


Fig. 3.

W. R. Forbes, *Ein einfacher Kohlensäurebestimmungsapparat*. Der App. (Fig. 3) besteht aus einem gebogenen Glasrohr, das bei *A* mit einem Stopfen mit Entwicklungsrohr versehen ist. Beim Gebrauch wird die *S.* in den Schenkel *C* und das Carbonat in den Schenkel *B* gefüllt, die Rk. wird durch Umkippen des App. in Gang gesetzt. (Chem. News 106. 284. 13/12. 1912.)

JUNG.

Hans Winterstein, *Ein Apparat zur Mikroblutanalyse und Mikrorespirometrie*.

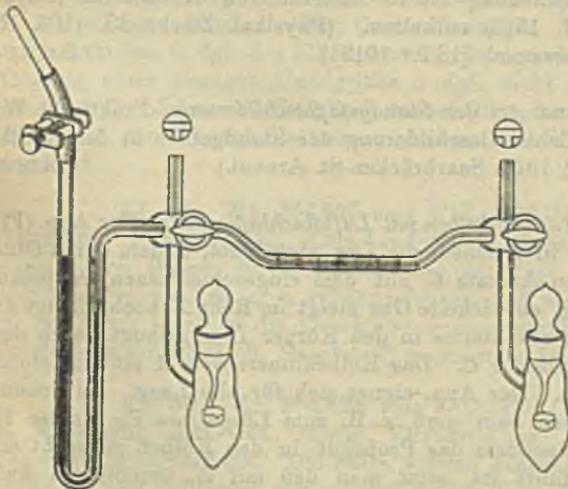


Fig. 4.

Vf. gibt Beschreibung, Abbildung u. Gebrauchsanweisung eines kleinen, einfach konstruierten Apparats zur *Mikroblutanalyse*, der auf einer Kombination der gasanalytischen Methoden von BARCROFT u. HALDANE einerseits u. PETERSON andererseits beruht (vgl. Fig. 4.) Zwei birnförmige Fläschchen kommunizieren miteinander durch eine mit Millimeterteilung versehene Capillare, in der ein als Index dienendes Petroleumtröpfchen enthalten ist. Durch einen Dreivehahn können die

Fläschchen untereinander oder mit der Außenluft in Verbindung gebracht, oder verschlossen werden. Das eine Fläschchen dient als Kompensationsgefäß, das

andere als Analysengefäß. Letzteres steht mit einem seitlich angeschmolzenen Hg-Manometer in Verbindung, dessen dem App. zugewendeter Schenkel in eimm geteilt ist. Der andere breitere Schenkel trägt einen nach oben verschlossenen Gummischlauch, dessen Kompression mittels einer Klemmschraube den über dem Hg befindlichen Luftraum zu variieren und die Hg-Säule in der Capillare zu verschieben gestattet. Die an die Glasstopfen angeschmolzenen Schälchen dienen gegebenenfalls zur Aufnahme des Ferricyankalis.

Der wesentliche Vorteil des App. besteht einerseits in der Möglichkeit, sehr kleine Blutmengen zu analysieren, vor allem aber darin, daß die Volumänderungen direkt und unmittelbar abgelesen werden können, wodurch jede Berechnung und auch jede Kalibrierung fortfällt. Der Gang der Analyse wird im Original genau geschildert. Der ganze App. taucht in ein gläsernes Wasserbad. Der Indextropfen wird auf eine bestimmte Stelle eingestellt u. nach Ablauf der zu messenden Rk. durch Schraubendrehung am Manometerschlauch auf dieselbe Stelle wieder eingestellt. Die Volumveränderung wird dann an der Manometerskala direkt abgelesen. Die relative Genauigkeit der Analysen, sowohl bei Best. des O<sub>2</sub>-Gehalts des Blutes mittels der Ferricyanidmethode, wie des O<sub>2</sub>-Absorptionsvermögens venösen Blutes ist sehr befriedigend. Dagegen weichen die absol. Werte für den O<sub>2</sub>-Gehalt ganz erheblich von den mittels Pumptanalyse gewonnenen ab. Bestimmt man aber mittels beider Methoden die Differenz des O<sub>2</sub>-Gehaltes von arteriellem u. venösem Blut, so stimmen die Werte in befriedigender Weise überein. — Auch als *Differenzmikrorespirometer* (vgl. THUNBERG, Zentrablatt f. Physiol. 19. 308 und WINTERSTEIN, Ztschr. f. allgem. Physiol. 24. 321) ist der App. mit Vorteil zu verwenden. (Biochem. Ztschr. 46. 440—49. 25/11. [17/10.] 1912. Rostock. Physiol. Inst. d. Univ.) RIESSER.

Paul Wagner, *Apparat zur Entfernung der Säuredämpfe bei Kjeldahlbestimmungen*. Im Abzugsraum wird ein wagerecht liegendes Rohr aus Hartblei angebracht, in das 20 runde, durch überfallende Klappen verschließbare Löcher geschnitten sind, in die man die Kolbenmündungen legt. Die Säuredämpfe treten in das Bleirohr und eine Druckwasserbrause, die an dem Ende des Rohres, bezw. in dem Steingutrohr, das in das Bleirohr mündet, angebracht ist, saugt die Dämpfe restlos ab und führt sie in die Kanalleitung. Das Bleirohr ist 190 cm lang und hat 12 cm Durchmesser. Der App. ist durch die Firma EHRHARDT & METZGER in Darmstadt zu beziehen. (Chem.-Ztg. 36. 1438. 10/12. 1912.) JUNG.

## Allgemeine und physikalische Chemie.

P. von Weimarn, *Zur Systematik der Aggregatzustände der Materie*. Die Theorie der Vektorialität der Materie in jedem Aggregatzustand, welche Vf. in seinen früheren Abhandlungen entwickelt hat (vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. 1477; C 1912. I. 461 u. früher), ist in einigen Teilen auf Einwendungen gestoßen, was auf die nicht genügend präzise Erklärung des Umfanges und der Fassung der Begriffe „Vektorialität“ und „Orientierung“, sowie der nicht genügend vollständigen Klassifikation der verschiedenen Typen des vektorialen Zustandes der Materie zurückgeführt wird. Nunmehr entwickelt Vf. seine Theorie vollständiger, deren einzelne Teile bereits früher referiert worden sind. (Kolloidchem. Beihefte 4. 65—100. 10/12. [12/10.] 1912. St. Petersburg. Berginst.) FISCHER.

Nicolas von Kolossovsky, *Thermochemische Untersuchungen über die Auflösung*. Um einen Aufschluß über die Existenz von Hydraten in Lsgg., z. B. von Äthylalkoholhydraten in W., zu erhalten, kann man die Auflösungswärme eines Salzes

in Gemischen verschiedener Konzentration der Fl. bestimmen. Unregelmäßigkeiten und Unstetigkeiten, welche in der Kurve für die Abhängigkeit der Auflösungswärme von der Konzentration auftreten, lassen dann einen Schluß auf das Vorhandensein bestimmter Verb. zu.

Es wurde die molekulare *Auflösungswärme reinen Kochsalzes in Wasser-Alkoholgemischen* in einem BERTHELOTSchen Calorimeter bestimmt:

Lösung	% Alkohol	Spez. Wärme der Endlag.	Mol. Auflösungswärme des NaCl
200 H <sub>2</sub> O . . . . .	0	0,978	—1230
200 H <sub>2</sub> O + 10 C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH . . . . .	11,33	1,011	—1811
200 H <sub>2</sub> O + 20 C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH . . . . .	20,36	1,019	—2533
200 H <sub>2</sub> O + 30 C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH . . . . .	27,72	1,014	—2901
200 H <sub>2</sub> O + 33 <sup>1</sup> / <sub>3</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH . . . . .	29,87	0,994	—3062
200 H <sub>2</sub> O + 40 C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH . . . . .	33,83	0,992	—3171
200 H <sub>2</sub> O + 50 C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH . . . . .	38,99	0,973	—2985
200 H <sub>2</sub> O + 100 C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH . . . . .	56,10	0,868	—2665
200 H <sub>2</sub> O + 200 C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH . . . . .	71,88	0,783	—2121

Das Maximum der Auflösungswärme liegt also bei ungefähr 33% A. Die Ursache, daß hier zur Auflösung mehr Wärme verbraucht wird als in reinem Wasser, ist darin zu suchen, daß W. und A. eine Verb. gebildet haben, zu deren Zerlegung ebenfalls Wärme verbraucht wird. Andererseits bildet sich zwischen dem aufgelösten Salze und dem W. ebenfalls ein Hydrat. Das Maximum der Auflösungswärme entspricht also der stabilsten Verbindung zwischen W. und A. und muß dem Maximum der Mischungswärme am W. und A. entsprechen, das nach DUPRÉ und PAGE bei 30 Teilen A. liegt. Diese Übereinstimmung ist als gute Stütze der Hydrattheorie zu betrachten. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1912. 591—609. [August 1912.]; Ztschr. f. physik. Ch. 81. 713—25. St. Petersburg.)

MEYER.

**B. Kurilow, Über die Natur der Pseudolösungen.** Die Gleichgewichtsverhältnisse in Systemen aus ZnCl<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>O haben das erste Beispiel des Überganges von kristallinen zu kolloidalen Körpern, wo möglichst komplexe und verschiedene Moleküle auftreten, gegeben. Es sind für die oben erwähnten Fälle zwei Gebiete der Gleichgewichtsverhältnisse zu unterscheiden: 1. Das Gebiet des zunehmenden und 2. das Gebiet des abnehmenden Niederschlages (vgl. die Unters. von STASEWITSCH, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. 354; C. 1911. II. 191). Im ersten Gebiet stellt die fl. Phase eine wahre Lsg. dar, die Konzentrationen der reagierenden Molekülararten entsprechen den Folgerungen des Massenwirkungsgesetzes, d. h. die fl. Phase besteht aus Molekeln event. Ionen. Im zweiten Gebiete stellt die fl. Phase eine Pseudolsg. dar; das Massenwirkungsgesetz findet keine Anwendung, d. h. die fl. Phase besteht aus Micellen. Der Übergang von kristallinen zu kolloidalen Körpern ist nichts anderes als eine Änderung des Dispersitätsgrades: mit der Änderung der Konzentration ändert sich die Größe der Partikeln in der fl. Phase. Eine wahre Lsg. steht im Gleichgewichte mit dem Bodenkörper des Gebietes des zunehmenden Nd., eine Pseudolsg. gehört dem Gebiete des abnehmenden Nd. an. Die Bodenkörper beider Gebiete sind Additionsprodd. Im Gebiete des zunehmenden Nd. haben solche Additionsprodd. eine konstante Zus., dagegen im Gebiete des abnehmenden Nd. hat der Bodenkörper eine variable Zus.

Auf Grund der schon früher vom Vf. ausgesprochenen Ansichten (Chem.-Ztg. 35. 1005; C. 1911. II. 1402) ist eine Pseudolsg. oder Hydrosol nichts anderes als

eine fl., makroskopisch homogene Phase, bei Anwesenheit von Additionsprod. der V. Gruppe seines Systemes. Im Falle der B. solcher Additionsverbb. muß man das Erscheinen von Pseudolsgg. erwarten.

Die Koagulation der Pseudolsgg. soll nach BACHMANN (Ztschr. f. anorg. Ch. 73. 125; C. 1912. I. 628) so wie ein Übergang von kolloidalen zu krystallinischen Körpern bei stetiger Konzentrationsänderung des Elektrolyts verlaufen. Auch hier muß man zwei Gebiete unterscheiden: 1. Des zunehmenden Nd. (Pseudolsg.) und 2. des abnehmenden Nd. (wahre Lsg.). Vf. prüft diese Ergebnisse an einem Eisenoxydsol, welches durch zweimonatliche Dialyse von  $\text{FeCl}_3$  erhalten wurde. Die Analyse desselben ergab 3,082 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und 0,1876 g Cl im Liter. Der Übergang von der Pseudolsg. zur wahren Lsg. wurde durch die Einw. von HCl bei diesem Eisenhydroxydsol realisiert. Durch fortdauernden HCl-Zusatz zu einer Eisenoxydhydrosolmenge läßt sich eine kontinuierliche Änderung in der Färbung von Rötlichgelb bis Grün beobachten. Außerdem nimmt die Menge des Nd. mit der Zunahme der HCl zu, erreicht ein Maximum, um sich bei größeren Säuremengen zu lösen. Das Gebiet des zunehmenden Nd. entspricht der Pseudolsg., das Gebiet des abnehmenden Nd. gehört der wahren Lsg. an. Diese letzteren Schlußfolgerungen wurden auch durch ultramikroskopische Beobachtungen bestätigt.

Die Änderung der Farbe bei dem Übergang von Pseudolsgg. zu wahren Lsgg. von Rötlichgelb bis Grün unter dem Einfluß der HCl, läßt sich auch durch die Best. des Extinktionskoeffizienten (Spektralphotometer von KÖNIG;  $d = 10$  mm;  $\lambda = 535$ ; Auerbrenner als Lichtquelle) ermitteln. In der Tabelle sind die Resultate der Messungen zusammengestellt:

Konz. der HCl g Mol. im Liter	Extinktions- koeffizient	Konz. der HCl g Mol. im Liter	Extinktions- koeffizient
1. reines Wasser	0,9483	5. 2,066	0,01615
2. 0,2061	0,7892	6. 5,125	0,00522
3. 0,4107	0,79002	7. 10,250	0,01564
4. 1,021	0,06044		

Die Werte der Extinktionskoeffizienten zeigen, daß der Übergang von der Pseudolsg. zur wahren Lsg. stark ausgeprägt ist, und bei derselben Konzentration von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  die Extinktionskoeffizienten identisch sind, wenn es sich um Lsgg. derselben Natur handelt. Die Absorptionsmessungen gestatten auch, die Änderung der Teilchengröße in der fl. Phase mit der Zeit zu verfolgen. So ergaben die Lsgg. 1., 2. und 3. der obigen Tabelle nach 23 Tagen folgende Werte der Extinktionskoeffizienten: 0,6574, 0,5743 u. 0,3735. (Ztschr. f. anorg. Ch. 79. 88—96. 28/11. [Mai] 1912. Warschau. Univ. Chem. Inst.) FISCHER.

Alf. Gillet, *Der Mechanismus der Osmose*. Im Anschluß an einige briefliche Bemerkungen A. REYCHLERS wird die Abhängigkeit des osmotischen Druckes vom Dampfdrucke der Lsg. in etwas exakterer Weise wie früher (Bull. Soc. Chim. Belgique 26. 419—21; C. 1912. II. 1327) dargelegt. (Bull. Soc. Chim. Belgique 26. 502—3. November. [14/11.] 1912.) MEYER.

Leon Brillouin, *Diffusion von Teilchen, die der Brownschen Bewegung unterliegen*. Die Untersuchung der BROWNSchen Bewegung an Emulsionen in reinem Wasser und in Glycerinwasser hat die *Avogadro'sche Konstante N* auf einem neuen Wege berechnen lassen. Auf sehr viscose Gemische, mit mehr als 88% Glycerin, haben sich diese Unterss. nicht ausdehnen lassen, da die Teilchen dann an den Wänden der Gefäße kleben bleiben. Bei derartigen glycerinreichen, leicht ange-

säuerten Emulsionen beobachtet man unter dem Mikroskop, daß alle Teilchen, welche die BROWNSche Bewegung ausführen und auf eine Wand treffen, dort haften bleiben, so daß die Emulsion in der Nähe der Wandungen verarmt. Dann stellt sich aber eine Diffusion der Teilchen aus den konzentrierten Orten nach den verarmten ein, und allmählich kleben auch diese an der Wand.

Nach EINSTEIN gilt für die BROWNSche Bewegung die Gleichung:

$$D = \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{6\pi \cdot a \cdot \eta},$$

wo  $D$  der Diffusionskoeffizient,  $\eta$  der Reibungskoeffizient der Fl. u.  $a$  der Radius eines Teilchens ist. Es läßt sich demnach bei bekanntem  $D$ ,  $a$  u.  $\eta$  die AVOGADROsche Konstante  $N$  berechnen, wie dies gelegentlich geschehen ist. Um eine Emulsion zu erhalten, deren Teilchen denselben Durchmesser besitzen, wurde eine *Gummiguttemulsion* in Wasser nach PERRIN zentrifugiert. Der Durchmesser der Teilchen der ausgewählten Fraktion wurde aus der Geschwindigkeit ihres Fallens in Wasser mit Hilfe des STOKES'schen Gesetzes zu  $0,514 \mu$ , ihre  $DD.$  zu  $1,194$  bestimmt. Enthält nun die Emulsion in der Volumeinheit  $n$  Teilchen, so hatten nach Verlauf

der Zeit  $t$  an der Einheit der Oberfläche der Wand:  $N = n\sqrt{\frac{D \cdot t}{2}}$  Teilchen. Die

Zählung der haftenden Teilchen erfolgte auf photographischem Wege unter dem Mikroskop. Es ergab sich so:  $D = 2,32 \cdot 10^{-11}$  C.G.S. und, da  $\eta$  für das verwendete käufliche Glycerin bei der Versuchstemp.  $38,7^\circ$  gleich  $1,65$  C.G.S. ist, mit Hilfe der EINSTEIN'schen Formel:  $N = 69 \cdot 10^{23}$ , ein Wert, der sich den übrigen, von PERRIN und ROUX gefundenen, sehr gut anreihet. (Ann. Chim. et Phys. [8] 27. 412—23. November 1912.) MEYER.

**Hans Brehm**, *Kolloidchemie*. Bericht über Fortschritte im Jahre 1911. Theorie, Systematik und Geschichte, Herst., Eigenschaften, Molekularbewegung, Gele, Adsorption etc. u. praktische Kolloidchemie (Mineralogie, Geologie, Agrikulturchemie, Kautschuk, plastische MM., Gerberei, Färberei, Seifenindustrie, Brauerei, Abwasserreinigung, Photographie etc., Biologie, Physiologie, Medizin). (Fortschr. d. Chemie, Physik u. physik. Chemie 6. 241—58. 1/12. 1912. Dresden.) BLOCH.

**P. von Weimarn**, *Die Theorie der Herstellung und Stabilität kolloidaler Lösungen und Niederschläge*. II. (Vgl. Kolloidchem. Beihefte 1. 396; C. 1910. II. 1519.) Die vorliegende Abhandlung bildet den Abschluß aller theoretischen und experimentellen Daten, welche in den Rahmen der mit § 29 abgebrochenen Abhandlungen: „Zur Lehre von den Zuständen der Materie“ gehören (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 5. 150; C. 1910. I. 74). Es werden die Hauptresultate der kolloidalen Kondensationserscheinungen kurz zusammengefaßt. (Kolloidchem. Beihefte 4. 101—31. 10/12. [12/10.] 1912. St. Petersburg. Berginst.) FISCHER.

**H. Borns**, *Elektrochemie*. Bericht über den Stand im Jahre 1911. (Chem. Ind. 35. 665—72. 1/11. 760—66. 15/11. 801—15. 1/12. 846—61. 15/12. 1912.) BLOCH.

**Hans Alterthum**, *Über den Halleffekt in Metallen bei tiefen Temperaturen, nebst Beiträgen zur Theorie des Magnetismus vom Standpunkte der Quantentheorie*. Es wurde der Halleffekt bei einer größeren Anzahl von Metallen bei den Temperaturen  $20, 83, 194$  und  $291^\circ$  abs. gemessen. Der Verlauf der erhaltenen Temperaturkurven ist ein sehr regelloser, da einige Metalle (*Kupfer, Cadmium, Antimon, Gold*) Maxima, andere dagegen (*Aluminium und Platin*) Minima aufweisen. Nur

bei den ferromagnetischen Elementen *Nickel* und *Eisen* zeigt sich ein regelmäßiger Verlauf: der Halleffekt nimmt mit sinkender Temp. zunächst ab u. bleibt von der Temp. der fl. Luft ab konstant. Dementsprechend dürfte es auch sehr schwierig sein, eine vollständige Elektronentheorie des Halleffekts aufzustellen. Erfolgreicher erschien es, eine Beziehung zwischen dem Halleffekt und den magnetischen Eigenschaften der Metalle zu suchen, u. die angestellten Berechnungen konnten auch bei einigen der untersuchten Metalle bestätigt werden. Bei tiefen Temp. muß man die bisherige Theorie durch die Quantentheorie ergänzen. (Ann. d. Physik. [4] 39. 933 bis 960. 5/12. [17/8.] 1912. Berlin. Physik.-Chem. Inst. d. Univ.) SACKUR.

Gouy, *Über die gleichzeitige Einwirkung der Schwere und des gleichförmigen magnetischen Feldes auf ein ionisiertes Gas.* Der Widerspruch zwischen der kinetischen Theorie und dem CARNOTSchen Prinzip, auf den früher hingewiesen wurde (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 683—86; C. 1912. II. 2010) verschwindet, wenn die Gasionen nicht nur im Innern des Gases, sondern zugleich auch an den Wandungen entstehen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 1060. [25/11.\* 1912.]) MEYER.

Fritz Weigert, *Der Ausnutzungsfaktor der Lichtenergie.* Vf. gibt eine Übersicht über die Fälle, in denen bisher der Ausnutzungsfaktor der Lichtenergie bestimmt worden ist. Es sind dies die  $\text{CO}_2$ -Absorption, wobei thermochemisch Werte bis zu 98% gefunden wurden, die Polymerisation des Anthracens, bei der sich thermodynamisch für den Ausnutzungsfaktor 4,5% ergibt, die Umwandlung von S (0,24% thermochemisch), die  $\text{NH}_3$ -Zers. (2% thermochemisch, 0—2% thermodynamisch) und die  $\text{O}_3$ -B. (46% thermochemisch, 27,7% thermodynamisch). (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 11. 381—93. Dez. 1912. Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) BYK.

W. Obolensky, *Lichtelektrische Wirkung des äußersten Ultraviolett auf Wasser, wässrige Lösungen und Eis.* Die bisherigen Arbeiten über die lichtelektrische Empfindlichkeit im W. und Eis widersprechen einander. Dies liegt wohl daran, daß nicht immer vergleichbare und zu lange Wellen des erregenden Lichtes verwendet wurden. Der Vf. arbeitet mit dem an sehr kurzen Wellenlängen reichen Aluminiumfunken, wie er von LENARD und RAMSAUER benutzt wurde (Sitz.-Ber. der Heidelberger Akademie 1910. 20. Abh.) und konnte auf diese Weise bis zur Wellenlänge  $130 \mu\mu$  herabgehen. Zum Vergleich wurden auch Messungen an Kupferoxyd ausgeführt. Es ergab sich im Widerspruch zu früheren Beobachtungen, daß auch reines Wasser lichtelektrisch empfindlich ist, u. zwar liegt das Maximum im Gebiet der kürzesten Wellenlängen. Die Intensität nimmt mit wachsender Wellenlänge sehr rasch ab und verschwindet für  $\lambda > 202,5 \mu\mu$  vollständig. Die Wirksamkeit ist im Maximum nur  $\frac{1}{400}$  des  $\text{CuO}$ -Wertes. Geringe Verunreinigungen üben auf das W. keinen Einfluß aus, größere Zusätze von Chloriden setzen die lichtelektrische Wirkung herab, Sulfate, Carbonate und Nitrate erhöhen sie. Eis zeigt eine sehr große lichtelektrische Empfindlichkeit. Ihr Absolutwert beträgt für das Gesamtlicht des Al-Funkens etwa 70% der Wirkung auf  $\text{CuO}$ , im Maximum bei  $180 \mu\mu$  übertrifft es sogar diese Wirkung. Die Ergebnisse sind von Bedeutung für die Meteorologie, da Reif sich ebenso verhält wie Eis, und die sehr hoch liegenden Cyrruswolken aus Eis bestehen. Es ist daher sehr unwahrscheinlich, daß die lichtelektrische Wirkung des Sonnenlichtes bis auf die Gletscher hinab reicht. (Ann. d. Physik. [4] 39. 961—75. 5/12. [7/8.] 1912. Heidelberg. Radiolog. Inst.) SACKUR.

**Alexander Zaroubine**, *Das Gesetz der Superposition und neue Experimente über Dielektrika, die von Becquerelstrahlen ionisiert werden.* Aus Verss. über den Durchgang des Stromes in einer 2 mm dicken *Ozokeritschicht*, die durch *Radiumstrahlen* ionisiert ist, kann geschlossen werden, daß der Ionisationsstrom dem OHM'schen Gesetz gehorcht, wenn die EMK. zwischen 0 und 2000 Volt variiert. Die Kurve für den Ionisationsstrom hat die Form einer Hyperbel. Wenn der direkte Strom durch ein nicht ionisiertes Dielektrikum geht, so gilt das CURIE'sche Superpositions-gesetz (vgl. Ann. Chim. et Phys. 18. 203) unabhängig vom Zustand des Dielektrikums während des Durchganges des Polarisationsstromes. Auf den Durchgang des direkten Stromes durch ein ionisiertes Dielektrikum läßt sich das Superpositions-gesetz nicht anwenden. In dem Maße, wie die Dauer des direkten Stromes wächst, nimmt die relative Menge der von dem umgekehrten Polarisationsstrom transportierten Elektrizität ab. Unter dem Einfluß der Radiumstrahlung entsteht in dem Dielektrikum eine EMK., die einen Strom analog dem Polarisationsstrom erzeugt. — Verschiedene der oben erwähnten Resultate wurden auch mit *Diphenyl* erhalten. (Le Radium 9. 385—95. Nov. [10/10.] 1912. Kiew. Univ. Phys. Lab.) BUGGE.

**L. Houlléviqne**, *Über die Reflexion der langsamen Kathodenstrahlen.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 1221; C. 1912. II. 478.) Die aus einem glühenden Kohlenfaden austretenden *Elektronen* können unter der Wrkg. eines elektrischen Feldes ein wohl definiertes *Kathodenstrahlenbündel* bilden, das meist von einem diffusen Licht umgeben ist. Beim Auftreffen auf die Glaswand des Rezipienten, in dem sich die Strahlen fortpflanzen, wird das Bündel deutlich reflektiert; dasselbe geschieht beim Auftreffen auf ein im Innern des Rezipienten angebrachtes Metallblättchen. Der Vf. zeigt, daß diese scheinbare Reflexion auf ein elektrostatisches Phänomen zurückzuführen ist und durch die Beugung der Elektronenbahnen in dem im Innern des Rezipienten wirksamen elektrischen Felde veranlaßt wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 1146—49. [2/12.\* 1912.]) BUGGE.

**H. Baerwald**, *Über die Erregung von Erdalkaliphosphoren durch Kanalstrahlen.* Es ist durch mehrfache Untersuchungen bekannt, daß die Intensität des *Fluoreszenzlichtes*, welches durch Kanalstrahlen erzeugt wird, durch eine Zerlegung der Strahlen in geladene und neutrale Teilchen beeinflusst wird. Um diese Tatsache näher zu untersuchen, ließ der Vf. Kanalstrahlen, die durch ein elektrisches Feld zerlegt wurden, auf einen mit verschiedenen Erdalkaliphosphoren oder Zinksulfid bestrichenen Schirm auffallen und maß die Intensität des erregten Lichtes photometrisch. Aus den Ergebnissen konnte gefolgert werden, daß die geladenen Teilchen eine spezifisch stärkere Wirkung hervorrufen als die ungeladenen, und zwar unabhängig von dem Vorzeichen ihrer Ladung. Da die chemische Wirkung der Kanalstrahlen auf eine lichtempfindliche Schicht unabhängig von ihrer Ladung ist und nur von der Zahl der auftretenden Teilchen abhängt, so scheint die *Phosphoreszenzmission* ein wesentlich elektrischer Vorgang zu sein. (Ann. d. Physik. [4] 39. 849—86. 12/11. [7/6.] 1912. Würzburg u. Darmstadt.) SACKUR.

**W. W. Coblentz**, *Das diffuse Reflexionsvermögen verschiedener Körper.* Bei Messung strahlender Energie durch Absorption an geschwärzten Thermo-elementen muß man wissen, welcher Betrag der Strahlung durch diffuse Reflexion verloren geht. Vf. sucht dies für absorbierende Flächen von möglichst konstanter Beschaffenheit und Reproduzierbarkeit, besonders für Lampenruß und Platinschwarz, in verschiedenen Spektralgebieten zu ermitteln. Gleichzeitig sollten auch möglichst

weiße Flächen hergestellt werden, d. h. solche, die im Sichtbaren und im nahen Ultrarot stark reflektieren, u. deren Absorption in der Gegend von  $8-9 \mu$  liegt, weil hier die bei  $20-50^\circ$  besonders starke Eigenstrahlung die Wärmeabsorption kompensiert. Vf. stellt Betrachtungen über den Einfluß der Korngröße und Anordnung der Teilchen einer Oberfläche auf das Reflexionsvermögen an, die besonders die Tatsache erklären sollen, daß das metallisch reflektierende Pt als Platinschwarz die auffallende Strahlung fast vollständig zurückhält. Die von anderer Seite zur Best. diffuser Reflexion schon angewandten Methoden werden besprochen, besonders diejenige von ROYDS (Physikal. Ztschr. 11. 316; C. 1910. I. 1822; Philos. Magazine [6] 21. 167; C. 1911. I. 790), der sich Vf. bei seinen eigenen Verss. im wesentlichen anschließt. Er verwendet indes weit größere Energiemengen als dieser, weswegen er ein Galvanometer von geringer Empfindlichkeit an die Thermosäule schalten kann und so eine Anzahl von Korrekturen vermeidet, die bei ROYDS notwendig waren. Als Strahlungsquelle diente ein Bunsen- oder Auerbrenner, dessen Licht durch Reflexion von Silber, Quarz oder Fluorit in geeigneter Weise einheitlich gemacht wurde; dazu tritt noch ein Absorptionsgefäß mit Kupferchlorür, W. oder farbige Gläsern vor dem Schlitz, durch welchen das Licht in die versilberte Halbkugel eintrat. Die Maxima der so in verschiedener Weise ausgeblendeten Bereiche lagen bei  $0,54 \mu$ ,  $0,95 \mu$ ,  $4,4 \mu$ ,  $8,8 \mu$  (Reststrahlen von Quarz),  $24 \mu$ . Reiner Lampenruß gab bei  $0,60 \mu$  ein Reflexionsvermögen von  $2,9-3,1\%$ . Feine Knochenkohle hat trotz ihres bräunlichen Aussehens das geringe Reflexionsvermögen von etwa  $1\frac{1}{2}\%$ . Der Ruß einer Flamme wurde entweder heiß niedergeschlagen, indem man einen Messingblock hindurchzog, oder kalt, indem man ihn sich zunächst in einem Schornstein verkühlen ließ. Die kalten Niederschläge besaßen im allgemeinen das höhere Reflexionsvermögen. Die Maximalabsorption trat bei Schichten von  $0,05-0,1$  mm Dicke auf. Die schwärzesten Ndd. wurden warm in einer Acetylenflamme erhalten; das Reflexionsvermögen geht hier bis auf  $0,42\%$  herunter. Brennender Campher gab im Mittel  $1,33\%$ . Acetylschwarz hat ein so schlechtes thermisches Leitvermögen, daß es sich durch Einstrahlung erwärmt und eine sehr langwellige Eigenstrahlung entsteht. Diese läßt sich an der Thermosäule mit Hilfe einer Glasscheibe abblenden, wodurch in der Tat das scheinbare Reflexionsvermögen sich bedeutend erniedrigt. Die Resultate des Vfs. für Platinschwarz sind denen von ROYDS sehr ähnlich. Dieses Material hat, wenn vor Staub geschützt, eine gute Konstanz des Reflexionsvermögens. Die störenden Einflüsse der Eigenstrahlung machen sich hier wegen des besseren metallischen Leitvermögens nicht bemerklich. Die im Handel befindlichen Bolometer haben im allgemeinen keine guten, gleichmäßigen schwarzen Oberflächen, wenigstens im Verhältnis zu solchen, bei denen die Elektrolyse mindestens 4 Min. gedauert hat. Das Reflexionsvermögen verschiedener grüner Blätter wird für die Sonnenstrahlung zu etwa  $25\%$  gefunden; die Erwärmung ist nur schwach, da die absorbierte Strahlung zur Verdampfung von W. und photochemischer Arbeit verwendet wird. Das Reflexionsvermögen einer Reihe von Mineralfarben, besonders weißer, wird nach der Methode des Vfs. ermittelt. Zirkonoxyd z. B. reflektierte so viel Energie, daß das Glasfenster über der Thermosäule sich erwärmte u. das Galvanometer störte; es mußte daher durch ein solches von Steinsalz ersetzt werden. Es existieren zwei charakteristisch verschiedene Maxima der Reflexion bei  $4,4 \mu$  und  $8,8 \mu$ . Das erstere schiebt Vf. auf innere Reflexion, das letztere auf selektive Reflexion an der Oberfläche. Oberflächenreflexion tritt besonders bei Carbonaten u. Silicaten auf.  $Al_2O_3$  zeigt besonders niedrige Reflexion bei  $8,8 \mu$ , die bemerkenswert ist, weil man sich hier in einer Schicht anomaler Dispersion befindet. Bei  $24 \mu$  tritt verschiedentlich starke, selektive Reflexion auf. Auch eine Reihe weiterer Substanzen von unbestimmter chemischer Konstitution, wie Ziegel, Marmor, Asphalt, werden bei den

ersten 4 der genannten Wellenlängen auf ihr Reflexionsvermögen hin untersucht. (Journ. Franklin Inst. 174. 549—82. November. [5/10.] 1912. Washington. U. S. A.)

BYK.

**Frédéric Schwers**, *Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel zur Bestimmung der „Refraktionskonstante“*. (Journ. Chem. Soc. London 101. 1889—1902. — C. 1912. II. 2016.)

MEYER.

**L. Tschugajew**, *Bemerkungen zur Abhandlung von Ernst Deussen: „Über eine neue Methode zur Prüfung optisch-aktiver Verbindungen, zugleich ein Beitrag zur Kenntnis der anomalen Rotationsdispersion“*. Vf. weist darauf hin, daß DEUSSEN in der genannten Arbeit (Journ. f. prakt. Ch. [2] 85. 484; C. 1912. II. 32. 1728) diejenigen Autoren nicht erwähnt, die vor ihm sich mit dem Studium der Drehungsverhältnisse gefärbter Verbb. u. überhaupt mit anormaler Rotationsdispersion beschäftigt haben. Vf. selbst hat schon vor einiger Zeit (Ztschr. f. physik. Ch. 76. 469; Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 1293; C. 1911. I. 1623; 1912. I. 1900) eine Methode vorgeschlagen, welche in viel weiterem Umfange die Rotationsdispersion zur Analyse optisch-aktiver Gemische benutzt. Die Angabe der Wellenlänge des von DEUSSEN benutzten Quecksilberlichtes ist offenbar irrtümlich. Der genannte Autor hat anscheinend nicht hellblaues ( $491 \mu\mu$ ), sondern grünes Quecksilberlicht ( $546 \mu\mu$ ) benutzt. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 86. 545—50. 22/11. 1912.)

POSNER.

**Ludwig Glaser**, *Eisen als Bezugsspektrum für Wellenlängebestimmungen*. Vf. empfiehlt Nickelstahl mit 25% Ni als Material für die Herstellung von Orientierungsfeldern mit Fe als Grundlage und Ergänzung durch Ni-Linien in den Spektralgebieten, die arm an Fe-Linien sind. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 11. 375—80. Dezember. [8/10.] 1912. Breslau. Technische Hochsch.)

BYK.

**F. Paschen und E. Back**, *Normale und anomale Zeemanefekte*. Neuere Untersuchungen haben gezeigt, daß die sogen. anomalen Zeemanefekte in einer gesetzmäßigen Beziehung zu den Seriengesetzen der betr. Spektren stehen. Die vorliegende Experimentaluntersuchung bezweckt, weiteres Material für diese Frage zu beschaffen. Es werden Messungen an Sauerstoff, Wasserstoff u. Helium mitgeteilt, ferner in einem Anhang Messungen über den transversalen Zeemanefekt bei einigen Linien des Lithiums, Natriums und Kaliums. Die Resultate entziehen sich der Wiedergabe im Ref. (Ann. d. Physik. [4] 39. 897—932. 5/12. [19/7.] 1912.)

SACKUR.

**G. Rebol**, *Der Hertz-Hallwachssche Effekt und die Absorption des Lichtes*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 37; C. 1912. II. 799.) Der Vf. untersuchte die Elektronenemission aus Kupferplatten, die oberflächlich mit Schichten von Cu Br in verschiedener Dicke überzogen waren, unter dem Einfluß des ultravioletten Lichtes einer Quarzquecksilberlampe. Es konnten mit zunehmender Dicke der empfindlichen Schicht Maxima und Minima der Emission konstatiert werden; der photoelektrische Effekt hängt offenbar von Lichtinterferenzerscheinungen in den Oberflächenschichten des bestrahlten Körpers ab. Erreicht die Schichtdicke einen bestimmten Wert ( $1400 \mu\mu$ ), so erfolgt die weitere Zunahme der photoelektrischen Emission und infolgedessen auch der Lichtabsorption nur noch sehr langsam. Verss. mit Licht von wohl definierter Wellenlänge machen es wahrscheinlich, daß die den Minima der Emission entsprechende Schichtdicke von der Wellenlänge der angewandten Strahlung abhängt. (Le Radium 9. 400—4. Nov. [20/10.] 1912. Nancy. Fac. des Sciences. Lab. de Phys.)

BUGGE.

**H. v. Wartenberg**, *Thermochemie*. Bericht über Veröffentlichungen vom April bis Oktober 1912. (Fortschr. d. Chemie, Physik u. physik. Chemie 6. 221—28. 1/12. 1912.) BLOCH.

**E. Briner**, *Über die Bildungsgrenze der sogenannten endothermen Verbindungen bei sehr hohen Temperaturen*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 582 bis 585; C. 1912. II. 1608.) Nach dem Prinzip des beweglichen Gleichgewichtes von VAN'T-HOFF-LE CHATELIER verschiebt sich das Gleichgewicht von Reaktionen, die unter Wärmeabsorption verlaufen, mit steigenden Temp. immer mehr zugunsten der entstehenden endothermen Verbindungen. Bei sehr hohen Temp. tritt aber, wie die Spektralanalyse zeigt, wiederum ein Zerfall dieser endothermen Verb. in Atome ein. Dies ist dadurch zu erklären, daß die endotherme B. aus Molekülen bei sehr hohen Temp. übergeht in eine exotherme Bildung aus Atomen; denn bei sehr hohen Temp. zerfallen die Moleküle des  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $J_2$ ,  $Br_2$ ,  $Cl_2$ ,  $S_2$ ,  $H_2$  in Atome. Die Konz. der sogenannten endothermen Stoffe muß also mit steigenden Temp. durch ein Maximum hindurchgehen.

Für die *Stickoxydbildung* z. B. geht das endotherme, bei niedrigen Temp. sich einstellende Gleichgewicht  $N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO$  allmählich in das exotherme, bei hohen Temp. sich einstellende Gleichgewicht  $N + O \rightleftharpoons NO$  über. Wenn man dann auch die Gleichgewichte  $N_2 \rightleftharpoons 2N$  und  $O_2 \rightleftharpoons 2O$  kennt, kann man den Verlauf der NO-Bildung bei steigenden Temp. quantitativ verfolgen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 1149—51. [2/12.\*] 1912.) MEYER.

**Carlo Cervello und Corrado Varvaro**, *Über das Oxydationsvermögen einiger Schwermetalle in Verbindung mit Eiweiß und einige physikalisch-chemische Eigenschaften derselben*. 2. Mitteilung. Zur Aufklärung des Mechanismus der Oxydationswirkung verschiedener Schwermetallsalze wurden die Eiweißverb. der früher (vgl. Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 68. 318; C. 1912. II. 410) studierten Metalle hergestellt und deren Oxydationsvermögen gegenüber Guajakharz, Pyrogallol u. Indigweiß studiert. Zur Darst. der Albuminate wurden ca. 8 Tropfen der äquimolekularen Lsgg. von  $FeCl_3$ ,  $HgCl_2$  (2,705%),  $ZnCl_2$  u.  $MnCl_2$  auf 40 ccm einer Lsg. frischen Hühnereiweißes im Verhältnis von 1:20 einwirken gelassen und bis zur völligen Klarheit filtriert. Mit größeren Mengen der Salze (10 Tropfen) bilden sich unl. Ndd. Die erhaltenen Albuminatlgg. geben die Rkk. der Metalle nicht mehr, nur beim Eisenalbuminat verbleibt die Rk. mit  $(NH_4)_2S$ . Im allgemeinen besaß das *Eisen- und Kupferalbuminat* das energischste Oxydationsvermögen, es folgen in absteigender Reihe das *Hg-*, das *Zn-* und das *Mn-Albuminat*. Die Albuminate verhalten sich also wie die Lsgg. der entsprechenden Metallsalze, d. h. das Oxydationsvermögen ist eine unveränderte Funktion des Metalles.

Viscosimetrische Bestst. ergaben für das Fe-, Cu-, Zn- und Hg-Albuminat eine geringere Viscosität als für die Eiweißlösung. Die Viscosität ist am geringsten beim Fe- und Cu-, größer beim Hg- und Zn-Albuminat. Die Viscosität des Mn-Albuminats ist im Durchschnitt gleich, bisweilen höher als die der Eiweißlösung. Die Koagulationstemp. des Zn-Albuminats ( $57^\circ$ ) u. des Hg-Albuminats ( $57,3^\circ$ ) liegt niedriger als bei der Lsg. des Eiweißes ( $59^\circ$ ). Das Cu- u. das Mn-Albuminat gerinnen bei  $62,3$ , bezw.  $61^\circ$ . Das Fe-Albuminat verändert sich nicht einmal beim Kochen. Die vollständige Koagulation mit Präzipitation des denaturierten Eiweißes wird nur beim Zn-Albuminat erhalten. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 70. 369—74. 6/12. 1912. Palermo. Pharmakol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

**E. Löwenhardt**, *Entwicklung von Phosphorwasserstoff aus Phosphor und Kalilauge*. Ein 125 ccm-Erlenmeyerkolben wird bis auf 4 ccm unter dem Stopfen mit

Kalilauge gefüllt u. nach Einbringung des P auf dem Sandbade erwärmt. Sobald sich die ersten Flämmchen auf der Fl. zeigen, wird der Stopfen mit einem möglichst weiten Entwicklungsrohr, dessen Mündung sich bereits unter dem vorgelegten w. W. befindet, lose aufgesetzt, bis sich das Rohr mit weißen Nebeln von  $P_2O_5$  angefüllt hat, worauf der Stopfen fest aufgesetzt wird. Bei dieser Anordnung ist es niemals zu einer Explosion (vgl. REBENSTORFF, Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 25. 229; C. 1912. II. 1332) gekommen. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 25. 368. Nov. 1912. Halle.) FRANZ.

Hans Kjölse, *Silberblankes Natrium und Kalium zur Demonstration*. Ein unter thiophenfreiem, mit Na getrocknetem Bzl. zugeschnittenes Stück Na wird in ein gut verschlossenes Glas gebracht, das 25 ccm trocknes Bzl. u. 0,5 ccm 4%ige Lsg. von A. in Bzl. enthält. Nach 1 Stde. hat das Metall durch das Ätzen seinen schönen Metallglanz gewonnen, worauf man etwa vorhandenes Alkoholat mit einem Haarpinsel entfernt. Länger als 4—5 Stdn. läßt sich ein solches Präparat nicht halten. Kalium muß durch einen eingesteckten Glassplitter beschwert werden. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 25. 367—68. Nov. 1912. Kopenhagen.) FRANZ.

Siegfried Wiechowski, *Darstellung von Natrium durch Elektrolyse von Ätznatron*. Eine Stange von Ätznatron wird in die Rinnen zweier Messingbleche gelegt, die mit den Polen einer Stromquelle von 110 oder 220 Volt verbunden sind; in den Stromkreis wird eine Glühlampe eingeschaltet. Nachdem die Stange durch die angezogene Luftfeuchtigkeit leitend geworden ist, erfolgt an der Kathode eine dendritische Abscheidung von Na, das in das Ätznatron hineinwächst. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 25. 367. Nov. 1912. Wien.) FRANZ.

O. Ohmann, *Vorlesungsversuch zur Autoxydation des Eisens und zur katalytischen Wirkung des Wasserdampfes*. Ein Magnet (Stricknadel), an welchem trocknes Eisenpulver haftet, wird mittels eines Gummistopfens in ein Glasrohr von ca. 50 cm Länge und 1,5 cm Weite dicht eingesetzt, das mit dem anderen, offenen Ende in ein Gefäß mit W. taucht. Durch die Autoxydation des Eisens, wobei anscheinend hauptsächlich Eisenoxyduloxyd entsteht, wird in einigen Tagen der Luftsauerstoff im Rohr verbraucht. Derselbe Vorgang verläuft viel langsamer, wenn man Olivenöl als Sperrfl. verwendet, weil hier der katalytisch wirkende Wasserdampf in geringerer Menge vorhanden ist. Der Vers. läßt sich auch mit gereinigter Stahlwolle (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 25. 28; C. 1912. I. 1426) ausführen, welche in einem umgekehrten Probierringlas federnd haftet. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 25. 361—63. Nov. 1912. Berlin.) FRANZ.

## Anorganische Chemie.

D. M. Lichty, *Über einige physikalische Konstanten von Schwefeltrioxyd; Schmelz- und Siedepunkt; Dichte, Ausdehnungskoeffizient und Molekulargewichte*. Es wird ein handlicher App. zur Bestimmung von Schmelz- u. Siedepunkten schwer zu behandelnder Substanzen beschrieben (Beinform mit für die Aufbewahrung dienendem Fuß und durch eine Öse unterhalb des Knies festgehaltenem Thermometer; am Knie verjüngt sich das Glasrohr, ist unter einem sehr spitzen Winkel gebogen u. wird dort nach Eindest. der entwässerten Substanz zugeschmolzen). — Als F. wurde gefunden 16,79°, als Kp. 44,36° bei 744,5 mm Druck, für 760 mm berechnet sich also 44,88°. DD.: D.<sup>11,8</sup> 1,9457; D.<sup>15</sup> 1,9422; D.<sup>20</sup> 1,9229; D.<sup>25</sup> 1,9020; D.<sup>30</sup> 1,8798; D.<sup>40</sup> 1,8324; D.<sup>48</sup> 1,7921. Ausdehnungskoeffizienten: 11,8—15° 0,000676;

15—20° 0,002005; 20—25° 0,002204; 35—40° 0,002671; 11,8—35° 0,002066; 25—48° 0,002665. Nirgends, zwischen 11,8 und 45°, wurde ein langsames Erreichen einer Volumkonstanz bei einer bestimmten Temp. wahrgenommen, wie sie SCHENCK (LIEBIGS Ann. 316. 1; C. 1901. I. 1305) für 35,3° bei  $\alpha$ -Schwefeltrioxyd beobachtete. — Es wird gezeigt, daß ein festes Schwefeltrioxyd existiert, welches anscheinend identisch ist mit der gewöhnlichen festen Form, und als  $\beta$ -Form angesehen wird, dessen Mol.-Gew. in Phosphoroxychlorid 80 beträgt, soviel wie das der bleibend flüssigen  $\alpha$ -Varietät auch (vgl. ODDO, Gazz. chim. ital. 31. II. 139. 148. 165; C. 1901. II. 965). (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 1440—48. November. [30/8.] 1912. Univ. of Michigan. Ann ARBOR.) BLOCH.

G. Bressanin, *Über ein neues leichtes Verfahren zur Reinigung von Schwefelsäure.* (Boll. Chim. Farm. 51. 666—67. — C. 1912. II. 684.) GRIMME.

J. A. Muller, *Über die relative elektrische Leitfähigkeit und Ionisation der wässerigen Lösungen des Chlorwasserstoffes zwischen 18 und 81°.* Im Anschluß an seine Unters. über die Katalyse der Zers. der Dithionsäure hat Vf. das elektrische Leitvermögen der Salzsäure nach der KOHLBAUSCHSchen Methode bei verschiedenen Temp. bestimmt. Es bezeichnet in folgender Tabelle  $C$  die Molarität der untersuchten Chlorwasserstofflsgg. und  $\mu_v$  das molekulare Leitvermögen bei der Verdünnung  $v = \frac{1}{C}$ .

$C$	18°		$C$	51°		$C$	81°	
	$\mu_v$	$\gamma$		$\mu_v$	$\gamma$		$\mu_v$	$\gamma$
1,000	103,83	0,8041	0,9883	156,86	0,7850	0,9798	199,13	0,7882
1,691	92,941	0,7167	1,671	140,48	0,7030	1,645	178,94	0,7083
2,533	80,496	0,6234	2,502	122,49	0,6130	2,465	157,74	0,6244
3,402	69,595	0,5390	3,359	106,31	0,5320	3,311	137,34	0,5436
5,103	51,945	0,4023	5,033	79,410	0,3974	4,962	103,86	0,4111
6,794	38,698	0,2997	6,693	59,351	0,2970	6,598	78,42	0,3104

Die spezifische Leitfähigkeit durchläuft bei den drei Temp. ein Maximum, das bei einer Konzentration von  $C = 5,77$ , bzw. 5,88 und 5,98 liegt.

Die molekulare Grenzleitfähigkeit wurde extrapoliert u. bei 18° zu 122,12, bei 51° zu 199,83, bei 81° zu 252,63 gefunden. Mit Hilfe dieser Werte ergibt sich dann der Dissoziationsgrad  $\gamma = \frac{\mu_v}{\mu_\infty}$  einer Lsg. von der Verdünnung  $v = \frac{1}{C}$ .

Für verdünntere Lsgg. wurden folgende Werte erhalten.

$C$	18°		$C$	51°		$C$	81°	
	$\mu_v$	$\gamma$		$\mu_v$	$\gamma$		$\mu_v$	$\gamma$
0,1	122,49	0,9486	$0,9893 \cdot 10^{-1}$	186,49	0,9333	$0,9893 \cdot 10^{-1}$	199,13	0,9333
0,01	128,18	0,9927	$0,9894 \cdot 10^{-2}$	196,64	0,9840	$0,9723 \cdot 10^{-2}$	248,13	0,9822
0,001	129,02	0,9992	$0,9894 \cdot 10^{-3}$	199,46	0,9982	$0,9723 \cdot 10^{-3}$	252,15	0,9981

(Bull. Soc. Chim. de France [4] 11. 1001—5. 5/12. [23/10.] 1912.)

MEYER.

J. A. Muller, *Über die Sättigung der Äthylenbindungen der Ölsäure durch Jod und über die Molekulargröße des gelösten Jods.* Um die Molekülgröße des gelösten Jods in den violetten u. braunen Lsgg. zu bestimmen, wurde ein kinetisches Verf. beabsichtigt. Die Unters. der Geschwindigkeit der Einw. von Jod auf Dithionsäure ließ sich aber nicht durchführen, da dieser Vorgang in zwei Phasen verläuft: Die

Zers. der Dithionsäure selbst geht mit endlicher Geschwindigkeit vor sich u. wird gemessen, während die Rk. des Jods mit der entstandenen schwefligen S. sehr schnell vor sich geht und sich so der Messung entzieht.

Indessen läßt sich die Molekulargröße des gelösten Jods aus den Gleichgewichtsverhältnissen der umkehrbaren Reaktion der Anlagerung von Jod an Oleinsäure bei verschiedenen Konzentrationen berechnen. Kommt nämlich dem gelösten Jod das Molekulargewicht  $J_n$  zu, so lautet die umkehrbare Reaktionsgleichung  $J_n + \frac{n}{2} C_{18}H_{34}O_2 \rightleftharpoons \frac{n}{2} C_{18}H_{34}J_2O_2$ , wenn  $n$  eine gerade Zahl ist, und  $2J_n + nC_{18}H_{34}O_2 \rightleftharpoons nC_{18}H_{34}J_2O_2$ , wenn  $n$  eine ungerade Zahl ist. Ist die Summe der Moleküle links vom Gleichgewichtszeichen gleich  $n_1$ , also bei geradem  $n$   $n_1 = \frac{n+2}{2}$ , bei ungeradem  $n$   $n_1 = n+2$ , rechts vom Gleichgewichtszeichen gleich  $n_2$ , also  $n_2 = \frac{n}{2}$ , bzw.  $n_2 = n$ , so ist im Gleichgewichte bei zwei verschiedenen Verdünnungen  $v$  und  $v'$ , wenn die Reaktionskoeffizienten, d. h. das Verhältnis der umgesetzten Jodmenge zur Gesamtmenge,  $r$  und  $r'$  sind,

$$n_2 \lg \frac{r}{v} - n_1 \lg \frac{1-r}{v} = n_2 \lg \frac{r'}{v'} - n_1 \lg \frac{1-r'}{v'}$$

und hieraus ergibt sich dann:  $n = 2 \frac{\lg \frac{v'}{v} - \lg \frac{1-r'}{1-r}}{\lg \frac{r}{r'} + \lg \frac{1-r'}{1-r}}$ . Einige Versuche in

violetten Kohlenstofftetrachlorid- und in braunen Äthylacetatlgg. ergaben für  $n$  die Werte 2,03 u. 1,80. In diesen Lösungsmitteln bestehen die gelösten Jodkomplexe demnach aus zwei Atomen.

Demnach ist die Anlagerung von Jod an Oleinsäure ein bimolekularer Vorgang, dessen Geschwindigkeit durch die Gleichung:  $\frac{dx}{dt} = \frac{K' \cdot v}{2} \left[ K \left( \frac{1-x}{v} \right)^2 - \frac{x}{v} \right]$  gegeben ist, wo  $K$  die Gleichgewichtskonstante,  $K'$  die Geschwindigkeitskonstante und  $x$  das Verhältnis der umgesetzten zur gesamten Jodmenge zur Zeit  $t$  ist. Die Berechnung der zu verschiedenen Zeiten umgesetzten Jodmengen mit den Gleichgewichtskonstanten  $K = 1$  und 0,6 für  $CCl_4$ - u. Äthylacetatlgg. ergab gute Übereinstimmung mit den gefundenen Werten.

Die verschiedene Farbe des gelösten Jods ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß dasselbe z. B. in  $CCl_4$  als solches, in Acetat aber mit den Molekülen des Lösungsmittels vereinigt vorkommt. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 11. 1006 bis 1009. 5/12. [23/10.] 1912.)  
MEYER.

Hans Budde, Untersuchungen nach der Explosionsmethode. I. Die Molekulärwärme des Ammoniaks. (Vgl. PIER, Ztschr. f. Elektrochem. 15. 536; C. 1909. II. 675.)  $NH_3$  läßt sich nach der Explosionsmethode hoch über die Temp., bei der es unter n. Umständen völlig dissoziiert, erhitzen; anscheinend erfolgt die Zers. langsam. Infolgedessen konnte die spez. Wärme des Ammoniaks bestimmt werden; Interpolationsformel für 1400—2300°:

$$C_v \text{ mittel} = 11,82 + 0,0059 (t - 1400)$$

$$\text{und: } C_v \text{ wahr} = 11,82 + 0,012 (t - 1400).$$

Die von HABER und LE ROSSIGNOL (Ztschr. f. Elektrochem. 14. 184; C. 1908. I. 1760) gegebene Interpolationsformel für Temp. bis 1000° ist mit der hier ge-

gebenen nicht vereinbar. (Ztschr. f. anorg. Ch. 78. 159—68. 5/11. [18/8.] 1912. Berlin. Physik.-chem. Inst. d. Univ.) GROSCHUFF.

**Hans Budde**, *Untersuchungen nach der Explosionsmethode. II.* (I. vgl. vorst. Ref.) *Die Dissoziation des Schwefeldampfes in die Atome.* Es wurde das Gleichgewicht zwischen molekularem u. einatomigem Schwefeldampf bei den Temp. von 1800 bis 2300° festgelegt. Als Ausgangsmaterial für die Herst. des  $S_2$ -Dampfes wurde der Schwefelwasserstoff (dargestellt aus CaS und HCl) gewählt, der mit Knallgas zusammen explodiert wurde. Verss. mit trockenen Gasen gaben keine Resultate, indem das Gemisch nicht explodierte. Schon sehr geringe Mengen von  $H_2S$  genügten, um die Entzündung des Knallgases zu verhindern. Auch die Verss. mit feuchtem Gas zeigten dieselbe Neigung, gar nicht oder nur sehr schwer sich zu entzünden, wenn die zugesetzte Menge  $H_2S$  im Verhältnis zum Knallgas zu groß war; 1,5 Mol.  $H_2S$  pro 1 Mol. verbrannten Wasserstoff war die obere Grenze für den Zusatz. Darüber hinaus fand keine Explosion mehr statt. Am geeignetsten erwies es sich, den Zusatz von  $H_2S$  nur in den Grenzen von 0,25—0,55 Mol. pro 1 Mol. Wasserstoff zu halten und die Temp. hauptsächlich durch Veränderung des H-Zusatzes zu variieren. Die Konstante der Reaktionsisochore wurde zu 8,582 bestimmt. — Die Wärmetönung der Rk. bei konstantem Volumen  $Q_v S_2$  wurde in dem untersuchten Temperaturgebiet zu 120000 cal. gefunden. — Aus der Gleichung der Reaktionsisochore wurde die Temp. von 2450° bestimmt, bei welcher die Zers. unter dem Drucke einer Atmosphäre 50% beträgt, u. aus diesem Wert mit Hilfe der NERNST'schen Annäherungsformel die Wärmetönung bei Zimmertemp. berechnet zu 98700 cal. bei konstantem Druck und 103600 cal. bei konstantem Volumen in ausreichender Übereinstimmung mit dem gefundenen Wert. (Ztschr. f. anorg. Ch. 78. 169—77. 5/11. [15/8.] 1912. Physik.-chem. Inst. Univ. Berlin.) BLOCH.

**Franz Fischer und Emil Hene**, *Über den Chemismus der Stickoxydbildung im Hochspannungsbogen.* Vff. geben eine kurze Zusammenfassung ihrer Versuchsergebnisse; Ausführlicheres vgl. in der Diss. von HENE (Technische Hochschule Berlin). Funkt man reinen Sauerstoff, während er aus einer Quarzcapillare austritt, und läßt ihn in geschlossener Apparatur auf reinen Stickstoff treffen, so erhält man 6,5-mal mehr Stickoxyd, als wenn man unter sonst gleichen Bedingungen den  $N_2$  funkt u. ihn auf reinen  $O_2$  blasen läßt. Offenbar verschluckt beim Funken 1 Vol.  $O_2$  mehr Energie als das gleiche Vol.  $N_2$ . Wurde unter gleichen Bedingungen Luft gefunkt und in  $O_2$  geblasen, so entstand 4 mal, wurde sie in  $N_2$  geblasen, so entstand 2 mal so viel Stickoxyd, als wenn reiner, gefunkt  $N_2$  auf reinen, ungefunkten  $O_2$  geblasen wurde. — Für die Verss. mit dem Lichtbogen wurde in einer mit W. gekühlten Quarzapparatur ein Hochspannungswechselstromlichtbogen von konstanter Stromstärke erzeugt; die Spannung beim Durchgang von Luft durch den Bogen betrug 970 Volt; der Wattverbrauch war unabhängig von der Geschwindigkeit der Zumischungsgase, stets genau 100 Watt. — Strömte Luft durch den Bogen, so erhielt man, wenn man der Luft sofort an der Austrittsstelle  $O_2$ , bezw. Luft, bezw.  $N_2$  beimischte, Stickoxydkonzentrationen von 7,8 bezw. 7,4 bezw. 5,9 Vol.-% NO, bezogen auf das angewendete Luftvolumen. Es bestehen also hier dieselben Verhältnisse wie beim Kondensatorfunken. Daß die Verschiedenheit der Ausbeuten nicht auf ein Eindringen des Zumischungsgases in den Bogenraum zurückzuführen ist, folgt aus der Gleichheit des Wattverbrauchs in allen Fällen; denn dieser müßte sich mit der Zus. des durch den Bogen strömenden Gases ändern.

Bei den Verss. mit der stillen Entladung wurde Luft in einer aus Quarz gefertigten SIEMENS'schen Ozonröhre mit innerem und äußerem Platinbelag behandelt. Wenn die Oxydation des  $N_2$  dem primär entstehenden Ozon zuzuschreiben

ist, so mußte man noch mehr NO erhalten, sobald durch Temperaturerhöhung die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen dem bei der Durchladung entstandenen Ozon und dem vorhandenen  $N_2$  vergrößert wurde. Es wurde daher die Durchladung der Luft bei verschiedenen Temp. vorgenommen. Gebildet wurden bei 20, 380, 430, 510 bezw.  $700^\circ$  0,00, 0,02, 0,02, 0,04 bezw. 0,06 Vol.-%. Obwohl also bei der stillen elektrischen Entladung bei hoher Temp. kein Ozon mehr beobachtet wird, erhält man doch eine mit der Temp. zunehmende Oxydation des  $N_2$ . — Verständlich werden alle diese Ergebnisse, wenn man annimmt, daß im Funken, im Lichtbogen und bei der stillen Entladung die  $O_2$ -Moleküle sich teilweise dissoziieren. Man kann wohl annehmen, daß die Aufspaltungswärme für das  $O_2$ -Mol. so groß ist, daß, von den Sauerstoffatomen aus betrachtet, sowohl die Ozonbildung, als die Stickoxydbildung als exotherme, während des Beginns der Abkühlung freiwillig verlaufende Vorgänge betrachtet werden können. — Die zugeführte Energie würde demnach dissoziierend auf die Sauerstoffmoleküle einwirken. Außerhalb des Bogens verlaufen dann nebeneinander die Rückbildung von molekularem Sauerstoff u. die Rk. der Sauerstoffatome mit  $O_2$  und  $N_2$  unter B. von  $O_3$  und Stickoxyd. Was man von den Prodd. schließlich vorfindet, hängt von der Abkühlungsgeschwindigkeit ab. Ob die Sauerstoffatome direkt den Stickstoff angreifen, oder ob zuerst Ozon entsteht, das dann den N angreift, bleibt vorerst unentschieden. — Vielleicht würde man erheblich bessere NO-Ausbeuten auch in der Praxis bekommen, wenn man nicht Luft durch die Hochspannungsflamme leitet, sondern unter Anwendung von Magnesitelektroden nur Sauerstoff durchführt und diesen dann schnell mit Stickstoff mischt und abkühlt. Man würde also die Luft erst nach dem LINDESCHEN Verf. fraktionieren, den Sauerstoff der Hochspannungsflamme aussetzen und ihn nachher mit dem Stickstoff vermischen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3652—58. 28/12. [30/11.] 1912. Berlin. Elektrochem. Lab. d. Techn. Hochschule.) JOST.

**E. Bekier**, *Über das spontane Krystallisationsvermögen bei Wismut und Antimon. Das spontane Krystallisationsvermögen von Metallen* läßt sich durch Zählung der Krystallite auf der Oberflächeneinheit eines Schliffes bestimmen, nachdem man das geschmolzene Metall rasch auf verschiedene Temp. abgekühlt hat. Bei Bi nimmt die Größe der Krystallite mit wachsender Unterkühlung ab; die Struktur wird feinkörniger. Bei Sb zeigte sich ein Maximum des spontanen Krystallisationsvermögens (gegen  $200^\circ$ ), unterhalb dessen die Reguli wieder grobkörniger wurden. (Ztschr. f. anorg. Ch. 78. 178—82. 5/11. [28/8.] 1912. Göttingen. Inst. f. physik. Chemie.) GROSCHUFF.

**E. Gumlich**, *Magnetische Eigenschaften von Eisen-Kohlenstoff- und Eisen-Silicium-Legierungen.* (Vortrag in der FARADAY-Gesellschaft, London, 23/4. 1912.) Vf. gibt eine zusammenfassende Darst. seiner eingehenden magnetischen Verss. an Eisenlegierungen mit einem Gehalt bis 2% C, resp. 9% Si unter Beigabe mkr. Unterss. von Goerens. Vf. kommt zu dem Schluß, daß das Vorhandensein größerer Beimengungen von Si schon bei ziemlich rascher Abkühlung die B. der Härtungskohle verhindert, und die Verunreinigungen durch C nur in der Form des Perlits auftreten. Bei längerem Glühen zersetzt sich der Perlit unter der Wrkg. des Si in Ferrit und Temperkohle. (Ferrum, Neue Folge der „Metallurgie“ 10. 33—44. 8/11. 1912. Charlottenbug. Physik.-Techn. Reichsanstalt. Aachen. Techn. Hochsch.) GROSCHUFF.

**N. Wittorf**, *Vorläufige Versuche über primäre Krystallisation und nachfolgende physikalisch-chemische Umwandlungen im System Eisen-Kohlenstoff mit über 4% Kohlenstoff.* (Ztschr. f. anorg. Ch. 79. 1—70. — C. 1912. I. 1091.) FISCHER.

**Launcelot Andrews**, *Die angebliche Explosionsfähigkeit des Uranyl-nitrats*. Der Vf. berichtet über Beobachtungen, die sich mit den von IWANOW (Chem.-Ztg. 36. 297 u. 499; C. 1912. II. 17) mitgeteilten decken. Er hält es jedoch für sehr wahrscheinlich, daß die erfolgten Explosionen nicht auf die Explosionsfähigkeit des Uranyl-nitrats,  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , entstandene *Verb.* handelt, die an Stelle des Wassers *Äther*, bezw. *Äther und Salpetersäure* enthält. (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 1686—87. Dez. [Okt.]; Chem.-Ztg. 36. 1463. 14/12. [Okt.] 1912. Davenport, Ja. Ver. Staat.) JUNG.

**Jaroslav Milbauer**, *Physikalisch-chemische Studien über die Mennige*. (Vgl. Chem.-Ztg. 34. 1341; C. 1911. I. 379.) Die Unterss. über die *B. der Mennige* bei höherer Temp. unter Druck in einer Sauerstoffatmosphäre wurden fortgesetzt. In bezug auf die ausführliche Beschreibung der Arbeitsweise u. der benutzten Apparate muß auf das Original verwiesen werden. Die Kurve, welche die Resultate der Unterss. darstellt, weist darauf hin, daß der Gleichgewichtszustand sich beim geringen Überschreiten des gewöhnlichen Sauerstoffdruckes im kleinsten nicht verändert, und nur die Dauer seiner Erzielung kürzer wird, d. h. durch Druck-erhöhung wird die Reaktionsgeschwindigkeit beschleunigt. Daraus ergibt sich, daß man den erhöhten Druck zur Darst. von sauerstoffreichen Präparaten in verhältnismäßig kurzer Zeit mit Vorteil benutzen kann. (Chem.-Ztg. 36. 1436—37. 10/12. u. 1484—85. 19/12. 1912. Lab. der chem. Technologie der K. K. böhm. techn. Hochschule Prag.) JUNG.

**Ernst Liese**, *Über das Bandenspektrum des Quecksilbers*. Übersicht über die bisherigen Messungen am Bandenspektrum des Hg. Für die eigenen Verss. des Vf. diente als Lichtquelle eine von HERAEUS gefertigte Quarzröhre, in welcher das Hg dauernd durch den leuchtenden Teil hindurch destilliert, um nach Kondensation durch Wasserkühlung den Kreislauf von neuem zu beginnen. Als Stromquelle diente ein Hochspannungstransformator. Nach orientierenden Aufnahmen an einem kleinen Gitter wurden die definitiven an einem solchen von 6,5 m Radius und 16000 Linien pro Zoll in der ersten Ordnung gemacht. Die Belichtung erforderte 5 Stdn. Die gemessenen Linien sind wie üblich in Tabellen zusammengestellt. Ein einheitlicher gesetzmäßiger Bau des Spektrums läßt sich, solange die noch fehlenden Banden des roten und grünen Teils des Spektrums unbekannt sind, nicht geben. Im allgemeinen scheint es sich aus zwei verschiedenen großen Banden zusammensetzen, den „Hauptbanden“ und „Vorbanden“, wie Vf. sie nennt. Da sich die Hauptbanden häufig weit in die Vorbanden erstrecken, so wird das Spektrum außerordentlich kompliziert. Im Ultraviolett lassen sich kaum noch die Kanten der einzelnen Banden aus dem Liniengewirr herausfinden, so daß man häufig nur aus der Anhäufung der Linien mit stärkerer Intensität auf den Anfang der neuen Banden schließen kann. Die einzelne Bande erweist sich bei näherer Betrachtung als Bandengruppe. Die erste Bande dieser Gruppe beginnt mit einer scharfen Kante, die wahrscheinlich doppelt ist, und von der zwei Liniensysteme ausgehen; in einiger Nachbarschaft schließt sich hieran eine neue Bande an, die ebenfalls mehrere Serien enthält; häufig folgt hierauf noch in dichter Nähe eine dritte. Gegen das Ende der Bande ordnen sich die Linien zu charakteristischen Triplets. Ähnlich ist wohl auch der Bau der kleinen Vorbanden. Mit einiger Mühe lassen sich die einzelnen Linien der Banden zu Serien zusammenordnen. Die Gesetze von DESLANDRES erweisen sich hierbei nur als erste Annäherungen. Eine Formel von RITZ, die dieser aus der Vorstellung eines stabförmigen Baues des Atoms hergeleitet hat, gibt den Verlauf der Serien auch nicht genau wieder.

(Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 11. 349—75. Dezember. 1912. Bonn. Physikal. Inst. d. Univ.) BYK.

**O. Faust**, *Die Struktur, die Rekrystallisationsfähigkeit und die Festigkeitseigenschaften von Elektrolytkupfer*. Vf. stellte eine größere Anzahl von elektrolytischen Kupferstücken bei 18—20° her und untersuchte sie eingehend auf ihre Struktur und ihre mechanischen Eigenschaften. Die Krystalle des ausgeschiedenen Cu sind um so kleiner, je geringer die Cu-Konzentration der Lsg., und je größer die Stromdichte ist. Ein Einfluß des Elektrodenmaterials konnte nicht beobachtet werden. Zu Beginn der Elektrolyse bildet sich stets zunächst eine große Anzahl von kleinen Krystallen, von denen jedoch nur eine verhältnismäßig kleine Zahl weiter wächst. Das Wachsen der Krystalle erfolgt parallel der Stromrichtung. Elektrolytkupfer zeigt ebenfalls die Erscheinung der Rekrystallisation, indem lange Krystalle in kürzere von größerer Breitenausdehnung sich umwandeln. Die frühere Orientierung der Krystallite geht dabei nicht verloren.

Die untere Elastizitätsgrenze ist in der Richtung des Wachstums der Krystallite, also in der Richtung des besten elektrischen Leitvermögens, ein wenig niedriger als senkrecht dazu (667 kg/qcm, bezw. 680 kg/qcm, während für geschmolzenes u. langsam gekühltes Cu 205 kg/qcm [FAUST u. TAMMANN, Ztschr. f. physik. Ch. 75. 108; C. 1911. I. 287] gefunden war). Durch Glühen wird die untere Elastizitätsgrenze erniedrigt. Bei Druckbeanspruchung parallel zur Stromrichtung treten Gleitlinien, die miteinander einen Winkel von 90° bilden u. symmetrisch zur Druckrichtung liegen, auf. Bei Druck senkrecht zur Wachsrichtung werden die kleinen Krystallite auf der Kathodenseite des Kupferstücks herausgepreßt, während auf der anderen Seite Gleitlinien in zwei Richtungen, die miteinander einen Winkel von 60—70° bilden, auftreten. Das Elektrolytkupfer scheint im wesentlichen die Eigenschaften von mechanisch bearbeitetem Cu zu haben. (Ztschr. f. anorg. Ch. 78. 201—12. 5/11. [2/9.] 1912. Göttingen, Inst. f. physik. Chemie.) GROSCHUFF.

**J. H. Stansbie**, *Notiz über die Elektrolyse von Kupfernitratlösungen*. Die angestellten Verss. sollten den Unterschied der Reaktionsausbeuten bei der *Elektrolyse von Kupfernitratlsgg.* in der Ruhe und in Bewegung feststellen. Es zeigte sich, daß bei Anwendung einer verkupferten Platinkathode und einer Salpetersäure, welche in 50 ccm 10 g HNO<sub>3</sub> u. weniger als 0,1 mg HNO<sub>2</sub> enthielt, mit rotierender Kathode die gelöste Menge Cu verschwindend klein gegen die bei ruhender Kathode in gleicher Zeit gelöste Menge war. In Lsgg., die auch nur Spuren von HNO<sub>2</sub> enthalten, ist die Rk. zuerst langsam, wächst aber, je mehr Nitrit sich gebildet hat. Wenn man dieses auf der Oberfläche des Metalls läßt, so wird die Rk. beschleunigt, sorgt man aber durch Rotation dafür, daß das Nitrit in die Lsg. geschleudert wird, so wird die Rk. verzögert. Bei der gewöhnlichen Elektrolyse salpetersaurer Kupferlsgg. wird die Lsg. gekocht, um die salpetrige S. und Nitrit zu zersetzen u. die Zersetzungsprodd. auszutreiben, aber es bildet sich durch Reduktion der HNO<sub>3</sub> immer wieder von neuem durch den elektr. Strom salpetrige S., und es sind dadurch alle Bedingungen für die Lsg. des Kupfers von der Kathode gegeben. Die Verss. haben bewiesen, daß die mehr oder weniger vollkommene Kupferabscheidung von der Konzentration der HNO<sub>3</sub> und HNO<sub>2</sub> in der Lsg. abhängt, die geringere Abscheidung entspricht der höheren HNO<sub>3</sub>-Konzentration, während für die gleiche Konzentration der HNO<sub>3</sub> die geringere Abscheidung der größeren Konz. des HNO<sub>2</sub> entspricht. Vor Einführung der rotierenden Kathode hat der Vf. die HNO<sub>3</sub>-Lsg. mit Schwefelsäure vor der Elektrolyse eingedampft, weil es sich als unmöglich herausgestellt hat, das gesamte Metall abzuschleiden bevor nicht alle HNO<sub>2</sub> ausgetrieben war. Aber bei Verwendung der rotierenden

Kathode genügt es, den  $\text{HNO}_3$ -Gehalt niedrig zu bemessen und 2 oder 3 ccm starker  $\text{H}_2\text{SO}_4$  hinzuzufügen. Der Einfluß der  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ist dabei wahrscheinlich ein zweifacher: Die Ionen fördern die Fortpflanzung des Stromes u. hemmen dadurch die B. von  $\text{HNO}_2$ , und außerdem verbindet sich die  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit der  $\text{HNO}_2$  zu einer Nitroverb. die weniger leicht die Wiederlösung des Metalls bewirkt. (Chem. News 106. 283. 13/12. [26/11.\*] 1912.) JUNG.

Maurice Philippon, *Bildung neuer Kolloide in einer kolloiden Lösung, in welche Metallplatten eintauchen.* (Vgl. Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 11. 49; C. 1912. II. 2034.) Sorgfältig gereinigte Pt- und Zn-Platten wurden in Lsgg. von kolloidem Cu eingebracht, mit dem Erfolg, daß die rote Farbe des TYNDALL'schen Bündels binnen kurzer Zeit in Weiß umschlug. Es scheint, daß das kolloide Cu durch das metallische Pt oder Zn in metallischem Zustande niedergeschlagen und durch ein aus dem ausfallenden Metall gebildetes Kolloid ersetzt wird. Ultramikroskopische Unterss. bestätigen diese Auffassung. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1912. 580—82. 1/12. [19/10.\*] 1912.) HENLE.

## Organische Chemie.

Joh. Jęgorow, *Über eine neue Bestimmungsmethode des Ortes der doppelten Bindung.* Da fast alle Methoden zur Best. des Ortes der Doppelbindung in ungesättigten Verbb. neben den normalen Oxydationsprodd. sowohl noch Prodd. einer weitergehenden Oxydation als auch solche einer anormalen Oxydation ergeben, versucht Vf. die früher (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 35. 716; C. 1904. I. 259) von ihm vorgeschlagene Spaltungsmethode der Additionsprodd. von Stickstofftetroxyd an die ungesättigten Verbb. in diesem Sinne auszuarbeiten. Die früheren Arbeiten haben ergeben, daß bei der Addition von Stickstofftetroxyd an ungesättigten SS. zum Teil Dinitroverbb., zum Teil aber Verbb. entstehen, welche gleichzeitig Nitroverbb. und Salpetrigsäureester sind. Alle diese Verbb. werden aber beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohr im Sinne folgender Gleichung gespalten:

$$\text{R}\cdot\text{CH}(\text{NO}_2) - \text{CH}(\text{NO}_2)\cdot\text{R}' - \text{COOH} \rightarrow \text{R}\cdot\text{COOH} + \text{HOOC}\cdot\text{R}'\cdot\text{COOH}.$$

Zur Aufklärung dieser Spaltung hat daher Vf. zunächst das Verhalten von Salpetrigsäureestern bei dieser Behandlung untersucht. Amylnitrit liefert beim Erhitzen mit Salzsäure neben Amylalkohol anscheinend Valeriansäureamylester. Der durch Addition von Stickstofftetroxyd von Ölsäure entstehende Nitrooxystearinsäuresalpetrigsäureester (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 35. 977; C. 1904. I. 260) liefert beim Erhitzen mit W. auf  $160-170^\circ$  Nitrononan,  $\text{CH}_3\cdot(\text{CH}_2)_7\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NO}_2$ , Pelargonsäure (Nonylsäure),  $\text{CH}_3\cdot(\text{CH}_2)_7\cdot\text{COOH}$ ; Azelainsäure,  $\text{HOOC}\cdot(\text{CH}_2)_7\cdot\text{COOH}$  und Nitrononylsäure,  $\text{HOOC}\cdot(\text{CH}_2)_7\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NO}_2$ . Zur Identifizierung dieser Verbb. wurden benutzt: Nonylamin, dickliche Fl. — Chloroplatinat,  $(\text{C}_9\text{H}_{19}\text{NH}_2, \text{HCl})_2\text{PtCl}_4$ . Goldgelbe Nadeln. 9-Aminononansäure,  $\text{NH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot(\text{CH}_2)_6\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$ . — Chloroplatinat,  $(\text{C}_9\text{H}_{17}\text{O}_2\text{NH}_2, \text{HCl})_2\text{PtCl}_4$ . Krystalle aus A. Beim Erhitzen mit starker Salzsäure auf  $120^\circ$  liefert Nitrooxystearinsäuresalpetrigsäureester Pelargonsäure (Nonylsäure) und Azelainsäure neben Hydroxylamin und Ammoniak.

Die weiteren Unterss. mit anderen ungesättigten Verbb. zeigen, daß alle ungesättigten Verbb. beim Erhitzen des durch Behandeln mit Stickstofftetroxyd erhaltenen Additionsprod. mit sarker Salzsäure am Ort der Doppelbindung eine Spaltung erleiden und SS. geben, so daß auf diese Weise der Ort der Doppelbindung bestimmt werden kann. Undecylensäure liefert bei dieser Behandlung Sebacinsäure und Ameisensäure, hat also die Konstitution  $\text{CH}_3 : \text{CH}(\text{CH}_2)_9\text{COOH}$ . Isoleinsäure (F.  $42^\circ$ ) liefert Caprylsäure und Sebacinsäure, hat also die Konstitution

$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{CH} : \text{CH}(\text{CH}_2)_8 \text{COOH}$ . *Erucasäure* liefert Nonansäure und Brassylsäure, hat also die Konstitution  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH} : \text{CH}(\text{CH}_2)_{11}\text{COOH}$ . Das aus Mannit hergestellte *Hexylen* liefert Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure und Valeriansäure, ist also offenbar ein Gemisch der beiden Hexylene  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH}(\text{CH}_2)_2 \cdot \text{CH}_3$  und  $\text{CH}_2 : \text{CH}(\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CH}_3$ . *Methoxyundecylensäure* und *Äthoxyundecylensäure* (aus Dibromundecylsäure und alkoh. Lauge) haben die Struktur  $(\text{AlkO}) \cdot \text{CH}_2 \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{COOH}$ . *Ricinusölsäure* liefert Heptyl- und Azelainsäure, hat also die Konstitution  $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{COOH}$ . *Leinölsäure* ist ein Gemisch der beiden  $\text{SS. CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{COOH}$  und  $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{COOH}$ . (Journ. f. prakt. Ch. [2] 86. 521—30. 22/11. 1912. Kiew. Techn. Lab. d. Univ.) POSNER.

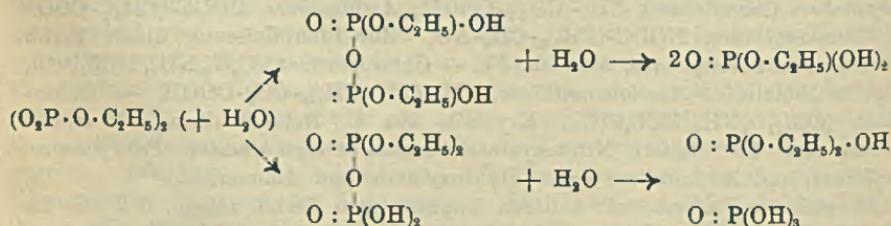
**Thomas Arthur Wallace und William Ringrose Gelston Atkins**, *Eigenschaften der Gemische von Allylkohol, Wasser und Benzol*. Teil II. (Teil I.: Journ. Chem. Soc. London 101. 1179; C. 1912. II. 908.) *Allylkohol*, Kp. 97,04 bis 97,08°, D.<sub>0</sub> 0,86911, bildet mit *Benzol* und *Wasser* die folgenden konstant sd. Gemische:

% Allylkohol	% Bzl.	% W.	Kp.
72,00	—	28,00	88,00°
17,36	82,64	—	76,75°
9,16	82,26	8,58	68,21°

Diese Zahlen lassen die große physikale Ähnlichkeit zwischen Allylkohol und n. Propylalkohol (YOUNG, FORTEY, Journ. Chem. Soc. London 83. 45; C. 1903. I. 431) erkennen, die wohl auf dem gemeinsamen Besitz der unverzweigten 3 C-Kette beruht. Man erkennt auch, daß man nach Zusatz von Bzl. zum binären Gemisch von Allylkohol und W. ca. 55% des Allylkohols bei der Dest. in reiner Form erhalten kann. — Ein Allylkohol des Handels enthielt erhebliche Mengen n. Propylalkohol; ein solches Gemisch, das an der geringeren D. zu erkennen ist, ist durch Dest. oder Krystallisation praktisch nicht zu trennen. (Journ. Chem. Soc. London 101. 1958—64. Okt. 1912. Dublin. Trinity College. Univ. Chem. Lab.)

FRANZ.

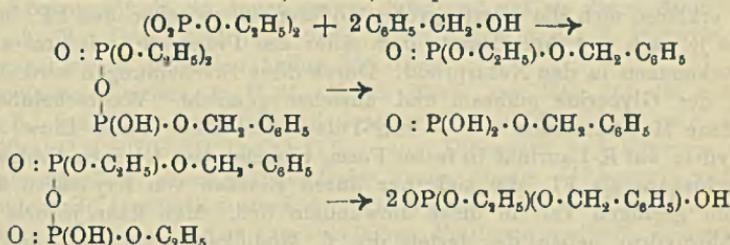
**K. Langheld, F. Oppmann und E. Meyer**, *Über Ester und Amide der Phosphorsäuren. IV. Über die Reaktion zwischen Metaphosphorsäureestern und ein- und mehrwertigen Alkoholen, die Synthese von Glycerinmono- und -diphosphorsäure und die Darstellung absolut reinen Silbermetaphosphats*. (3. Mitteilung: s. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 1125; C. 1912. I. 1763.) LANGHELD macht gegenüber GRÜN und KADE (S. 231) die Priorität bezüglich der Darst. von Lecithinen über die Meta-



phosphate geltend. Die Umsetzung des Metaphosphorsäureäthylesters mit W., A., Benzylalkohol und Glycerin wird untersucht. Für den Prozeß Äthylester und W. wird festgestellt, 1. daß in Übereinstimmung mit den früheren Beobachtungen in Ggw. von viel W. zunächst Pyrophosphorsäureester gebildet wird, 2. daß dieser Pyroester in wss. Lsg. lange haltbar ist, 3. daß beim Kochen seiner wss. Lsg. freie

Phosphorsäure, Mono- und Diäthylorthophosphorsäureester abgespalten werden, 4. daß das Auftreten beträchtlicher Mengen freier Phosphorsäure früher nachweisbar ist, als durch die sekundäre Spaltung der sehr beständigen Phosphorsäureester erklärt werden kann. Zur Erklärung von Punkt 3 wird angenommen, daß bei der Aufnahme des ersten Moleküls W. zwei isomere Pyroester entstehen, und demnach die Spaltung nach dem Schema auf S. 383 verläuft.

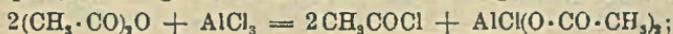
Hiernach ist auch die schnelle B. von Phosphorsäure erklärt. Die Annahme von der Zwischenbildung zweier Pyroester gewinnt große Wahrscheinlichkeit durch die Verss. bei der Anlagerung von Alkoholen, von denen der A. u. Benzylalkohol einen Mono-, Di- und Triester, letzteren in dem von der Theorie geforderten molekularen Verhältnis zum Monoester, liefern, entsprechend dem Schema:



Auch beim Glycerin werden die gleichen Resultate erhalten. Die große Beständigkeit der Pyroester gegen W. macht es wahrscheinlich, daß GRÜN u. KADE keine Orthoester, sondern Pyroester in Händen hatten. Die von ihnen beschriebene Unbeständigkeit der Diglyceridphosphorsäure würde damit ebenso erklärt sein wie die B. von Didiglyceridphosphorsäure.

Bei der Umsetzung des Metaphosphorsäureäthylesters mit absol. A. entstehen der *Mono-, Di- und Triäthylester der Orthophosphorsäure*, von denen die beiden ersten in Form ihrer Ba-Salze, der letztere durch Ausschütteln mit Lg. isoliert werden. In analoger Weise gibt der Benzylalkohol den *Orthophosphorsäurebenzylester*, den *Orthophosphorsäureäthylbenzylester* (beide als Ba-Salze isoliert) und den *Orthophosphorsäurebenzylidiäthylester* (Kp.<sub>12</sub> 150°). — Bei 11-tägigem Stehen des Metaesters mit Glycerin werden der Monoester und Diester der Orthophosphorsäure erhalten, die als Ba-Salze getrennt werden. — *Bariumglycerinphosphat* (vgl. TUTIN, HANN, Journ. Chem. Soc. London 89. 1756; C. 1907. I. 530). Blättchen, verliert sein Krystallwasser bei 8-tägigem Stehen im Vakuumexsiccator; die getrocknete Substanz nimmt an der Luft schnell  $\frac{1}{2}$  Mol. W. auf u. dann langsamer ein zweites Halbmolekül. Seine Löslichkeit in W. beträgt 8,4% bei 22°. — *Glycerindiphosphorsäure*. Das Ba-Salz,  $C_3H_5O_9P_2Ba_2 + 2H_2O$ , entsteht beim Erwärmen des Metaesters mit Glycerin auf dem Wasserbade; Krystalle; die Löslichkeit in W. beträgt 3,76% bei 22°. — Zur Darst. von *Natriummetaphosphat*,  $(NaPO_3)_2 + H_2O$  erhitzt man Natriumammoniumphosphat zunächst auf 160—170°, wobei das Salz nach der Abgabe von W. und  $NH_3$  zunächst schm. und dann wieder fest wird, pulvert die feste M. und erhitzt dann bis zur Gewichtskonstanz auf 320°. Durch Lösen in W. u. Fällen der Lsg. mit A. erhält man das Na-Salz in krystallinischer Form. Beim Hinzufügen von  $AgNO_3$  in wenig W. zu der wss. Lsg. des Na-Salzes krystallisiert das *Silbermetaphosphat*,  $(AgPO_3)_2 + H_2O$ . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3753—60. 23/12. [10/12.] 1912. Würzburg. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

J. Böeseken und F. Meijer Cluwen, *Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Essigsäureanhydrid*. Läßt man *Essigsäureanhydrid* langsam auf feinpulverisiertes  $AlCl_3$  auftropfen, so erfolgt Rk. im Sinne der Gleichung:

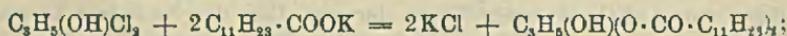


es entstehen Acetylchlorid und ein *Doppelsalz des Al mit Essigsäure und HCl*. Letzteres bildet mit Äthyläther ein Additionsprod. von der Zus.  $(C_2H_5)_2O + 2AlCl(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$ ; dasselbe krystallisiert aus Ä. in farblosen Krystallen, die an der Luft undurchsichtig werden u. in W. ll. sind. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 31. 367—69. 1/12. 1912. Delft. Org.-chem. Lab. d. techn. Hochsch.) HENLE.

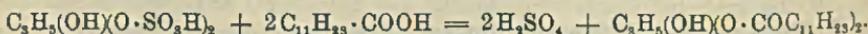
**Ad. Grün**, *Über die Konsistenz- und Schmelzpunktsanomalien der Fette*. (Experimentell bearbeitet mit A. Custodis.) GRÜN und SCHACHT haben bereits früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1778; C. 1907. I. 1777) auf die Erscheinung des doppelten F. bei Fettsäureglyceriden aufmerksam gemacht. Ähnliche Erscheinungen treten in mehr oder weniger abgeschwächter Weise bei vielen anderen Glyceriden auf. So erklären sich die relativ großen Differenzen zwischen den FF. bestimmter Glyceride je nach Art ihrer Darst., dem Alter der Präparate, mitunter auch nach ihrem Vorkommen in den Naturprodd. Durch diese Erscheinungen wird die Identifizierung der Glyceride mühsam und unsicher gemacht. Wahrscheinlich liegen verschiedene Modifikationen vor. —  $\alpha, \alpha'$ -Dilaurin entsteht durch Einw. von  $\alpha, \alpha'$ -Dichlorhydrin auf K-Laurinat in fester Form, hingegen aus Glycerindischwefelsäure und Laurinsäure als Fl., die sich nur durch Einsäen von Krystallen der festen Form zum geringen Teil in diese umwandeln ließ. Man kann jedoch auch aus  $\alpha, \alpha'$ -Dichlorhydrin neben der festen die fl. Modifikation erhalten, und zwar — entgegen der früher geäußerten Ansicht, daß niedrige Temp. das Entstehen des fl. Prod. begünstige — bei höherer Temp.; bei  $150^\circ$  bildeten sich ca. 98% festes und 2% fl. Dilaurin, bei  $170$ — $180^\circ$  dagegen 30 bzw. 70%.

Bei symm. Triglyceriden, die in 2 Modifikationen auftreten, beträgt die F.-Differenz höchstens  $16^\circ$ ; es war daher wahrscheinlich, daß im fl. Dilaurin nur eine unterkühlte Schmelze vorlag. Tatsächlich ließ sich die fl. Substanz zur Krystallisation bringen; F.  $40^\circ$  (F. der direkt fest erhaltenen Modifikation  $57^\circ$ ). Bei langem Lagern verändern sich beide Formen; der F. der niedriger schm. Verb. steigt auf  $45^\circ$ ; der F. der höher schm. sinkt, aber nicht bis  $45^\circ$ . — Das zum Vergleich dargestellte  $\alpha, \beta$ -Dilaurin ist der höher schm. Form des  $\alpha, \alpha'$ -Isomeren in vielen Eigenschaften sehr ähnlich, zeigt aber gar keine Umwandlungstendenz. — Die Verschiedenheit der Dilaurinmodifikation bleibt in den Derivaten erhalten. Aus der Form vom F.  $57^\circ$  erhält man durch Einw. von Laurinsäurechlorid in der Kälte ein krystallisiertes Trilaurin, das nach F. und sonstigen Eigenschaften mit dem Naturprod. aus Lorbeerfett und dem aus Laurinsäure und Glycerin synthetisierten Trilaurin identisch ist. Dagegen ergab die fl. Form ein fl. Trilaurin, das erst nach langem Lagern weiche Krystalle lieferte, die bei Handwärme zerfließen u. leichter l. sind als die höher schm. Modifikation. Sonderbarerweise beobachtete man, daß die krystallisierten Verbb. annähernd das einfache Mol.-Gew., die fl. hingegen nur die Hälfte des berechneten Wertes aufweisen. Diese Erscheinung ist ohne Analogie u. vorläufig nicht erklärlich.  $\alpha, \alpha'$ -Dibenzoin, ebenfalls in Form einer unterkühlten Schmelze erhalten, zeigte sogar ein etwas höheres Mol.-Gew., als für die monomere Verb. berechnet.

$\alpha, \alpha'$ -Dilaurin, aus Glycerin- $\alpha, \alpha'$ -dichlorhydrin und K-Laurinat:



aus Glycerinschwefelsäure und Laurinsäure:



Erstere Rk. führt bei  $140$ — $150^\circ$  in der Hauptsache zu *festem Dilaurin*; weiße, gut ausgebildete lange Nadeln aus 3 Ä. + 1 Ä.; F.  $57^\circ$ ; beim Lagern sinkt der F. Arbeitet man nach der zweiten Rk. oder nach der ersten bei  $160$ — $170^\circ$ , so entsteht

vorwiegend flüssiges Dilaurin; leichtflüssiges, hellgelbes, neutral reagierendes Öl, das nach längerem Stehen krystallisiert; glänzende, zentimeterlange Nadeln aus A.-Ä.; F. 40°; steigt beim Lagern auf 45°; beim Umkrystallisieren u. Impfen mit Spuren der 57°-Verb. steigt der F. langsam. —  $\beta$ -Aceto- $\alpha, \alpha'$ -dilaurin,  $C_{20}H_{34}O_6$ , aus dem festen Prod. durch Erhitzen mit Acetanhydrid; Nadeln aus Ä.-A.; F. 34° (nach einem Jahr 32°). — Trilaurin,  $C_3H_5(O \cdot CO \cdot C_{11}H_{23})_3$ ; aus festem, bezw. fl. Dilaurin u. Laurinsäurechlorid beim Erwärmen. Aus festem Prod.: blendendweiße Krystalle aus Ä. beim Verdunsten; F. 45°; Mol.-Gew. 566,4 (ber. 638,6). Enthält wahrscheinlich eine Beimengung von anomalem Trilaurin. — Fl.  $\alpha, \alpha'$ -Dilaurin gibt mit Laurinsäurechlorid eine anomale, tiefachsn. Form von Trilaurin; hellgelbes, neutral reagierendes Öl; erstarrt in Eiswasser, schm. aber wieder bei Zimmertemp.; scheidet sich aus Lösungsmitteln, in denen es viel leichter l. ist als die n. Modifikation, in fl. Form ab; Mol.-Gew. 305,9 (ber. 638). Zeigt also wie das fl. Dilaurin, aus dem es gewonnen wurde, scheinbar halbes Mol.-Gew.

Laurinsäureäthylester,  $C_{14}H_{28}O_2$ , durch Einw. von HCl auf die absol. alkoh. Lsg. der S.; hellgelbes, neutrales Öl; erstarrt bei  $-10^\circ$ . — Fl.  $\alpha, \alpha'$ -Dibenzoin,  $CH_2(O \cdot CO \cdot C_6H_5)CH(OH)CH_2(O \cdot CO \cdot C_6H_5)$ , aus Dibenzoin und Glycerin in  $H_2SO_4$  bei 80°; honiggelbes, zähes Öl; bei tiefer Temp. glasig. [Dibenzoin aus Glycerin u. Benzoylchlorid (vermutlich auch die  $\alpha, \alpha'$ -Verb.) bildet bei 70° schm. Krystalle.] Die Substanz löst sich in den gebräuchlichen Fettlösungsmitteln, besonders leicht in Essigsäureanhydrid, krystallisiert aber nicht, Lsg. neutral. —  $\alpha, \beta$ -Dibenzoin,  $CH_2(OH)CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5)CH_2(OCO \cdot C_6H_5)$ ; auch diese Verb. kann in einer dauernd fl. Form bestehen; man erhält sie aus wasserfreiem K-Benzoat und  $\alpha, \beta$ -Dibromhydrin durch 2-stdg. Erhitzen auf 150—170°; bei Verwendung von benzoesaurem Ag (bei 120—130°) ergeben sich geringere Ausbeuten, aber reinere Prodd.; gelbes, zähflüssiges, nicht krystallisierbares Öl; Lsg. neutral. Zeigt im Gegensatz zum Dilaurin einfaches Mol.-Gew. — Zum Schluß beschäftigt sich Vf. mit der Arbeit von VAN ELDIK-THIEME (Journ. f. pr. Ch. [2] 85. 284; C. 1912. I. 1615). Jener Autor kann die Angabe des Vfs., daß aus  $\alpha, \alpha'$ -Dichlorhydrin und Kaliumlaurinat  $\alpha, \alpha'$ -Dilaurin entsteht, nicht bestätigen; vielmehr soll hauptsächlich  $\alpha, \beta$ -Dilaurin sich bilden. Dieser Irrtum ist folgendermaßen zustande gekommen: Aus Glycerinschwefelsäure und Laurinsäure erhielt natürlich auch er das fl.  $\alpha, \alpha'$ -Dilaurin, aus  $\alpha, \alpha'$ -Dichlorhydrin die n., bei 57° schm. Modifikation dieser Verb. Er hielt nun die fl. Substanz ohne weiteres für die n. Form von  $\alpha, \alpha'$ -Dilaurin und schloß, daß folglich das feste Dilaurin aus  $\alpha, \alpha'$ -Dichlorhydrin  $\alpha, \beta$ -Dilaurin sein müsse. — Entgegen ELDIK-THIEME betont Vf., daß durch die Arbeiten von KRAFFT u. von GUTH die erste Methode zur Darst. gemischter Glyceride von bestimmter Konstitution geschaffen wurde, deren Wert durch kleine, ihr anhaftende Mängel nicht beeinträchtigt wird. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3691—3701. 28/12. [9/12.] 1912.)

JOST.

Domenico Ganassini, *Nochmals über die Zersetzung der Milchsäure unter Einwirkung des Sonnenlichtes*. Vf. hält gegenüber NEUBERG (vgl. Biochem. Ztschr. 39. 158; C. 1912. I. 1617) seine Behauptung aufrecht, daß sich Milchsäure in konz. wss. Lsg. bei längerer Bestrahlung unter dem Einfluß von atmosphärischem O zers. in Acetaldehyd, Brenztraubensäure u.  $CO_2$  (vgl. Boll. Chim. Farm. 48. 785; C. 1910. I. 729). Die widersprechenden Befunde NEUBERGS erklärt er so, daß dieser in sterilisierten, hermetisch verschlossenen Quarzgefäßen gearbeitet hat, wodurch atmosphärischer O ausgeschlossen wurde. (Giorn. Farm. Chim. 61. 540—47. Dez. [Okt.] 1912. Pavia. Physiolog. Inst. d. Univ.)

GRIMME.

Robert Behrend und Gerhard ten Doornkaat Koolman, *Über eine neue Darstellung der Muconsäure*. Die Vff. haben für die bisher nur ziemlich umständ-



II. 1432.) Die Monosen lassen sich in bezug auf ihre Lichtbeständigkeit in vier Gruppen teilen. Die *Ketos*en werden bereits durch das beginnende Ultraviolett ( $\lambda > 0,30 \mu$ ), die *Aldosen* in merklichem Umfange erst durch den Anfang des mittleren Ultravioletts ( $0,30 \mu$  bis  $0,25 \mu$ ) angegriffen. Die *rein alkoh. Zucker mit linearer Kette* werden erst durch die zweite Hälfte des mittleren Ultravioletts ( $0,25$  bis  $0,20 \mu$ ), die *rein alkoh. Zucker mit geschlossener Kette* erst durch das äußerste Ultraviolett ( $\lambda < 0,20 \mu$ ) zers. Die durch die langsamsten der wirksamen Lichtstrahlen bewirkte beginnende gasförmige Zers. ist durch einfache, den funktionellen Gruppen entsprechende Verhältnisse charakterisiert. Diese Gruppen werden zuerst angegriffen. So liefern die *Ketos*en CO, die *Aldosen* 2 Vol. CO und 1 Vol. H, die *alkohol. Zucker* gleiche Vol. von CO und H. In diesem ersten Stadium sind die Fl. neutral und reduzieren in der Kälte FEHLINGSche Lsg. nicht. Bei der Einw. der schneller schwingenden Strahlen nimmt die Zers. zu; in der Fl. tritt saure Rk. und im Gasgemisch CO<sub>2</sub> auf. Gleichzeitig nimmt die H-Menge im Gasgemisch zu, die Fl. beginnt in der Kälte FEHLINGSche Lsg. zu reduzieren, u. schließlich entw. sich auch Methan. (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 1153—54. [2/12.\* 1912].)

DÜSTERBEHN.

Emil Fischer und Karl Zach, *Verwandlung der d-Glucose in eine Methylpentose*. Vff. haben das *Triacetylmethylglucosidbromhydrin* (I.) (vgl. E. FISCHER u. E. F. ARMSTRONG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 837; C. 1902. I. 758) der Reduktion mit Essigsäure und Zinkstaub unterworfen. Dabei wird das Br leicht gegen H ausgetauscht, und es entsteht zunächst ein Triacetylderivat und durch dessen Verseifung ein Glucosid (VI.), das durch Hydrolyse in eine *Methylpentose* (II.) übergeht. Diese liefert durch Erwärmen mit HCl Methylfurfurol. Dies ist ein Beweis, daß die Reduktion der Glucose an einem endständigen C-Atom stattgefunden hat u. daß auch in dem als Ausgangsmaterial dienenden Triacetylmethylglucosidbromhydrin das Br am Ende der Kohlenstoffkette steht. Da somit diese Rkk. nicht an einem asymmetrischen C-Atom stattgefunden haben und ebenso auch eine WALDENSche Umkehrung ausgeschlossen ist, muß die neue Methylpentose u. ebenso auch die als Zwischenprodd. dienenden Acetyl- und Bromkörper die gleiche Konfiguration wie d-Glucose haben. Da Vff. ferner ermittelt haben, daß die neue Methylpentose der optische Antipode der Isorhamnose (vgl. E. FISCHER und H. HERBORN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 29. 1961) ist, muß sie identisch sein mit der Isorhodoose, die von VOTOČEK als Antipode der Isorhamnose erkannt wurde (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 819. 3287; C. 1911. I. 1410; 1912. I. 23). Vff. schlagen deshalb vor, den Namen Isorhodoose fallen zu lassen und den Körper, weil er sich von der d-Glucose ableitet, als *d-Isorhamnose* (II.) zu bezeichnen, während die alte aus Rhamnose dargestellte Isorhamnose den Zusatz „I“ erhalten soll. Die von VOTOČEK gemachten Nomenklaturvorschläge in der Rhamnosegruppe lehnen Vff. ab. Durch diese Tatsachen ist nunmehr auch die Konfiguration der *Rhamnose* (III.) (jetzt *l-Rhamnose* = *Isodulcit*) eindeutig festgelegt, während die bisherige Formel (vgl. E. FISCHER und R. S. MORELL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 382) die Anordnung der Gruppen an dem mit dem Methyl verbundenen asymmetrischen C-Atom unbestimmt ließ. Damit ist jetzt die Gruppe der Rhamnosin der Synthese vollständig erschlossen, denn es unterliegt keinem Zweifel, daß sich die d-Isorhamnose wird in die entsprechende d-Rhamnose umwandeln lassen, und daß auch in der l-Reihe alle diese Rkk. Gültigkeit haben werden. Von Emulsin wird das  $\beta$ -Methyl-d-isorhamnosid (IV.) ebenso wie das entsprechende Methylglucosid leicht gespalten, die endständige Alkoholgruppe übt also bei der Spaltung keinen Einfluß aus, dagegen ist die Wrkg. des Enzyms auf die endständige —O·CH<sub>3</sub>-Gruppe merkwürdigerweise abhängig von der Anwesenheit des sechsten C-Atoms, da die gleiche Rk. bei dem nächst niederen Homologen, dem  $\alpha$ - (V.) und  $\beta$ -Methylxylosid (VI.) nicht



(vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 823; C. 1911. I. 1410) sind durch die folgenden zu ergänzen. F. nach vorherigem Sintern unscharf gegen 139—140° (korr.) zu einem dicken Sirup; ll. in W. und A., zwl. in sd. Aceton und Essigester. Er schmeckt süß und reduziert sehr stark FEHLINGSche Lsg. Er zeigt starke Mutarotation. Anfangswert:  $[\alpha]_D^{20} = +73,33^\circ$ , Endwert:  $[\alpha]_D^{20} = +29,69^\circ$  (0,1080 g Substanz gel. zu 1,3067 g Lsg.). — *l*-Isorhamnose wurde nicht krystallisiert erhalten, dreht stark nach links, ca.  $-30^\circ$ .

*d*-Rhamnosephenylosazon,  $C_{18}H_{21}O_5N_4$ , ist identisch mit dem Phenylosazon der Isorhodeose von VOTOČEK (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 823; C. 1911. I. 1410) und der optischen Antipode des bekannten Phenylrhamnosazons. Gelbe Nadeln aus verd. A., ist dem bekannten Phenylrhamnosazon (aus Rhamnose = Isodulcit) äußerlich sehr ähnlich und zeigt auch denselben F. nämlich unscharf ca. 185° (korr.) unter schwacher Zers. zu einer dunkelroten Fl.  $[\alpha]_D^{20} = -94,26^\circ$  (0,0305 g Substanz in Pyridin zu 1,2872 g Lsg.),  $[\alpha]_D^{20} = -95,20^\circ$  (0,0201 g Substanz in Pyridin zu 0,9900 g Lsg.). — *l*-Rhamnosephenylosazon,  $[\alpha]_D^{20} = +92,70^\circ$  (0,0307 g Substanz in Pyridin zu 1,3100 g Lsg.) u.  $[\alpha]_D^{20} = +93,92^\circ$  (0,0204 g Substanz in Pyridin zu 1,0018 g Lsg.). — Beide Osazone zusammen in Pyridin gel. zeigten keine wahrnehmbare Drehung, das aus der Lsg. mit W. gefällte *d,l*-Rhamnosephenylosazon hatte denselben F., bezw. Zersetzungspunkt wie die beiden Komponenten.

*d*-Isorhammonsäure = Isorhodeonsäure von VOTOČEK und KRAUZ (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3287; C. 1912. I. 23). B. Man löst die sirupöse *d*-Isorhamnose in W., versetzt mit Br u. läßt 72 Stdn. bei Lichtzutritt bis zur völligen Lsg. des Br stehen. Man führt die sirupöse S. durch mehrmaliges Eindampfen ihrer absol. alkoh. Lsg. in das leicht krystallisierende Lacton über. — *d*-Isorhammonsäurelacton,  $C_8H_{10}O_5$ . Krystalle aus h. Aceton, F. nicht ganz scharf ca. 150 bis 151° (151—152° korr.) nach vorherigem Sintern, ll. in W. und geht in dieser Lsg. ziemlich rasch teilweise in die Säure über. Ist der optische Antipode der früher unter dem Namen Isorhammonsäurelacton (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 29. 1961) beschriebenen *l*-Verb. Zeigt Mutarotation. Anfangswert (nach 4 Min.):  $[\alpha]_D^{20} = +66,88^\circ$  (0,1007 g Substanz in W. zu 1,3136 g Lsg.); Endwert:  $[\alpha]_D^{20} = +5,35^\circ$  (in derselben Lsg.). — Ebenso zeigt auch das Phenylhydrazid der *d*-Isorhammonsäure den gleichen F. wie sein optischer Antipode.

*Methylfurfurol*. B. durch Dest. von  $\beta$ -Methyl-*d*-isorhamnosid mit der 20-fachen Menge 12%ig. HCl. Das Prod. der Rk. zeigt den charakteristischen Geruch und gibt mit Anilinacetat auf Filtrierpapier erst gelbe, später tief orangerote Färbung. Die alkoh. Lsg. gibt, auf konz.  $H_2SO_4$  geschichtet, stark dunkelgrüne Färbung. Bei der Oxydation nach HILL, JENNINGS (vergl. Proceedings of the American Academy 1892. 193; C. 93. I. 822) mit  $Ag_2O$  erhält man Methylbrenzschleimsäure (charakteristische Plättchen aus h. W., F. 108—110°, korr.). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3761—73. 28/12. [6/12.] 1912. Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) CZENSNY.

Henri Bierry, Victor Henri und Albert Ranc, *Inversion der Saccharose durch die ultravioletten Strahlen*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1629; C. 1911. II. 197.) Vff. haben die unter der Einw. der ultravioletten Strahlen stattfindende Inversion der Saccharoselsg. dadurch nachgewiesen, daß sie den entstandenen Invertzucker nach JUNGFLIEß und LEFRANC (B. der Kalkverb. der Lävulose) und nach TANRET (B. der Hydrazone der Glucose u. Lävulose) charakterisierten. Die Bestrahlung der Saccharoselsgg. wurde teils im Vakuum bei 40°, teils unter Luftzutritt bei 25° mit und ohne Zusatz von  $CaCO_3$  ausgeführt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 1151—53. [2/12.\* 1912].) DÜSTERBEHN.

**Tassart**, *Über ein neues Nitroderivat der Cellulose*. Behandelt man Baumwolle nacheinander mit  $H_2SO_4$  und  $HNO_3$  unter Vermeidung einer Temperaturerhöhung, so erhält man ein Nitroderivat, welches im Nitrometer 13,5% N liefert u. vorläufig mit  $\alpha$ -Nitrocellulose bezeichnet wird. Weißes Pulver, unl. in W., l. in A., Holzgeist, Aceton etc., ist sehr unbeständig und explodiert auf Schlag. Bringt man einige g dieser Substanz in einer Schale auf das Wasserbad, so erweicht sie zu einer pastenförmigen M., entw. in zunehmendem Maße nitrose Dämpfe und entzündet sich nach einigen Minuten von selbst. Erfolgt das Erhitzen vorsichtig in ganz dünner Schicht, so läßt sich die Entzündung vermeiden; der Rückstand enthält nach dem Aufhören der Gasentw. noch 6% N und reduziert FEHLINGSsche Lsg., was die  $\alpha$ -Nitrocellulose nur in unbedeutendem Maße tut. Erhitzt man die reichlich mit Amylalkohol getränkte  $\alpha$ -Nitrocellulose auf dem Wasserbade, so verflüssigt sich die M. zunächst ohne Entw. nitroser Dämpfe; nach dem Verdunsten des Amylalkohols tritt indessen wie oben Selbstentzündung ein. Mischt man die  $\alpha$ -Nitrocellulose mit Diphenylamin und erhitzt das Gemisch auf dem Wasserbade, so tritt Schwärzung und Verkohlung ein ohne Entw. nitroser Dämpfe u. ohne Selbstentzündung. Das Diphenylamin kann mit dem gleichen Resultat durch Glucose, Diaminophenolchlorhydrat,  $\alpha$ -Naphthylamin, Tetramethyldiaminobenzophenon etc. ersetzt werden. Ein Gemisch von  $\alpha$ -Nitrocellulose mit p-Phenylendiamin zeigt dagegen eine verstärkte Neigung zum Verpuffen.

Gegenüber W. ist die  $\alpha$ -Nitrocellulose bei Wasserbadtemperatur beständig, ebenso gegenüber verd. Natronlauge bei gewöhnlicher Temp. Alkoh. Natronlauge verändert die  $\alpha$ -Nitrocellulose dagegen tiefgehend und macht sie wasserlöslich. — Glucose u. Stärke verhalten sich bei der gleichen Nitrierung wie die Baumwolle. — Jodstärkepapier wird bei 56°, nach 45 Minuten langer Einw. auch schon bei 30°, von der  $\alpha$ -Nitrocellulose gebläut. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 11. 1009 bis 1011. 5/12. 1912.)  
DÜSTERBEHN.

**Th. Chadelon**, *Existiert ein Hydrat der Nitrocellulose?* Es wurde die Löslichkeit von trockener Nitrocellulose in einem Gemisch von A. und  $\ddot{A}$ . bestimmt u. verglichen mit der von Nitrocellulose, die zunächst getrocknet und sodann wieder mit W. in Berührung gebracht und abgesaugt worden war. Ferner wurde die Fluidität von Kollodium bestimmt, welches durch Lösen von feuchter Nitrocellulose in  $\ddot{A}$ -A. bereitet worden war, und verglichen mit der von Kollodium, welches dargestellt war aus trockener Nitrocellulose durch Auflösen in dem gleichen  $\ddot{A}$ -A.-Gemisch unter Zusatz einer entsprechenden Menge W. Endlich wurde untersucht, ob die Viscosität des durch Auflösen von Nitrocellulose in  $\ddot{A}$ -A.-W. bereiteten Kollodiums sich ändert, wenn man die dem  $\ddot{A}$ -A.-Gemisch zugesetzte Wassermenge variiert. — Die Verss. führen zu folgenden Schlüssen: 1. Die größere Löslichkeit der feuchten Nitrocellulose beruht nicht auf der B. eines Hydrats, sondern darauf, daß sie vermöge des W., welches sie enthält, das  $\ddot{A}$ -A.-Gemisch verd. — 2. Ob der Wasserzusatz durch Anwendung von feuchter Nitrocellulose geschieht oder dadurch, daß man das Lösungsmittel mit W. verd., ist gleichgültig. — 3. Ein etwas W. enthaltendes  $\ddot{A}$ -A.-Gemisch hat gegenüber Nitrocellulose eine größere Lösungsfähigkeit als die wasserfreie Mischung. (Bull. Soc. Chim. Belgique 26. 495—502. Nov. 1912. Lüttich.)  
HENLE.

**K. Gebhard**, *Das Benzolproblem*. Vf. wendet sich gegen die von v. LIEBIG (Journ. f. prakt. Ch. [2] 86. 175; C. 1912. II. 708) erhobenen Einwände gegen die von ihm (Journ. f. prakt. Ch. [2] 84. 561; C. 1912. I. 1293) vorgeschlagene Benzolformel. Die Ausführungen lassen sich im Ref. nicht wiedergeben. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 86. 540—45. 22/11. [August] 1912. Soden i. T.)  
POSNER.

J. J. Blanksma, *Nitroderivate des 2,6-Dibromtoluols*. Durch Diazotieren von 2-Brom-6-aminotoluol und Behandlung mit CuBr nach SANDMEYER erhält man 2,6-Dibromtoluol,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2$ , farblose Krystalle, F. 2°. Die Nitrierung dieses Körpers mit  $\text{HNO}_3$  von der D. 1,45 ergibt 2,6-Dibrom-3-nitrotoluol,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2 \cdot \text{NO}_2$ , hellgelbe Krystalle aus A. vom F. 51°, die durch weitere Nitrierung in 2,6-Dibrom-3,5-dinitrotoluol,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{HBr}_2(\text{NO}_2)_2$ , F. 161°, übergeführt werden. — Durch Nitrierung von 2-Brom-6-acetaminotoluol (F. 163°) mittels  $\text{HNO}_3$  von der D. 1,45 erhält man 2-Brom-5-nitro-6-acetaminotoluol,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_2\text{Br}(\text{NO}_2) \cdot \text{CH}_3$ , gelbe Krystalle aus A., F. 199°, wl. in k. Bzl., ll. in h. Bzl.; eine Verb., die durch Erwärmen mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf 110° übergeführt wird in 2-Brom-5-nitro-6-aminotoluol,  $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_2\text{Br}(\text{NO}_2) \cdot \text{CH}_3$ , orangegelbe Krystalle aus A., F. 144°, wl. in k. A., ll. in sd. A. Durch Diazotierung dieses Körpers und Behandlung mit CuBr erhält man das obengenannte 2,6-Dibrom-3-nitrotoluol vom F. 51°; durch Behandlung der Diazoniumlsg. mit sd. A. erhält man 2-Brom-5-nitrotoluol,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{Br} \cdot \text{NO}_2$ , farblose Krystalle aus A. vom F. 78°. Die Oxydation letztgenannten Körpers mit  $\text{KMnO}_4$  ergibt 2-Brom-5-nitrobenzoesäure, F. 181°.

Durch 2-stdg. Erhitzen von 2,6-Dibrom-3,5-dinitrotoluol mit alkoh.  $\text{NH}_3$  auf dem Wasserbad erhält man 2-Brom-3,5-dinitro-6-aminotoluol,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{HBr}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_2)$ , gelbe Krystalle, F. 200°. — Acetylderivat,  $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}$ , farblose Krystalle, F. oberhalb 300°, wl. in k. A., zll. in sd. A. — 3-stdg. Erhitzen des 2,6-Dibrom-3,5-dinitrotoluols mit alkoh.  $\text{NH}_3$  auf 150° ergibt 2,6-Diamino-3,5-dinitrotoluol,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}(\text{NH}_2)_2(\text{NO}_2)_2$ , hellbraune Krystalle, F. 298°, swl. in A. — Diacetylderivat,  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_4$ , farblose, oberhalb 300° verkohlende Krystalle, swl. in A., Ä. — Durch Erhitzen von 2,6-Dibrom-3,5-dinitrotoluol mit Methylamin in alkoh. Lsg. auf 150° erhält man 2,6-Dimethylamino-3,5-dinitrotoluol,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}(\text{NO}_2)_2(\text{NH} \cdot \text{CH}_3)_2$ , orangefarbene Krystalle, F. 216°, wl. in k. A., ll. in sd. A.

Löst man 2-Brom-4-acetaminotoluol in  $\text{HNO}_3$  von der D. 1,45, so bildet sich 2-Brom-4-acetamino-5-nitrotoluol,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_2\text{Br}(\text{NO}_2) \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ , hellgelbe Nadeln aus A., F. 120°. Die Verseifung dieses Körpers mittels konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ergibt 2-Brom-4-amino-5-nitrotoluol,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_2\text{Br}(\text{NO}_2) \cdot \text{NH}_2$ , orangefarbene Nadeln aus A., F. 165°. Diazotiert man letztgenannte Verb. und behandelt mit A., so erhält man das oben beschriebene 2-Brom-5-nitrotoluol vom F. 78°; behandelt man die Diazoniumlsg. mit HBr und CuBr, so resultiert 2,4-Dibrom-5-nitrotoluol,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2 \cdot \text{NO}_2$ , farblose Nadeln aus A., F. 85°. — Durch Nitrierung des 2,4-Dibrom-5-nitrotoluols mittels  $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$  erhält man 2,4-Dibrom-3,5-dinitrotoluol, F. 130°; eine Verb., die beim Erhitzen mit alkoh.  $\text{NH}_3$  auf 150° übergeht in 2,4-Diamino-3,5-dinitrotoluol, F. 255°. (Chemisch Weekblad 9. 968—72. 7/12. 1912. Amsterdam.) HENLE.

W. Borsche und J. Wollemann, *Über  $\omega, \omega'$ -diarylierte Fettkohlenwasserstoffe*. Nach dem von den Vff. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3185; C. 1912. I. 132) für die Darst. des 1,10-Diphenyldecans angegebenen Verf. werden aus Adipinsäurechlorid über das 1,6-Diphenylhexan-1,6-dion, sein Dioxim u. das entsprechende Diamin, das 1,6-Diphenyl- $\Delta^{1,5}$ -hexadien, u. aus Korksäurechlorid über das 1,8-Diphenyloctan-1,8-dion, sein Dioxim, das entsprechende Diamin u. das 1,8-Diphenyl- $\Delta^{1,7}$ -octadien das 1,8-Diphenyloctan, gewonnen. Von einer Reduktion des Diphenylhexadiens zum Diphenylhexan wird abgesehen, da diese Verb. kürzlich von v. BRAUN u. DEUTSCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2171; C. 1912. II. 818) beschrieben worden ist. Für die Darst. des Diphenylpentans, -heptans u. -nonans geht man von den gesättigten  $\omega, \omega'$ -diphenylierten Monoketonen mit entsprechender Kettenlänge, 1,5-Diphenylpentanon etc., aus, die sich nach dem von BORSCHKE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 46; C. 1912. I. 811) angegebenen Verf. gewinnen lassen. Wenn man die ihnen

entsprechenden sekundären Alkohole mit frisch geschmolzenem  $\text{ZnCl}_2$  destilliert und das Destillat mit  $\text{H}_2 + \text{Pd}$  schüttelt, so entstehen leicht die obigen KW-stoffe.

*Adipinsäurechlorid*,  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2\text{Cl}_2$  (vgl. ÉTAIX, Ann. Chim. et Phys. [7] 9. 356; C. 96. II. 1090). Aus Adipinsäure u.  $\text{PCl}_3$ . Kp.<sub>15</sub> 126°. — *1,6-Diphenylhexan-1,6-dion*,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot [\text{CH}_2]_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  (ÉTAIX). Aus dem Chlorid, Bzl. u.  $\text{AlCl}_3$  neben  $\delta$ -Benzoylvaleriansäure. Gelbliche Blättchen aus verd. A., F. 107°. —  $\delta$ -Benzoylvaleriansäure,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . Nadeln, F. 70–72°. — *1,6-Diphenyl-1,6-dioximinohexan*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2$ . Aus dem Diketon in A. mittels salzsauren Hydroxylamin und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Nadeln aus Eg., F. 222–223°; wl. in A. — *1,6-Diphenyl-1,6-diaminohexan*,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot [\text{CH}_2]_4 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . Aus dem Dioxim mittels  $\text{Na} + \text{sd. A. Öl}$ , Kp.<sub>16</sub> 250–254°; erstarrt an der Luft unter  $\text{CO}_2$ -Absorption zu einer weißen Krystallmasse. — *1,6-Diphenyl-1,6-dicarbaminohexan*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{N}_4$ . Nadeln aus verd. A., F. 121°. — *1,6-Diphenyl-1,6-dibenzoylaminohexan*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_2$ . Nadeln aus Eg., F. 235°; wl. in A., leichter l. in Chlf. und Eg. — *1,6-Diphenyl- $\Delta^{1,5}$ -hexadien*,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  (RUPE, BÜRGIN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 174; C. 1910. I. 738). Aus dem Phosphat des Diamins bei der Dest. unter vermindertem Druck.

*Suberylchlorid*. Aus Korksäure u.  $\text{PCl}_3$ . Kp.<sub>12</sub> 147°. Gibt mit Bzl. u.  $\text{AlCl}_3$  *1,8-Diphenyloctan-1,8-dion*,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot [\text{CH}_2]_6 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  (Blättchen aus A., F. 85°), u. *Benzoylheptylsäure*,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot [\text{CH}_2]_6 \cdot \text{CO}_2\text{H}$  (F. 78°). — *1,8-Diphenyl- $\Delta^{1,7}$ -octadien*,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot [\text{CH}_2]_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . Man führt das Diketon über das Dioxim in das Amin über und destilliert letzteres nach der Neutralisation mit Phosphorsäure. Blättchen aus A., F. 61–62°. — *1,8-Diphenyl-1,2,7,8-tetrabromoctan*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{Br}_4$ . Aus dem KW-stoff u. Br in  $\text{CS}_2$ . Blättchen aus Essigester, unl. in Ä., wl. in A., leichter l. in Essigester. — *1,8-Diphenyloctan*,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot [\text{CH}_2]_8 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  (v. BRAUN, DEUTSCH). Aus dem Diphenyloctadien und H in Ggw. von kolloidalem Pd. Kp.<sub>12</sub> 215°; ist in Acetonlsg. permanganatbeständig. — *1,10-Bis-2,4-dinitrophenyl-decan*,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2 \cdot [\text{CH}_2]_{10} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$ . Aus dem Diphenyldecan mittels  $\text{HNO}_3$  (D. 1,52) u. konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Gelblichweiße Nadeln aus absol. A., F. 63°, ll. in Chlf., wl. in Ä. und Eg., swl. in Lg.

Das symm. *Dibenzylaceton* wird nach BORSCHÉ aus Dibenzalaceton dargestellt. Das früher beschriebene Nebenprodukt  $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{O}_2$  vom F. 126° konnte nicht wieder erhalten werden, dagegen lassen sich zwei andere Nebenprodd. isolieren, nämlich das *1,5,6,10-Tetraphenyl- $\Delta^{1,5}$ -decan-3,8-dion* von HARRIES u. GOLLNITZ (LIEBIGS Ann. 330. 235; C. 1904. I. 944) u. eine Verb.  $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{O}_2$ , in der das *1,5,6,10-Tetraphenyl- $\Delta^{1,5}$ -decadien-3,8-dion*,  $[\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)]_2$ , vorliegen dürfte. — Verb.  $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{O}_2$ . Krystallpulver, wl. in w. A. u. Eg., l. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit purpurroter Farbe. Das Dibenzylaceton wird frei von Nebenprodd. bei der Reduktion von Benzalbenzylaceton nach dem PAALSchen Verf. erhalten. — *1,5-Diphenylpentan-3-ol*, symm. *Dibenzylisopropylalkohol*,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . Aus Dibenzylaceton mittels Na in sd. A. Krystalle, F. 47–48°; Kp.<sub>11</sub> 218°; ll. — *1,5-Diphenyl- $\Delta^2$ -penten*,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . Beim Erhitzen des Dibenzylisopropylalkohols mit  $\text{ZnCl}_2$  unter vermindertem Druck. Öl, Kp.<sub>18</sub> 184 bis 185°. — *1,5-Diphenylpentan*,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot [\text{CH}_2]_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  (v. BRAUN, DEUTSCH). Aus *1,5-Diphenyl- $\Delta^2$ -penten* in A. mittels H in Ggw. von kolloidalem Pd. Kp.<sub>10</sub> 187–189°. — *Phenyl- $[\delta$ -phenylbutyl]-keton*, *1,5-Diphenylpentan-1-on*,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot [\text{CH}_2]_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  (BORSCHÉ). Nadeln aus Methylalkohol, F. 47°. — Als Nebenprod. entsteht bei der Darst. dieses Ketons in geringer Menge eine bei 143° schm. Verb. — *1,5-Diphenylpentan-1-ol*,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot [\text{CH}_2]_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . Öl; Kp.<sub>12</sub> 217°. — *1,5-Diphenyl- $\Delta^1$ -penten*,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . Beim Erhitzen des eben beschriebenen Alkohols mit  $\text{ZnCl}_2$  neben bedeutenden Mengen eines Polymeren  $(\text{C}_{17}\text{H}_{18})_x$ . Ziemlich leicht bewegliche Fl., Kp.<sub>11</sub> 186°. Gibt bei der Reduktion nach PAAL das *1,5-Diphenyl-*

pentan. — Verb.  $(C_{17}H_{18})_x$ . Entsteht auch bei der Rektifikation des rohen Diphenyl- $\Delta^1$ -pentens über Na. Kp.<sub>11</sub> 330—350° unter geringer Zers. — *Tetranitrodiphenylpentan*,  $C_6H_3(NO_2)_2 \cdot [CH_2]_5 \cdot C_6H_3(NO_2)_2$ . Gelblichweiße Nadeln aus Eg., F. 126°.

1,7-Diphenyl- $\Delta^1$ -hepten-3-on,  $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot [CH_2]_4 \cdot C_6H_5$ . Aus Methyl- $\delta$ -phenylbutylketon und Benzaldehyd in wss.-alkoh. NaOH. Blättchen aus Methylalkohol, F. 25°; ll.; gibt in alkoh. Lsg. mit  $H_2 + Pd$ -Kolloid das 1,7-Diphenylheptan-3-on. — 1,7-Diphenylheptan-3-ol,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot [CH_2]_4 \cdot C_6H_5$ . Aus dem Diphenylheptanon mittels Na + A. Krystalle aus A., F. 42—43°. — 1,7-Diphenyl- $\Delta^2$  oder  $\Delta^3$ -hepten,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot [CH_2]_4 \cdot C_6H_5$  oder  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot [CH_2]_3 \cdot C_6H_5$ , bezw. Gemisch der beiden Isomeren. Kp.<sub>10</sub> 201—203°. — 1,7-Diphenylheptan,  $C_6H_5 \cdot [CH_2]_7 \cdot C_6H_5$ . Kp.<sub>13</sub> 207—208°. — 1,9-Diphenylnonan-5-ol,  $(C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2) \cdot CH \cdot OH$ . Durch Reduktion des Diphenylnonanons. Zähes Fl., Kp.<sub>11</sub> 250°. — 1,9-Diphenyl- $\Delta^4$ -nonen,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot [CH_2]_4 \cdot C_6H_5$ . Aus dem Diphenylnonanol mittels  $ZnCl_2$ . Öl, Kp.<sub>12</sub> 231—233°. — 1,9-Diphenylnonan,  $C_6H_5 \cdot [CH_2]_9 \cdot C_6H_5$ . Öl, Kp.<sub>13</sub> 235°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3713—25. 28/12. [10/12.] 1912. Göttingen. Allgem. chem. Lab. d. Univ.) SCHMIDT.

A. Mailhe, *Neue vom Phenyloxyanilin und Aminodiphenylenoxyd sich ableitende Azofarbstoffe*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 11. 1014—17. 5/12. 1912. — C. 1912. II. 23. 607.) DÜSTERBEHN.

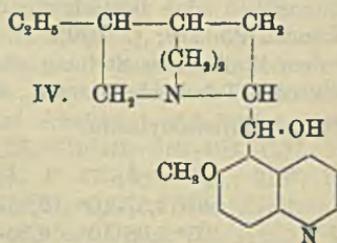
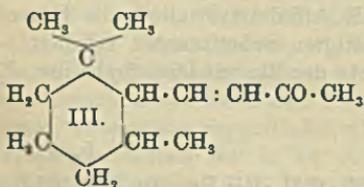
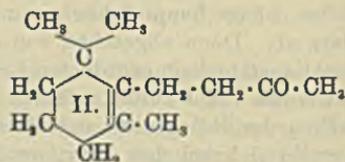
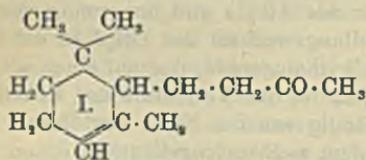
Richard William Dades Preston und Humphrey Owen Jones, *Die Geschwindigkeit der Reaktion der Alkylhalogenide mit einigen tertiären Basen*. Die Geschwindigkeit der Rk. einiger Alkyljodide mit Dimethylanilin oder Triäsoamylamin, gemessen durch die Änderung der Menge des ionisierbaren Halogens nach Unterbrechung der Rk. durch  $HNO_3$  und Entfernung des überschüssigen Alkylhalogenids mittels PAe. oder durch die Änderung der Leitfähigkeit des Reaktionsgemisches, hängt hauptsächlich von der Natur des Alkyls und nur wenig von der Base ab. Denn abgesehen von einem Stellungswechsel des  $CH_3J$  in der nach der Reaktionsfähigkeit geordneten Reihe der Alkylhalogenide, der auf ein anomales Verhalten des  $CH_3J$  zurückzuführen sein dürfte, ist das Verhältnis der Reaktionsfähigkeiten der Halogenide angenähert unabhängig von der Natur der Base. Dasselbe ergibt sich bei den Xylylbromiden und dem *p*-Brombenzylbromid, deren Verhalten zugleich eine Bestätigung der Anschauungen FLÜRSCHHEIMS (Journ. Chem. Soc. London 95. 718; C. 1909. II. 1) über die Affinitätsverteilung im Benzolkern unter dem Einfluß der Stellung eines ungesättigten Substituenten erbringt. — In der folgenden Tabelle bedeutet  $k_D$  die Konstante der Rk. mit Dimethylanilin,  $k_T$  die der Rk. mit Triäsoamylamin.

	$k_D$	$k_T$		$k_D$	$k_T$
$C_6H_5J$ . . .	40° 3,57 · 10 <sup>0</sup>	2,25 · 10 <sup>0</sup>	p- $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2Br$	40° 2,32 · 10 <sup>1</sup>	6,8 · 10 <sup>0</sup>
$C_2H_5J$ . . .	25° 1,08 · 10 <sup>0</sup>	6,56 · 10 <sup>-1</sup>	o- $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2Br$	40° 1,32 · 10 <sup>1</sup>	3,4 · 10 <sup>0</sup>
$CH_3J$ . . .	25° 1,43 · 10 <sup>-1</sup>	7,30 · 10 <sup>-1</sup>	m- $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2Br$	40° 8,62 · 10 <sup>0</sup>	2,7 · 10 <sup>0</sup>
$C_4H_9J$ . . .	40° 3,11 · 10 <sup>-2</sup>	3,24 · 10 <sup>-2</sup>	p- $Br \cdot C_6H_4 \cdot CH_2Br$	40° 6,03 · 10 <sup>0</sup>	1,5 · 10 <sup>0</sup>
n- $C_3H_7J$ . . .	40° 9,85 · 10 <sup>-3</sup>	7,64 · 10 <sup>-3</sup>			

Phenyltrimethylammoniumjodid, Krystalle aus A., F. 218° unter Sublimieren. — Phenyl-dimethylallylammoniumjodid, farblose Körner, aus Aceton durch Ä. gefällt, F. 88—89°. — Phenyl-*m*-xylyldimethylammoniumbromid, Krystalle aus Aceton, F. 70°. (Journ. Chem. Soc. London 101. 1930—45. Okt. 1912. Cambridge. Univ. Chem. Lab.) FRANZ.

**A. Skita**, *Hydrierungen mit Platinmetallen als Katalysator*. VI. (V. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2862; C. 1911. II. 1732.) Nach den vom Vf. bisher beschriebenen Reduktionsverf. (vgl. auch SKITA, Mittlgn. Dtsch. Naturf. u. Ärzte. Karlsruhe 1911. 224) lassen sich unter Verwendung von Pd als Katalysator neben den Äthylendoppelbindungen noch die mehrfachen Bindungen C:N, C:N, N:N und N:O mit H absättigen. — So gibt auch *Azobenzol* in A. mit kolloider Pd-Gummi arabicum-Lsg. u. H bei 1 Atm. Überdruck schon in 5 Min. *Hydrazobenzol*; die weitere Reduktion zu *Anilin* erfolgte viel langsamer und war erst in 4½ Stdn. beendet. Dieser Befund war in Übereinstimmung mit älteren Verss., nach welchen eine wss. Lsg. von *Helianthin*, die mit kleinen Mengen Palladiumchlorür u. Gummi arabicum versetzt war, sich unter lebhafter H-Aufnahme entfärbte. — Es bleibt so die Entscheidung der Frage, ob ein wesentlicher Unterschied in der Absorption olefinischer Bindungen einerseits u. aromatischer, bezw. heterocyclischer Bindungen andererseits besteht (vgl. auch WIELAND, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 487; C. 1912. I. 993).

I. Unter Mitarbeit von **W. A. Meyer** u. **J. v. Bergen**. Die nachfolgend beschriebene *Hydrierung der Jonone* legt klar, daß die Geschwindigkeit der Aufhebung der Äthylenbindungen um so rascher erfolgt, je näher sich diese an der Keto-, bezw. Aldehydgruppe befinden. Alle Jononhydrierungen waren dadurch charakterisiert, daß lediglich die Reduktion der Äthylenbindungen, in keinem Fall aber die der Ketogruppe stattfand.  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Jonon lieferten zwei verschiedene Dihydrojonone I. und II. ohne Riechstoffcharakter; ihre B. weist darauf hin, daß zuerst die extracyclische Äthylenbindung aufgehoben wird. —  $\gamma$ -Ketobutan-(2)-trimethyl-(1,1,3)-tetrahydrobenzol-(3), C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>O (I.), B. aus  $\alpha$ -Jonon (Kp.<sub>14</sub> 128—129,5°) mit Palladiumchlorür-Gummi arabicum-Lsg. in A. + W. mit H unter einem Überdruck von einer Atm. nach 45 Min.; Kp.<sub>14</sub> 121—122°; riecht nun schwach nach Cedernholz. —  $\gamma$ -Ketobutan-(2)-trimethyl-(1,1,3)-tetrahydrobenzol-(2), C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>O (II.), B. ebenso aus  $\beta$ -Jonon (Kp.<sub>13</sub> 130—132°) bei ¼ Atm. Überdruck nach ¼ Stunde;



Kp.<sub>13</sub> 126—129°. — Beide Verb., I. u. II., geben bei weiterer Reduktion dasselbe *Tetrahydrojonon*, C<sub>13</sub>H<sub>24</sub>O; Kp.<sub>13</sub> 126—127°. — *Dihydrocyclocitral* gibt in weinsaurer Lsg. beim Acetylieren das *Dihydrojonon*, C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>O (III.); Kp.<sub>14</sub> 124—125°; riecht stark, an Jonon erinnernd. Die *Riechstoffnatur des Jonons* ist danach eine Funktion seiner  $\alpha, \beta$ -Doppelbindung (vgl. TIEMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 867; C. 98. II. 106). — *Pseudojonon* (Kp.<sub>12</sub> 143—145°) gibt bei der Hydrierung *Tetrahydropseudojonon*, C<sub>13</sub>H<sub>24</sub>O = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C : CH·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CH·(CH<sub>3</sub>)·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CO·CH<sub>3</sub>, Kp.<sub>14</sub> 126—127°. — Auch bei den bisher untersuchten anderen ungesättigten

Aldehyden und Ketonen war mit wenigen Ausnahmen (Mesityloxyd, Phoron, vgl. frühere Arbeiten) diese Reduktion bei der Carbonylgruppe stehen geblieben. Eine Ausnahme bildet auch das *Acrolein*, das neben dem in überwiegender Menge entstehenden *Propionaldehyd* noch *Allylkohol* liefert, der als *Benzoesäureallylester*,  $C_{10}H_{10}O_2$ , Kp. 229—230°, isoliert wurde.

II. Unter Mitarbeit von F. Nord. Während sich ungesättigte Aldehyde und Ketone vorteilhaft nach obiger Methode reduzieren lassen, hat sich für Alkaloide und Fette die Reduktion in saurer Lsg. mit Palladiumchlorür und H (gewöhnlich unter dem Überdruck von 1 Atm.) ohne Schutzkolloid bewährt (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2862; C. 1911. II. 1731); folgende Verbb. wurden auf diese Weise erhalten: *Dihydrochinidin*,  $C_{20}H_{26}O_2N_2 + H_2O$ ; F. 165°;  $[\alpha]_D^{20} = +265,3^\circ$ ; ist identisch mit dem natürlichen Hydrochinin; *Jodmethylat*,  $C_{21}H_{29}O_2N_2J$ , hellgelbe Nadeln, F. 224—225°; Phosphat,  $C_{20}H_{29}O_6N_2P$ , zers. sich bei 212°. — *Dihydrocinchonidin*,  $C_{19}H_{24}ON_2$ , F. 229°;  $[\alpha]_D^{20} = -97,5^\circ$ ; ist identisch mit dem natürlichen Hydrocinchonidin; *Jodmethylat*,  $C_{20}H_{27}ON_2J$ , F. 248°; Phosphat,  $C_{19}H_{27}O_6N_2P$ , F. 113°. — Dem Dihydrochinin und Dihydrochinidin ist die Formel IV. zu erteilen. Also auch nach dieser Methode findet nur die Aufhebung der Äthylenbindung statt, ohne daß weitere Reduktionen stattfinden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3312—18. 23/11. [11/11.] 1912. Karlsruhe i. B. Chem.-techn. Inst. d. Techn. Hochschule.)

BUSCH.

A. Skita und W. A. Meyer, *Über die Herstellung und Anwendung kolloider Platinmetalle. Katalytische Hydrierung ungesättigter Stoffe. VII.* (VI. vgl. vorst. Ref.). Es hat sich gezeigt, daß die Aldehyde und Ketone insofern eine spezifische Wrkg. ausüben, als bei ihrer Ggw. beim Einleiten von H in eine wss.-alkoholische Lsg. von Palladiumchlorür und Gummi arabicum sofort das Metallkolloid entsteht und erhalten bleibt, während bei Substanzen ohne Aldehyd- u. Ketoncharakter in der Regel kein kolloides Metall gebildet wird. Dieses spezifische Verhalten der Aldehyde und Ketone kann man damit erklären, daß sie instände sind, mit dem größten Teil des Metallchlorids Doppelverb. mit bestimmten Eigenschaften zu bilden. H. H. Franck ist die Isolierung einer *Doppelverb. von Isophoron u. Palladiumchlorür*,  $C_9H_{14}O$ ,  $PdCl_2$ , gelungen; gelbe Krystalle, aus wss. A. Wie hier, ist auch in den meisten anderen Fällen die Addition von  $PdCl_2$  nicht vollständig, und der nicht gebundene Teil des  $PdCl_2$  wird schon durch die reduzierende Wrkg. der Aldehyde und Ketone in kolloides Metall umgewandelt. Es entstehen in diesem Falle kolloide Metallkeime, welche instände sind, das Pd aus der Doppelverb. auszuschleiden, und zwar in kolloider Form. Man kann eine kolloide Platinlg. erhalten, wenn man zu der Lsg. von Platinchlorid vor der Einw. des H minimale Mengen einer kolloiden Pt- oder Pd-Lsg. hinzufügt. — Da sich nach obigem Verf. nur Aldehyde und Ketone bei der in Rede stehenden Reduktion in kolloider Pd-Lsg. hydrieren lassen, war es nötig, zur Hydrierung anderer Substanzen die Reduktion in einer schon vorhandenen kolloiden Lsg. auszuführen. In vorliegender Arbeit teilt Vf. einige einfache Methoden zur Darst. solcher Lsgg. mit.

Experimenteller Teil. I. Reduktion in nicht kolloider Lsg. i-Camphen (Kp. 155—156°) gibt in A. mit Palladiumchlorür und Gummi arabicum in W. mit H unter einer Atm. Überdruck *Dihydrocamphen*,  $C_{10}H_{18}$ ; F. 53°; Kp. 161—162°. —  $\beta$ -Phenylvinylacetat gibt in analoger Weise  $\beta$ -Phenyläthylacetat,  $C_{10}H_{12}O_2$ ; Kp.<sub>18</sub> 109—112°.

II. Reduktion in kolloider Lösung. 1. *Herstellung von kolloidem Palladiumhydroxydul*. Dasselbe entsteht beim Erwärmen von Palladiumchlorürlsg. mit Soda auf Siedetemp., wenn man demselben vorher etwas Gummi arabicum zusetzt. Die Lsg. wird so lange der Dialyse unterworfen, bis das Außenwasser durch  $AgNO_3$  und durch Barytwasser keine Trübung mehr zeigt. Dampft man dann die so er-

haltene Hydroxydullsg. vorsichtig im Vakuum zur Trockne, so erhält man braune Palladiumhydroxydullamellen, die in k. W. unl. sind, aber durch Kochen mit W., besonders bei Ggw. einer Spur S. oder Alkali leicht in wss. Lsg. gebracht werden können. Diese Lsgg. sind unmittelbar zur Reduktion geeignet. — *Pinen* lieferte bei der Reduktion mit einer solchen kolloiden Palladiumhydroxydullsg. und H bei 1 Atm. Überdruck *Pinan* (Kp. 164—166°).

2. *Herstellung von kolloidem Platinhydroxydul.* Dieselbe erfolgt aus Kaliumplatinchlorür durch Kochen mit der theoretischen Menge  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH oder mit Soda im Überschuß u. Gummi arabicum. Die dunkelbraune kolloide Platinhydroxydullsg. ist sehr beständig gegen Elektrolyte u. wird durch H zu einer kolloiden Platinlsg. reduziert. Die dialysierte Lsg. von Hydroxydul gibt beim Einengen im Vakuum ein schwarzes Prod., das unl. in W. ist, durch Spuren von Alkali aber leicht peptisiert werden kann. — *Phoron* nimmt bei Behandlung mit solcher Lsg. und H bei 1 Atm. Überdruck die zwei Doppelbindungen entsprechende Menge H auf.

3. *Herstellung der kolloiden Palladiumlsg. durch Einleiten von Wasserstoff in eine heiße Lsg. von Palladiumchlorür und Gummi arabicum.* Piperin gibt mit solcher Lsg. und H bei einer 1 Atm. Überdruck *Tetrahydropiperin*; Kp.<sub>14</sub> 268—269°; riecht unangenehm basisch. — Sollte es erwünscht sein, die Reduktion in neutraler Lsg. auszuführen, so kann vorher die aus dem Palladiumchlorür frei gewordene HCl durch Dialyse aus der kolloiden Lsg. entfernt werden, wobei es ratsam ist, vorher die Lsg. zu neutralisieren. Einzelheiten der Darst. vgl. Original.

4. *Darstellung von reversiblen Palladium- und Platinkolloiden.* Dieselben erhält man, wenn man die nach den verschiedenen Methoden hergestellten Pd- oder Pt-Lsgg. neutralisiert u. nach dem Dialysieren vorsichtig im Vakuum zur Trockne eindampft. Auf diese Art werden schwarze Lamellen erhalten, die als *kolloides Pt* oder *Pd* sll. in W. sind. Diese Substanzen sind auch in saurer Lsg. für Reduktionszwecke verwendbar. Eine solche kolloide Pt- und Pd-Lsg. ist unbeschränkt lange haltbar u. wird weder durch Kochen mit Eg., noch beim Erwärmen unter Druck bis zu 10 Atm. ausgeflockt. — Als Beispielbe beschreibt Vf. die Reduktion von *o-Nitroacetophenon*, Kp.<sub>17</sub> 159—160°, zu *o-Aminoacetophenon*, Kp. 250—252° und die Reduktion von *Nitrobenzol*.

5. *Hydrierung nach der Impfmethode.* Setzt man der Lsg. von Platinchlorid und Gummi arabicum noch die Spur einer kolloiden Pd- oder Pt-Lsg. hinzu, so findet beim Einpressen von H sofort die B. einer kolloiden Pt-Lsg. statt, welche geeignet ist, den H auf den zu reduzierenden Stoff zu übertragen. Durch Impfen mit Platinkeimen gelingt es also leicht, bei Behandlung mit H die gesamte Menge des vorhandenen Pt in den kolloiden Zustand überzuführen und den gleichzeitig anwesenden oder später zuzufügenden ungesättigten Stoff zu hydrieren. — Als Beispiele führt Vf. die Reduktion von *Zimtsäure*, *Chinin* und *Diacetylmorphin* (*Heroin*) an. Das *Dihydroheroin* bildet Nadeln, aus Ä., vom F. 158° und ein salzsaures Salz  $C_{21}H_{25}O_5N, HCl$ ; Nadeln, aus Ä., F. oberhalb 300°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3579—89. 7/12. [25/11.] 1912. Karlsruhe i. B. Chem.-techn. Inst. d. Techn. Hochschule.)

BUSCH.

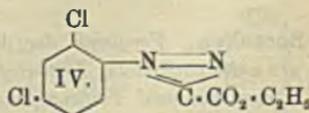
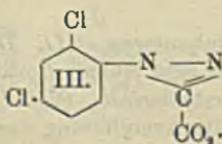
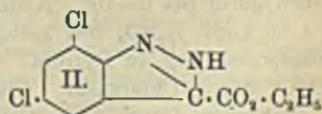
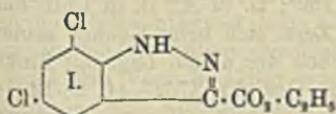
A. Skita und W. A. Meyer, *Über die Hydrierung von Aldehyden und Ketonen, sowie von aromatischen und heterocyclischen Stoffen in kolloiden Lösungen. Katalytische Hydrierungen. VIII.* (VII. vgl. vorstehendes Ref.) Während die meisten Aldehyde und Ketone, sowie aromatische und heterocyclische Substanzen im Gegensatz zu den übrigen Stoffen mit aliphatischen und alicyclischen Doppelverb. nach den in den beiden vorhergehenden Abhandlungen beschriebenen Hydrierungsmethoden nicht reduzierbar sind, zeigen Vf. in vorliegender Arbeit, daß die

Hydrierung auch in diesen Fällen leicht gelingt, wenn man an Stelle der alkoh.-wss. eine essigsäure Lsg. der kolloiden Pt-Metalle anwendet. Am einfachsten verfährt man, wenn man die homogene, essigsäure Lsg. von  $H_2PtCl_6$ , Gummi arabicum und der zu hydrierenden Substanz mit kolloider Pt- oder Pd-Lsg. impft und das ganze Gemisch mit H schüttelt, bis die theoretisch erforderliche Menge des Gases absorbiert ist. — Verss., das Schutzkolloid Gummi arabicum durch ein anderes zu ersetzen, waren bisher vergeblich. — Am Schlusse des experimentellen Teiles geben Vff. eine kurze Beschreibung ihrer *Hydrierungsapp.* und eine Abbildung desselben, die aus dem Original zu ersehen ist.

Experimenteller Teil. Toluol gibt bei der Reduktion mit reversiblen Platinkolloid, Gummi arabicum und H bei 1 Atm. Überdruck in essigsäurer Lsg. *Hexahydrotoluol*. — In analoger Weise wurde aus Benzoesäure *Hexahydrobenzoesäure*, Kp. 229—232°, aus *Naphtalin* unter Aufnahme der theoretischen Menge H das Prod. vom Kp. 187—189° und aus Pyridin *Piperidin* erhalten. — Nach der Impfmethode wurden folgende Hydrierungen ausgeführt: Heptylaldehyd (Önanth-aldehyd), Kp. 155—156°, lieferte *Heptylalkohol* vom Kp. 177°, Dihydroisophoron, Kp. 73—75°, gab *trans-Dihydroisophorol*,  $C_9H_{18}O_2$ , Krystalle, aus A., F. 52°, und Benzol wurde in *Hexahydrobenzol* übergeführt. — Chinolin konnte bis zum *Decahydrochinolin*,  $C_9H_{17}N$ , hydriert werden; Kp. 204°, weiße Nadeln, F. 48°. Unterbricht man hier die Zuführung von H nach der Aufnahme von 4 At. H, so erhält man in ebenso glatter Rk. unter Hydrierung des Pyridinkernes des Chinolins das *Tetrahydrochinolin*,  $C_9H_{11}N, HCl$ : Prismen, aus absol. A., F. 180°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3589—95. 7/12. [25/11.] 1912. Karlsruhe i. B. Chem.-techn. Inst. d. Techn. Hochschule.)

BUSCH.

Carl Bülow und Peter Neber, *Über die Einwirkung von Chlor auf [Anilinazo]-acetessigester. Ein neuer Weg zur Darstellung von Abkömmlingen des Formimidchlorids*. Das von BÜLOW erhaltene Bromierungsprod. des *Anilinazoacetessigesters* hat nach HECKING (Dissert. Tübingen 1910) die Zus.  $C_9H_7ON_2Br_2$ . — Bei der Einw. von Cl auf den Anilinazoacetessigester entstehen je nach den Bedingungen unter Abspaltung des Acetylrestes das *Chlorglyoxylsäureester-p-chlorphenylhydraxon*,  $C_6H_4Cl \cdot NH \cdot N : CCl \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$ , oder das *Chlorglyoxylsäureester-2,4-dichlorphenylhydraxon*,  $C_6H_3Cl_2 \cdot NH \cdot N : CCl \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$ . Die Stellung der Chloratome in den Benzolkernen ist dadurch bewiesen, daß die erstere bei der Reduktion p-Chloranilin und die letztere 2,4-Dichloranilin gibt. Ein weiterer Beweis für die 2,4-Stellung der Chloratome in dem Dichlorphenylhydraxon ist dadurch erbracht, daß diese Verb. durch Kombination von diazotiertem 2,4-Dichloranilin mit Acetessigester und nachfolgende Chlorierung des Kupplungsprod. erhalten wird. Bei der Einw. von Alkali auf die Trichlorverb. in alkoh. Lsg. entsteht unter Abspaltung von 1 Mol. HCl eine Verb.  $C_{10}H_8O_2N_2Cl_3$ , der eine der Formeln I.—IV. zukommen dürfte. Mit  $NH_3$  gibt



die Trichlorverb. bei kurz dauernder Einw. das  $\alpha$ -Aminoglyoxylsäureester-2,4-di-

chlorphenylhydrazon und bei energischer Einw. das  $\alpha$ -Aminoglyoxylsäureamid-2,4-dichlorphenylhydrazon.

Die Vff. geben eine genaue Vorschrift für die Darst. des Anilinazoacetessigesters aus Benzoldiazoniumchlorid und Acetessigester in wss., alkohl. Lsg. in Ggw. von Na-Acetat. Näheres vgl. im Original. —  $\alpha$ -Chlorglyoxylsäureester-2,4-dichlorphenylhydrazon,  $C_{10}H_9O_2N_3Cl_2$ . Beim Einleiten von Cl in die Lsg. des Anilinazoacetessigesters in Eg. oder Chlf. bei 5–10° oder beim Hinzufügen von Sulfurylchlorid zu dem in wenig Eg. aufgeschlämmten Ester. Nadeln aus Eg., F. 98°; sl. in Bzl., Chlf., ll. in Ä., l. in h. Eg. und sd. A., wl. in sd. Lg., unl. in W., l. in konz.  $H_2SO_4$  mit grügelber Farbe. — Verb.  $C_{10}H_8ON_2Cl_2$  (Formeln I.–IV.). Aus dem Trichlorester mittels alkoh. K-Alkoholat. Gelbe Nadeln aus Eg. oder aus Bzl. + Lg., bezw. Chlf. + Lg.; wl. in sd. A. u. Ä., ll. in Chlf. und sd. Bzl., unl. in W., verd. HCl u. schwacher NaOH, l. in konz.  $H_2SO_4$  mit rotbrauner Farbe. —  $\alpha$ -Aminoglyoxylsäureester-2,4-dichlorphenylhydrazon,  $C_{10}H_{11}O_2N_3Cl_2$ . Aus dem Trichlorester mittels konz. ammoniakal. A. Blätter aus Bzl. + Lg., Nadeln aus Eg. + W.; F. 99°; ll. in Ä., Ä., Eg., sl. in Bzl. und Chlf., l. in konz.  $H_2SO_4$  mit schwach gelblicher Farbe. —  $\alpha$ -Aminoglyoxylsäureamid-2,4-dichlorphenylhydrazon,  $C_8H_3Cl_2 \cdot NH \cdot N : C(NH_2) \cdot CO \cdot NH_2$ . Bei 48-stdg. Einw. von absol.-alkoh.  $NH_3$  auf den Trichlorester. Grauweiße Nadeln aus Eg., F. 170°, sl. in Pyridin, l. in Ä., leicher l. in Chlf. und sd. Bzl., kaum l. in Lg.; l. in konz.  $H_2SO_4$  mit schwach gelblicher Farbe. Die salzsaure Lsg. gibt mit  $NaNO_2$  einen weißen Nd. — Bei der Reduktion des Trichloresters mittels Zinkstaub und HCl entsteht das 2,4-Dichloranilin.

2,4-Dichloranilinazoacetessigester,  $C_{12}H_{12}O_3N_3Cl_2$ . Aus diazotiertem, salzsaurem 2,4-Dichloranilin mittels Acetessigester in A. in Ggw. von Na-Acetat. Gelbe Nadeln aus Eg., F. 127°, zl. in sd. Ä., sl. in Bzl., Chlf. u. Pyridin, l. in A. mit bräunlich-gelber Farbe. — 3-Methyl-2',4'-dichloranilinazo-5-hydroxypyrazol,  $C_{10}H_8ON_2Cl_2$ . Aus Dichloranilinazoacetessigester in essigsaurer Lsg. mittels Hydrazin. Gelborange Nadeln aus Eg., F. 207°; mit gelber Farbe zl. in Ä., ll. in Bzl., sl. in Chlf. und Pyridin, wl. in k. verd. NaOH. Wird aus der orangeroten Lsg. in Piperidin durch W. nicht gefällt. — 1-Phenyl-3-methyl-4-[2',4'-dichloranilinazo]-5-hydroxypyrazol,  $C_{16}H_{13}ON_2Cl_2$ . Aus Dichloranilinazoacetessigester mittels Phenylhydrazin in sd. Eg. Ziegelrote Nadeln, F. 195°; wl. in Ä., A., Eg., ll. in Bzl. und Chlf., sl. in Pyridin; l. in konz.  $H_2SO_4$  mit orange-gelber Farbe. Wird aus seiner Lsg. in Piperidin durch W. gefällt. Spaltet sich beim Erwärmen mit konz.  $HNO_3$  auf ca. 40° in 2,4-Dichlorphenyldiazoniumnitrat und 1-Phenyl-3-methyl-4-nitropyrazolon. — Beim Einleiten von Cl in die gekühlte Eg.-Lsg. des Dichloranilinazoacetessigesters entsteht das  $\alpha$ -Chlorglyoxylsäureester-2,4-dichlorphenylhydrazon. —  $\alpha$ -Chlorglyoxylsäureester-4-chlorphenylhydrazon,  $C_{10}H_{10}O_2N_2Cl_2$ . Beim Einleiten von Cl in eine l. alkoh. Lsg. von Anilinazoacetessigester oder aus diesem Ester in Eg. mittels Sulfurylchlorid bei 5–10°. Nadeln aus Eg., F. 150°; zl. in Ä., ll. in Chlf. und sd. Bzl., l. in konz.  $H_2SO_4$  mit gelbgrüner Farbe. Zers. sich beim Kochen seiner mit W. versetzten Lsg. in Pyridin. Gibt beim Kochen der alkoh. Lsg. mit Zinkstaub und HCl das p-Chloranilin. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3732–44. 28/12. [6/12.] 1912. Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.) SCHMIDT.

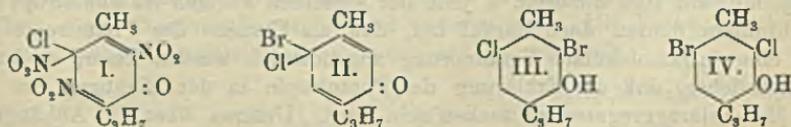
J. Böeseken, Vergleich der Wirkung einiger Katalysatoren. III. Die Acetylierung des o-Nitrophenols, Diphenylamins und Carbazols nebst einigen Beobachtungen über o-Nitroanilin und Tribromphenol und über ihre Acetyl derivative. (Vgl. Rec. trav. chim. Pays-Bas 29. 330; C. 1911. I. 477.) Es wurde die Acetylierung des o-Nitrophenols, Diphenylamins und Carbazols in Abwesenheit u. in Ggw. katalysierender Agenzien untersucht; als Katalysatoren wurden bei der Acetylierung des o-Nitro-

phenols  $\text{HCl}$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ , bei Acetylierung des Diphenylamins rauchende  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ , Acetylchlorid, bei Acetylierung des Carbazols 100%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{FeCl}_3$  verwandt. Die Unters. geschah in der Weise, daß man äquimolekulare Mengen Essigsäureanhydrids u. des zu acetylierenden Körpers mit dem betreffenden Katalysator auf eine bestimmte Temp. erhitzte und das Reaktionsprod. von Zeit zu Zeit — entweder titrimetrisch oder durch Ermittlung seines E. nach Best. der Erstarrungspunktskurve des betreffenden Systemes — auf seinen Gehalt an Acetylverb. und an unverändertem Ausgangsmaterial analysierte. — Die (gemeinsam mit F. Meijer Cluwen untersuchte) Acetylierung des *o*-Nitrophenols wurde durch  $\text{HCl}$  nur wenig beschleunigt;  $\text{AlCl}_3$  wirkte kräftiger katalysierend;  $\text{FeCl}_3$  am kräftigsten. — Die Acetylierung des Diphenylamins (mit J. Bast untersucht) wurde durch rauchende  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$  und Acetylchlorid in nahezu gleicher Weise beschleunigt. — Auch bei der (gemeinsam mit Lichtenbelt studierten) Acetylierung des Carbazols wurde ein Unterschied in der Wrkg. der verwandten Katalysatoren (100%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{FeCl}_3$ ) nicht beobachtet.

*o*-Nitrophenol hat E. 44,5°; *o*-Nitrophenylacetat E. 37,5°. — Diphenylamin hat E. 52,7°; Acetyldiphenylamin E. 99,8°. — Acetylcarbazol, Krystalle aus PAe., hat F. 76°. — *o*-Nitroanilin liefert bei der Acetylierung durch  $\frac{1}{4}$ -stdg. Erhitzen mit Essigsäureanhydrid, wie gemeinsam mit J. Kluwyer angestellte Verss. ergaben, Monoacet-*o*-nitranilid,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ , gelbe Prismen aus PAe. vom F. 93°; bei längerem Erhitzen oder bei Zusatz von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder  $\text{AlCl}_3$  erhält man Diacet-*o*-nitranilid,  $(\text{CH}_3 \cdot \text{CO})_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ , farblose Krystalle aus PAe. vom F. 94°. — Die Acetylierung des 2,4,6-Tribromphenols, deren Studium mit J. Bast in Angriff genommen wurde, wurde nicht näher untersucht, weil sich herausstellte, daß 2,4,6-Tribromphenol (E. 92,5°) und 2,4,6-Tribromphenylacetat (E. 82°) ein bei ca. 64° erstarrendes, aus äquimolekularen Mengen der beiden Komponenten zusammengesetztes Additionsprod. bilden; ein Verhalten, durch welches die Analyse eines Gemisches von Tribromphenol und Tribromphenylacetat wesentlich erschwert wird. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 31. 350—66. 1/12. 1912. Delft. Org.-chem. Lab. d. techn. Hochsch.)

HENLE.

Philip Wilfred Robertson und Henry Vincent Aird Briscoe, *Die Wanderung des p-Halogenatoms in Phenolen*. Die Verschiebung von p-ständigem Halogen beim Nitrieren von Phenolen (Journ. Soc. Chem. London 93. 793; C. 1908. I. 2035) ist wohl auf die B. eines hemichinoiden Zwischenprod. zurückzuführen, in welchem Halogen und  $\text{NO}_2$  am gleichen C stehen; ein Stoff von dieser Konstitution (I.) wurde aus 6-Chlorthymol erhalten, der nun zwar nicht das Zwischenprodukt der Nitrierung, sondern dessen Dinitroderivat ist. Da nun wiederholt angenommen worden ist, daß die Phenole auch beim Halogenieren in der tautomeren hemichinoiden Form reagieren, so müßte man erwarten, daß 6-Chlorthymol beim Bromieren und 6-Bromthymol beim Chlorieren dasselbe Zwischenprodukt (II.) geben, woraus in beiden Fällen Gemische von Chlorbromthymolen (III., IV.) entstehen, was durch den Vers. bestätigt wurde. Entsprechende Beobachtungen wurden bei den Halogen- und Nitroderivaten des 2,2'-Diphenols gemacht.



Experimentelles. 6-Chlorthymol, aus 30 g Thymol in Eg. und Chlor aus 12,6 g  $\text{KMnO}_4$  und überschüssiger, verd.  $\text{HCl}$ , farblose Krystalle aus PAe., F. 58°;

CrO<sub>3</sub> oxydiert zu Thymochinon; liefert beim Nitrieren mit einer 10%ig. Lsg. von HNO<sub>3</sub> in Eg. unterhalb 20° 6-Nitrothymol, Krystalle aus Bzl. + PAe., F. 140°, und ein öliges Prod., das ein Gemisch von 2,6-Dinitrothymol und 2-Chlor-6-nitrothymol ist, denn es liefert bei der Reduktion mit Sn und HCl in A. und darauf folgender Oxydation mit FeCl<sub>3</sub> 2-Chlor-5-oxythymochinon (?), C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>Cl, orange Krystalle aus Bzl. + PAe., F. ca. 118°, 2-Oxythymochinon, gelbe Krystalle, F. 165°, und Dioxythymochinon, C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>, rote Krystalle, F. 224°, wl. — Läßt man aber eine Lsg. von 2 g 6-Chlorthymol in PAe. auf einer Lsg. von 2 g NaNO<sub>2</sub> u. HCl in viel W. oder eine 10%ig. äth. Lsg. von 6-Chlorthymol mit 25%ig. HNO<sub>3</sub> je 1 Woche stehen, so erhält man 2-Chlor-6-nitrothymol, Krystalle aus A., F. 116°. — Bei Einw. von trockenem NO<sub>2</sub> auf 6 g 6-Chlorthymol in 50 ccm Chlf. bei —20° entsteht 6-Chlor-2,5,6-trinitro-1-methyl-4-isopropylcyclohexadien-3-on, C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>Cl (I), gelbe Krystalle aus Chlf. + PAe., F. ca. 105° (stürmische Zers.). — 6-Bromthymol wird im Chlf. bei —20° durch NO<sub>2</sub> in 6-Nitrothymol verwandelt. — Aus 6-Jodthymol wird in Eg. durch HNO<sub>3</sub> Jod abgeschieden. — 5-Chlorcarvacrol wird durch HNO<sub>3</sub> in Eg. in ein nicht krystallisierendes Gemisch von 5-Nitro-3-chlorcarvacrol und 3,5-Dinitrocarvacrol übergeführt, denn nach der Reduktion mit Sn u. HCl in verd. A. und Oxydation mit FeCl<sub>3</sub> erhält man 5-Chlor-2-oxythymochinon, F. 121°, 2-Oxythymochinon, F. 170°, und Dioxythymochinon. — Aus 5 g 6-Chlorthymol und 4,9 g Brom in Eg. entsteht ein nichtkrystallisierendes Gemisch von Chlorbromthymolen; die dieses bei der Oxydation mit CrO<sub>3</sub> ein Gemisch von Chlor- und Bromthymochinon liefert, das nach der Halogenbest. 56% von ersterem enthält, so muß eine entsprechende Menge Cl in die 2-Stellung gewandert sein; beim Chlorieren von 6-Bromthymol mit KMnO<sub>4</sub> und HCl wandern etwa 17% Brom in die 2-Stellung, so daß das Chlor entsprechend seiner kleineren M. leichter als das Brom wandert.

2,2'-Diphenol (31 g) in Eg. liefert beim Einleiten von Chlor aus 21 g KMnO<sub>4</sub> und HCl ein Gemisch von 3,3'-Dichlor-2,2'-diphenol, C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Krystalle aus Bzl. + PAe., F. ca. 129°, und 5,5'-Dichlor-2,2'-diphenol, C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Krystalle aus Benzol, F. 170°; beide liefern beim Nitrieren mit 2 Mol. HNO<sub>3</sub> in Eg. dasselbe 3,3'-Dichlor-5,5'-dinitro-2,2'-diphenol, C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Krystalle aus verd. Eg., F. 180°. — Ebenso erhält man beim Bromieren von 3,3'-Dichlor-2,2'-diphenol in Eg. und von 5,5'-Dichlor-2,2'-diphenol dasselbe Dichlordibrom-2,2'-diphenol, C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, Krystalle aus A., F. 185°. — Einmal wurde aus der 5,5'-Dichlorverb. Dichlorbrom-2,2'-diphenol, C<sub>12</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Br, F. 190°, erhalten. — 3,3'-Dibrom-5,5'-dinitro-2,2'-diphenol, C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, aus 5,5'-Dibrom-2,2'-diphenol und 2 Mol. HNO<sub>3</sub> in Eg. oder aus 5,5'-Dinitro-2,2'-diphenol und Brom in Eg., Krystalle aus A., F. 201°. — 5,5'-Dibrom-2,2'-diphenol reagiert nur langsam mit Cl unter B. eines Gemisches, 3,3'-Dinitro-2,2'-diphenol reagiert nicht mit Brom. (Journ. Chem. Soc. London 101. 1964 bis 1974. Okt. 1912. South Kensington. Royal College of Science.) FRANZ.

Alfred Senier, Frederick George Shephard und Rosalind Clarke, *Studien über Phototropie und Thermotropie*. Teil III. *Arylidenamine*. (Teil II: Journ. Chem. Soc. London 99. 2081; C. 1912. I. 141.) *Salicylalanilin* und *Disalicylalanin-phenylendiamin* sind dimorph, u. jede der einzelnen Formen ist phototrop; diese Beobachtungen deuten doch darauf hin, daß als Ursache der Phototropie nicht irgend eine intramolekulare Veränderung angenommen werden kann; es ist viel wahrscheinlicher, daß die Erklärung der Phototropie in der Richtung von komplexen Molekularaggregaten zu suchen sein wird. Unterss. über die Abhängigkeit der Phototropie von der Temp. ergaben, daß bei mehreren Salicylalverb. die Phototropie bis zum F. unvermindert fortbesteht, während bei anderen eine obere Temperaturgrenze zu beobachten war; umgekehrt wurde das sonst nicht phototrope

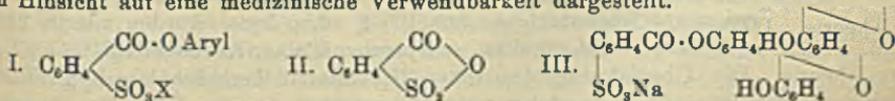
*Salicylal-p-anisidin* bei  $-20^{\circ}$  lichtempfindlich. SCHIFFSche Basen von substituierten Salicylaldehyden sind in der Regel nicht phototrop. Beim *Salicylal- $\beta$ -naphthylamin* gelang es, die beiden phototropen Formen auch ohne Mitwirkg. des Lichtes durch passende Wahl des Lösungsmittels, der Konzentration und Temp. der Lsg. willkürlich herzustellen.

*Salicylal-o-anisidin*,  $C_{14}H_{13}O_2N = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$ , aus den Komponenten in A., gelbe Prismen aus PAe., F.  $58^{\circ}$  (korr.); ist bis  $30^{\circ}$  phototrop. — *Salicylal-m-anisidin*,  $C_{14}H_{13}O_2N$ , gelbe Nadeln aus A., F.  $60^{\circ}$  (korr.). — *Salicylal-m-bromanilin*,  $C_{18}H_{10}ONBr$ , gelbe Prismen aus A., F.  $96-97^{\circ}$ , schwach phototrop. — *Disalicylal-o-phenylendiamin*,  $C_{20}H_{16}O_2N_2 = C_6H_4(N : CH \cdot C_6H_4 \cdot OH)_2$ , orange Nadeln aus Bzl. + PAe., F.  $166^{\circ}$  (korr.). — *Disalicylal-m-phenylendiamin*,  $C_{20}H_{16}O_2N_2$ , F.  $109-110^{\circ}$  (korr.), dimorph; Tafeln aus A., phototrop bis  $30^{\circ}$ , oder Nadeln aus PAe., phototrop bis  $75^{\circ}$ . — *2-Oxy-m-total- $\beta$ -naphthylamin*,  $C_{15}H_{15}ON = HO \cdot C_6H_4(CH_2) \cdot CH : N \cdot C_{10}H_7$ , gelbliche Nadeln aus PAe., F.  $94^{\circ}$  (korr.). — *6-Oxy-m-total- $\beta$ -naphthylamin*,  $C_{18}H_{15}ON$ , mkr. orange Krystalle aus PAe., F.  $160-161^{\circ}$  (korr.). — *5-Bromsalicylal- $\beta$ -naphthylamin*,  $C_{17}H_{13}ONBr$ , gelbliche Krystalle aus PAe., F.  $158$  bis  $159^{\circ}$  (korr.).

*2-Oxy-3-methoxybenzalamin*,  $C_{14}H_{13}O_2N = HO \cdot C_6H_3(OCH_3) \cdot CH : N \cdot C_6H_5$ , orange Prismen aus PAe., F.  $83^{\circ}$  (korr.). — *2-Oxy-3-methoxybenzal-o-toluidin*,  $C_{15}H_{13}O_2N$ , orange Nadeln aus PAe., F.  $62^{\circ}$  (korr.). — *2-Oxy-3-methoxybenzal-p-toluidin*,  $C_{15}H_{15}O_2N$ , orange Nadeln aus PAe., F.  $100^{\circ}$  (korr.). — *2-Oxy-3-methoxybenzal-m-4-xylydin*,  $C_{16}H_{17}O_2N$ , orange Nadeln aus PAe., F.  $103^{\circ}$  (korr.). — *2-Oxy-3-methoxybenzal-p-xylydin*,  $C_{16}H_{17}O_2N$ , gelbe Prismen aus PAe., F.  $105^{\circ}$  (korr.), bei  $-20^{\circ}$  phototrop. — *2-Oxy-3-methoxybenzal-o-4-xylydin*,  $C_{16}H_{17}O_2N$ , orange Prismen aus PAe., F.  $59-60^{\circ}$  (korr.). — *2-Oxy-3-methoxybenzal-o-chloranilin*,  $C_{14}H_{12}O_2NCl$ , orange Nadeln aus PAe., F.  $123^{\circ}$  (korr.). — *2-Oxy-3-methoxybenzal-m-chloranilin*,  $C_{14}H_{12}O_2NCl$ , orange Prismen aus PAe., F.  $79^{\circ}$  (korr.). — *2-Oxy-3-methoxybenzal-p-chloranilin*,  $C_{14}H_{12}O_2NCl$ , orange Nadeln aus PAe., F.  $111^{\circ}$  (korr.). — *2-Oxy-3-methoxybenzal-o-bromanilin*,  $C_{14}H_{12}O_2NBr$ , orange Nadeln aus PAe., F.  $115-116^{\circ}$  (korr.). — *2-Oxy-3-methoxybenzal-m-bromanilin*,  $C_{14}H_{12}O_2NBr$ , orange Prismen aus PAe., F.  $101,5^{\circ}$  (korr.). — *2-Oxy-3-methoxybenzal-p-bromanilin*,  $C_{14}H_{12}O_2NBr$ , orange Nadeln aus PAe., F.  $117^{\circ}$  (korr.). — *2-Oxy-3-methoxybenzal-o-anisidin*,  $C_{15}H_{15}O_3N$ , orange Nadeln aus PAe., F.  $88-89^{\circ}$  (korr.). — *2-Oxy-3-methoxybenzal-m-anisidin*,  $C_{15}H_{15}O_3N$ , orange Nadeln aus PAe., F.  $80-81^{\circ}$  (korr.). — *2-Oxy-3-methoxybenzal-p-anisidin*,  $C_{15}H_{15}O_3N$ , orange Nadeln aus PAe., F.  $95^{\circ}$  (korr.). — *2-Oxy-3-methoxybenzal- $\beta$ -naphthylamin*,  $C_{16}H_{15}O_3N$ , orangerote Nadeln aus PAe., F.  $101^{\circ}$  (korr.). (Journ. Chem. Soc. London 101. 1950—58. Oktober 1912. Galway. Univ. College.)

FRANZ.

Arnold H. C. Heitman, *Über neue aromatische Estersalze, welche durch Einwirkung von o-Sulfobenzoensäureanhydrid auf Phenole in Gegenwart von Wasser und Alkalien entstehen*. Die auf dem vorbezeichneten Wege dargestellte Klasse von Estersalzen (I.) ist charakterisiert durch ihre Löslichkeit in W. und A., ihre Beständigkeit in Luft und Lsgg., und durch die Leichtigkeit, mit welcher sie in warmer, verd. Alkalicarbonatlsg. hydrolysiert wird. Das niedrigste Homologe, der Phenylester, zeigt die größte Neigung, Krystalle zu bilden, während mit steigendem Mol.-Gew. diese Eigenschaft anscheinend verloren geht. Die Verbb. wurden auch in Hinsicht auf eine medizinische Verwendbarkeit dargestellt.

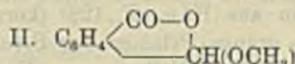
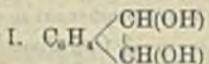


Experimenteller Teil. *o*-Sulfobenzoensäureanhydrid (II.); aus sulfobenzo-

saurem K und  $P_2O_5$  bei  $400^\circ$ ; dest. direkt ab; Krystalle (aus Bzl. oder  $CCl_4$ ); gibt mit Phenol, KOH und Eis das *K-Salz des Sulfobenzoesäurephenylesters*,  $K \cdot C_{13}H_9O_5S$  (I.); Nadeln (aus W.); F.  $277-280^\circ$ ; l. in 10 Tln. k. W.; ll. in Eg., wl. in A. — *Ba-Salz des o-Sulfobenzoesäuresalicylsäureäthylesters*,  $K \cdot C_{16}H_{13}O_5S = KSO_3 \cdot C_6H_4CO \cdot OC_6H_4CO_2C_2H_5$ ; dargestellt mit Salicylsäureäthylester; monokline Prismen; F.  $246^\circ$ ; sll. in h. W. u. Eg., wl. in A. — *Ba-Salz des Sulfobenzoequajacolesters*,  $Ba \cdot C_{38}H_{22}O_{10}S_2 = Ba(SO_3 \cdot C_6H_4CO \cdot OC_6H_4OCH_3)_2$ ; dargestellt mit Guajacol; Nadeln mit  $2H_2O$  (aus W.); ll. in A. und Eg. — Die folgenden Verbb. wurden nur amorph erhalten: *Na-Salz des Sulfobenzoesäurethymylesters*,  $Na \cdot C_{17}H_{17}O_5S = NaO_3S \cdot C_6H_4CO \cdot C_6H_5(CH_3)CH(CH_3)_2$ ; farbloses Pulver; sll. in W., A. u. Eg. — *Na-Salz des o-Sulfobenzoeophenolphthaleinsters* (III.); weißes, amorphes Pulver; l. in Alkalien mit roter Farbe. (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 1591—98. November. [23/9.] 1912. Lab. von PARKE, DAVIS & Co. Detroit Mich.)

BLOCH.

Rud. Wegscheider und Hermann Suida, *Zur Kenntnis des Terephthalaldehyds und der Terephthalaldehydsäure*. Die Abkömmlinge der o-Aldehydsäuren entsprechen zum Teil der Aldehydsäureformel, zum Teil der Formel eines isomeren Oxlactons; es sollte nun geprüft werden, ob diese Tautomerie auf die o-Aldehydsäuren beschränkt ist, oder ob sie sich auch bei den m- und p-Aldehydsäuren finden kann, ferner ob auch bei nicht hydrierten Ringen Brücken zwischen p- und m-ständigen Kohlenstoffatomen möglich sind. Die von diesen Gesichtspunkten aus begonnene Unters. des Terephthalaldehyds und der Terephthalaldehydsäure hat bisher kein monomolekulares, hydrobenzoinähnliches Reduktionsprod. des Terephthalaldehyds (I.), ferner keinen der Formel II. entsprechenden Pseudo-



ester der Terephthalsäure ergeben; es wurde in letzterem Falle stets nur der normale Methyl ester erhalten. Bei höherer Temp. entsteht aus der S. und  $CH_3OH$  auch das Acetal des Esters; die Zers. des Acetals führt wieder zum gewöhnlichen Ester oder dessen Umwandlungsprod. zurück. Über Ester und Chlorid der m-Dichlor-p-toluylsäure ist das Acetal nicht darstellbar; es gelang nicht, die Chloratome durch Methoxyl zu ersetzen.

Versuche von HERMANN SUIDA. I. Darstellung des Terephthalaldehyds. Von den Methoden zur *Darst. des Terephthalaldehyds* wurden die von GRIMAU, THIELE und die Angabe von LASSAR-COHN vergleichsweise überprüft. — Bei der Oxydation des p-Xylois mit  $CrO_3$  und  $H_2SO_4$  in Essigsäureanhydrid nach THIELE und WINTER (LIEBIGS Ann. 311. 358; C. 1901. II. 70) erhält man ohne Schwierigkeit die angegebene Ausbeute. Eine wesentliche Verminderung der vorgeschriebenen Menge Essigsäureanhydrid ist dabei nicht möglich; bei Anwendung von 40, bzw. 50 g Essigsäureanhydrid und 40, bzw. 50 ccm Eg. auf 3,3 g p-Xylol wurden schmierige Prodd. erhalten. — Durch Oxydation von p-Xylol mit Braunstein und  $H_2SO_4$  bei  $25^\circ$  nach LASSAR-COHN läßt sich kein Terephthalaldehyd erhalten; es entsteht p-Toluylsäure, außerdem anscheinend p-Toluylaldehyd, Terephthalaldehydsäure und Terephthalsäure. Bemerkenswert ist, daß die Oxydation der Methylgruppen zu Carboxyl durch Braunstein und  $H_2SO_4$  gegenüber der zur Aldehydgruppe überwiegt. — Aus 100 g sd. p-Xylol wurden mit Br 238 bis 246 g rohes *Xylylenbromid* erhalten, entsprechend einer Ausbeute von 96—99% der Theorie. Die Überführung des rohen Bromids in Terephthalaldehyd durch Bleinitrat und W. erfolgte zunächst unter Anwendung der von LÖW (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 18. 2073) benutzten Mengenverhältnisse [1 Tl. Bromid, 1 Tl.  $Pb(NO_3)_2$ ,

20 Tle. W.]. Durch Verminderung der Wassermenge (9-stdg. Kochen von 10 g Rohbromid mit 10 g Bleinitrat und 100 g W.) steigt die Ausbeute an Aldehyd etwas (1,7 g), die an SS. sehr stark (0,7 g); letztere sind ein wertvolles Nebenprod., da sie größtenteils aus Terephthalaldehydsäure bestehen. Mit 15 g Bleinitrat und 100 g W. wurden aus 10 g Rohbromid erhalten 3,3 g Aldehyd + SS., davon 1,4—2,2 g Aldehyd. Die Darst. des Terephthalaldehyds über Xylylenbromid ist somit der Oxydation des p-Xylols vorzuziehen.

II. Reduktion des Terephthalaldehyds. Aus dem mit Natriumamalgam in wss. A. entstehenden Reduktionsprod. ließ sich nur *p*-Xylylenalkohol (Krystalle aus Bzl., F. 112°) isolieren. — III. Die Terephthalaldehydsäure. 2 g Terephthalaldehyd in 120 cem W. wurden mit einer Lsg. von 1,5 g  $K_2Cr_2O_7$  in 50 cem verd. Schwefelsäure (entsprechend 3,75 g  $H_2SO_4$ ) 12 Stdn. am Wasserbad erwärmt. Ausbeute neben 0,41 g unveränderten Aldehyds 1,43 g eines Säuregemisches, welches zu ca.  $\frac{2}{3}$  aus *Terephthalaldehydsäure*, zu  $\frac{1}{3}$  aus Terephthalsäure besteht. Ungefähr die gleiche Zus. zeigen die als Nebenprod. bei der Darst. des Terephthalaldehyds aus *p*-Xylylenbromid (s. o.) erhaltenen Säuregemische. — Für die Prüfung der Terephthalaldehydsäure auf Reinheit ist der F. keine brauchbare Konstante. Je nach Herkunft und Reinheit sintert die Terephthalaldehydsäure schwach zwischen 230—250°, oft erst über 280°, und erleidet dann selbst bis 400° keine sichtbare Veränderung mehr; schon wenig über 100° sublimiert indes ein Teil ab. Bringt man indes eine Probe der S. in ein auf 250° vorgewärmtes Bad, so schm. sie sofort. — *Phenylhydrazon der Terephthalaldehydsäure*, gelb, krystallinisch, F. 225—226°. — IV. Zur Nitrierung des Terephthalaldehyds und der Terephthalaldehydsäure. Die Nitrierung des Terephthalaldehyds (5 g) mit  $KNO_3$  und konz.  $H_2SO_4$  bei 115° (vgl. LÖW, LIENIGS Ann. 231. 364) ergibt neben *Nitroaldehyd* vom F. 86° (aus Ä.; Ausbeute 4 g) erhebliche Mengen *Nitroterephthalaldehydsäure*; außer den SS. vom F. 160 und 184° entsteht eine swl., bis 300° unverändert bleibende S. Die S. vom F. 160°, die die Nitrogruppe in *o*-Stellung zur Aldehydgruppe enthält, ist wie der Nitroterephthalaldehyd lichtempfindlich und scheidet, in Eg. gelöst, beim Belichten ein hellicitronengelbes Pulver ab. — *Phenylhydrazon des Nitroterephthalaldehyds*, dunkelrote Krystalle, F. 213—216°, äußerst wl. — Mit Essigsäureanhydrid und etwas  $H_2SO_4$  liefert der Nitroterephthalaldehyd ein *Tetraacetat*; glasige, farblose Prismen (aus A.), F. 147—149°, äußerst lichtempfindlich. Die farblose Lsg. wird beim Belichten durch eine Quecksilberquarzlampe tiefbraun und gibt dann mit angesäuerter Jodkaliumlsg. eine sehr starke Jodausscheidung (Peroxydreaktion). — Terephthalaldehydsäure wird durch  $HNO_3$  (D. 14) nicht nitriert, sondern zu Terephthalsäure oxydiert.

V. Veresterung der Terephthalaldehydsäure. Durch Sättigen der h. alkoh. Lsg. der Terephthalaldehydsäure mit HCl oder durch Einw. von  $C_6H_5J$  auf das Silbersalz entstehen Öle, die erst nach Wochen, wahrscheinlich infolge Oxydation, krystallisieren. — *Terephthalaldehydsäuremethylester*,  $C_9H_8O_3$ , aus dem Silbersalz mit  $CH_3J$  in der Kälte; glasharte, farblose, in reinem Zustande geruchlose Stäbchen (aus PAe.), F. 62—63°, sl. in allen organischen Lösungsmitteln außer PAe., krystallisiert aus W. unverändert in Nadeln. Gibt mit methylalkoh. NaOH reine Aldehydsäure. — *Phenylhydrazon des Terephthalaldehydsäuremethylesters*,  $C_{15}H_{14}O_2N_2$ , gelbe Nadelchen (aus verd.  $CH_3OH$ ), F. 144—146°, existiert vermutlich auch in einer labilen Form vom F. 116—117°; ll. in A. und Bzl., fast unl. in PAe. und Wasser. — *Diacetat des Terephthalaldehydsäuremethylesters*,  $C_{12}H_{14}O_6 = C_6H_4(CO_2CH_3)_2CH(OCOCH_3)_2OCH_3$ , aus dem Methylester bei gelindem Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und konz.  $H_2SO_4$ ; harte, glasige Stäbchen (aus gereinigtem PAe.), F. 66—68°. — Durch Verreiben und kurzes Erwärmen des Methylesters mit verd.  $NH_3$  entsteht das *Hydrobenzamid des Terephthalaldehydsäuremethylesters* (*Hydro-*

benzamid-*p*-tricarbonsäuretrimethylester),  $C_{27}H_{24}O_6N_2 = (CH_3O_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH)_3N_2$ ; F. 140—142°, unl. in W., fast unl. in k., l. in h.  $CH_3OH$  unter Zers., ll. in Bzl. — Beim Erhitzen an der Luft oxydiert sich Terephthalaldehydsäuremethylester leicht zu Terephthaldimethylestersäure,  $C_8H_6O_4$ , F. 223°. Erhitzen im Luftstrom führt leicht zur Verflüchtigung des Aldehydsäuremethylesters, wogegen diese in N oder  $CO$ , nicht eintritt, also offenbar an die daneben stattfindende Oxydation geknüpft ist.

Durch 12-stdg. Kochen mit  $CH_3OH$  wird Terephthalaldehydsäure nicht verändert, durch 9-stdg. Erhitzen mit  $CH_3OH$  im Rohr auf 100° nur zum geringen Teil verestert; glatte Veresterung erfolgt durch 4-stdg. Kochen mit  $CH_3OH$ , der 1% mit HCl gesättigten  $CH_3OH$  enthält. Einw. von  $CH_3OH$  mit oder ohne HCl auf Terephthalaldehydsäure bei 140° führt zu einem hauptsächlich aus Terephthalaldehydsäuremethylester und seinem Dimethylacetal bestehenden Öl, das in Bzl., A., Chlf. ll., in PAe. wl. und bei 100° etwas flüchtig ist. Durch sd. W. wird aus dem Öl nur das Methoxyl der Acetalgruppe, und zwar vollständig, abgespalten; gegen methylalkoh. HCl ist das Öl ziemlich beständig, durch konz. wss. HCl wird es leicht verseift; h. wss. KOH verseift zur Aldehydsäure. Mit sd. verd. methylalkoh. KOH erhält man aus dem Öl das reine Dimethylacetal des Terephthalaldehydsäuremethylesters,  $C_{11}H_{14}O_4$ ; Krystalle (aus niedrigst sd. PAe.), F. 29—30°, in reinem Zustande vollkommen haltbar. Die leichte Zersetzlichkeit unter B. des Aldehydsäureesters ist auf den fl. Zustand beschränkt und wird vielleicht durch die Ggw. des Esters begünstigt.

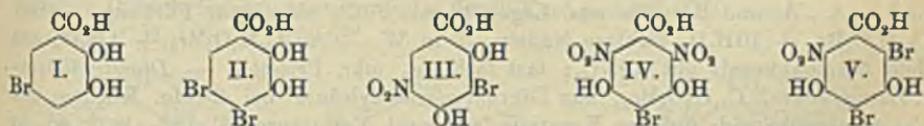
VI. Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Terephthalaldehydsäure. *ω*-Dichlor-*p*-toluylsäurechlorid,  $C_8H_5OCl_2$ , aus Terephthalaldehydsäure und  $PCl_5$  auf dem Wasserbad; nicht ganz reine, spröde Krystallaggregate, F. 50—52° zu trüber Fl.; durch methylalkoh. Na-Methylat erfolgt Verseifung und teilweise Entchlorung. — Gießt man die aus Terephthalaldehydsäure und  $PCl_5$  entstehende Fl. unter Kühlung in eine Suspension von  $CaCO_3$  und  $CH_3OH$ , so entsteht *ω*-Dichlor-*p*-toluylsäuremethylester,  $C_9H_5O_2Cl_2$ ; feine Krystalle (aus PAe.), F. 32—35°, sl. in allen Mitteln außer W.; entsteht anscheinend auch durch Chlorierung des Aldehydsäuremethylesters. Verss., die freie *ω*-Dichlor-*p*-toluylsäure zu erhalten, blieben erfolglos. Der gechlorte Ester bleibt beim Kochen mit  $Ag_2O$  und  $CH_3J$  unverändert, ebenso bei 20-stdg. Kochen mit Na-Methylat in Bzl. — Die Angabe von SIMONIS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 1589; C. 1912. II. 113), daß Terephthalaldehydsäure im zugeschmolzenen, mit  $CO_2$  gefüllten Röhrchen bei 256° schm., wird bestätigt; das Ausbleiben des Schmelzens in der luftgefüllten Capillare beruht auf der Oxydation zu Terephthalsäure. Die Oxydation der Aldehydsäure durch durch Luft verläuft erst bei höherer Temp. rasch; bei mehrstündigem Erhitzen an der Luft auf 100° erfolgt keine merkliche Oxydation. (Monatshefte f. Chemie 33. 999—1028. 2/11. [7/6.\*] 1912. Wien. I. Chem. Lab. d. Univ.) HÖHN.

Franz v. Hemmelmayr, Über einige neue Derivate der Dioxybenzoesäuren. (Vgl. Monatshefte f. Chemie 32. 773; C. 1911. II. 1857.) In bezug auf das Verhalten beim Kochen mit W. bestehen bei den substituierten Benzoesäuren vermutlich Beziehungen zwischen der Haftfestigkeit des Carboxyls in der Art u. relativen Stellung der Substituenten. Es wurden zunächst brom- und nitrosubstituierte Dioxybenzoesäuren dargestellt, so daß der Einfluß des Broms, der Hydroxyl- und Nitrogruppe studiert werden konnte.

I. Derivate der Brenzcatechin-*o*-carbonsäure (2,3-Dioxybenzoesäure-1). Brombrenzcatechin-*o*-carbonsäure,  $C_7H_5O_4Br = I.$ , aus Brenzcatechin-*o*-carbonsäure und Br in Eg. bei Zimmertemp.; weiße, mkr. Nadelchen mit 1 Mol.  $H_2O$  (aus sd. W.), tritt auch in durchsichtigen Prismen vom F. 187° auf. Swl. in Bzl., wl. in k. W., ll. in A., Ä., Eg. u. k. W.; die wss. Lsg. färbt sich mit  $FeCl_3$

blau. Bei 1-stdg. Kochen mit W. im Luftstrom zersetzten sich 1,69% der S. unter Abspaltung von  $\text{CO}_2$ . —  $\text{Ba}(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_4\text{Br})_2 + \text{H}_2\text{O}$ , farblose, flache Nadeln. — *Dibrombrenzcatechin-o-carbonsäure*,  $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_4\text{Br}_2 = \text{II}$ , wird besser unter Anwendung von Eg. als Lösungsmittel als in äth. Lsg. nach PRAXMABER (Monatshefte f. Chemie 27. 1206; C. 1907. I. 812) dargestellt; lange, farblose Nadeln mit  $2\text{H}_2\text{O}$  (aus k. A. mit w. W.); F. 241° unter stürmischer Gasentw.; wl. in k. W., ll. in k. A., Ä. u. h. W., schwerer in Eg., swl. in Bzl.; die wss. Lsg. färbt sich mit  $\text{FeCl}_3$  blau. Bei 1-stdg. Kochen der S. mit W. entwickelte sich keine  $\text{CO}_2$ . —  $\text{Ba}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_4\text{Br}_2) + 3\text{H}_2\text{O}$ , Nadelchen, gibt in wss. Lsg. eine blaue Eisenrk. — *Methylester*,  $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4\text{Br}_2$ , aus II. bei 3-stdg. Kochen mit  $\text{CH}_3\text{OH}$  und etwas konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; Nadelchen (aus verd. A.), F. 156—157°, swl. auch in h. W., zll. in k., sl. in h. A., Eg. und in k. Ä.; die wss. Lsg. gibt mit  $\text{FeCl}_3$  eine grüne Färbung.

II. Derivate der  $\beta$ -Resorcylsäure (2,4-Dioxybenzoesäure-1). Bei der Darst. von *Mono-* und *Dibrom- $\beta$ -resorcylsäure* ist die Anwendung von Eg. als Lösungsmittel zweckmäßiger als die von Ä. — *Brom- $\beta$ -resorcylsäure*, sandiges, in W. swl. Krystallpulver, u. Mk. Prismen, F. 212°; bei 1-stdg. Kochen mit W. zersetzen sich in einem Falle 9,54%, in einem anderen 19,67% der Verb. — *Dibrom- $\beta$ -resorcylsäure*, F. 220°, zers. sich leicht beim Umkrystallisieren aus W.; durch 1-stdg. Kochen mit W. wurden 84,69% der Verb. zers. — *Diacetyldibrom- $\beta$ -resorcylsäure*,  $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_6\text{Br}_2$ , aus *Dibrom- $\beta$ -resorcylsäure* bei 4-stdg. Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat; schmale Prismen (aus verd. A.), F. 165°; unl. in k. W., ll. in A. u. Ä. Eisenchlorid gibt keine Rk.; wss.  $\text{NH}_3$  spaltet schon ziemlich weitgehend Acetyl ab. Bei 1-stdg. Kochen mit W. wurden im Mittel 4% der Verb. zers., wobei die Verb. in der Hitze in Lsg. ging; aus der erkalteten Lsg. fällt die Monoacetylverb.,  $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_5\text{Br}_2$ , in Nadeln, F. 195°. — Die Diacetylverb. gibt nach dem Lösen in  $\text{NH}_3$ , Verdunsten und Aufnehmen mit W. beim Füllen mit  $\text{AgNO}_3$  das Silbersalz der *Monoacetylverb.*,  $\text{Ag}_2 \cdot \text{C}_9\text{H}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ , in farblosen, mkr. Kryställchen. — Mit  $\text{HNO}_3$  (D. 1,4) liefert *Dibrom- $\beta$ -resorcylsäure* auf dem Wasserbad unter Abspaltung von Carboxyl und Br *2-Brom-4,6-dinitroresorcin*,  $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_6\text{N}_2\text{Br}$ ; gelbe, blättrige Krystalle (aus verd. A.), F. 193°.



*Bromnitro- $\beta$ -resorcylsäure*,  $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_6\text{NBr} = \text{III}$ , aus *Nitro- $\beta$ -resorcylsäure* u. Br in Eg.; gelbe Nadeln mit  $2\text{H}_2\text{O}$  (aus verd. A.), F. 242° unter Zers. und Gasentw., wl. in k. W., ll. in A., Ä., Eg. u. h. W., unl. in Bzl., gibt in wss. Lsg. mit  $\text{FeCl}_3$  eine rote Färbung. —  $\text{Ba} \cdot (\text{C}_7\text{H}_3\text{O}_6\text{NBr})_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ , orangegelbe Nadeln (aus h. W.), zll. in h. W.; das Krystallwasser entweicht vollständig erst über 180°.  $\text{Ag}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_3\text{O}_6\text{NBr}$ , undeutlich krystallinisch, orangerot, färbt sich von 160° ab dunkel. — *Bromnitro- $\beta$ -resorcylsäuremethylester*,  $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_6\text{NBr}$ , aus der S. durch 5-stdg. Kochen mit  $\text{CH}_3\text{OH}$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; schmale Tafeln (aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ ), F. 198—200°, fast unl. in h. W., wl. in A., Ä. und Bzl., zll. in h. Eg. — Bei 1-stdg. Kochen der Säure III. mit W. wurden 1,52%, bezw. 5,81% zers. — Eine vollständige Acetylierung beider Hydroxylgruppen der *Bromnitro- $\beta$ -resorcylsäure* gelang nicht. — *Acetylbromnitro- $\beta$ -resorcylsäure*,  $\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_7\text{NBr}$ , aus III. bei 4-stdg. Kochen mit Essigsäureanhydrid; schmale, farblose Prismen (aus verd. A.), F. 182° unter Zers.; spaltet mit verd., wss.  $\text{NH}_3$  die Acetylgruppe ab. Bei 1-stdg. Kochen mit W. wurden ca. 3,2% der Verb. unter gleichzeitiger teilweiser Entacetylierung zers. — Beim Kochen mit W. zersetzten sich von  *$\beta$ -Resorcylsäure* in  $\frac{1}{2}$  Stde. 23,84%, in 1 Stde. 49,11%, von

*Dinitro-β-resorcyssäure* in  $\frac{1}{2}$  Stde. 34,44%, in 1 Stde. 53,31%, während die *Mononitro-β-resorcyssäure* unzers. blieb.

III. Weder *Gentisinsäure* (2,5-Dioxybenzoesäure), noch *Monobromgentisinsäure* spalten mit sd. W. in 1 Stde. nennenswerte Mengen von  $\text{CO}_2$  ab. — IV. Von *γ-Resorcyssäure* (2,6-Dioxybenzoesäure) wurden durch sd. W. in  $\frac{1}{2}$  Stde. 19,43%, in 1 Stde. 36,03%, von *Dibrom-γ-resorcyssäure* in 1 Stde. 4% zers. — V. *Protocatechusäure* u. *Monobromprotocatechusäure* spalten bei 1-stdg. Kochen mit W. keine  $\text{CO}_2$  ab; von *Tribromprotocatechusäure* wurden unter diesen Bedingungen 24,27% zers.

VI. Derivate der *α-Resorcyssäure* (3,5-Dioxybenzoesäure). Weder *α-Resorcyssäure*, noch ihre Bromsubstitutionsprodd. spalten beim Kochen mit W.  $\text{CO}_2$  ab. — *Bromdinitro-α-resorcyssäure*,  $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_6\text{N}_2\text{Br}$  = IV., aus Brom-*α-resorcyssäure* mit  $\text{HNO}_3$  (D. 1,4); gelbe Blätter (aus h. W.), je nach Konzentration mit 1 oder 2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ , F.  $210^\circ$  unter stürmischer Zers., swl. in h. Bzl., wl. in k. W., ll. in A., Ä., Eg. u. h. W. —  $\text{Ba}_2 \cdot \text{C}_{14}\text{H}_2\text{O}_{10}\text{N}_4\text{Br}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ , orangegelbe Nadelchen oder Prismen, hält das Krystallwasser beim Erhitzen hartnäckig fest; zers. sich bei  $170^\circ$ . —  $\text{Ag} \cdot \text{C}_7\text{H}_5\text{O}_6\text{N}_2\text{Br} + \text{H}_2\text{O}$ , aus der S. in k. W. mit  $\text{AgNO}_3$ ; mkr. gelbe Blätter oder Nadeln, hält das Krystallwasser bei  $165^\circ$  noch fest, zers. sich beim Erhitzen ohne Verpuffung. —  $\text{Ag}_2 \cdot \text{C}_7\text{HO}_6\text{N}_2\text{Br}$ , aus dem Ammoniumsalz mit  $\text{AgNO}_3$ ; orangerote, schmale Täfelchen. — Bei 1-stdg. Kochen der *Dinitrobrom-α-resorcyssäure* mit W. zersetzen sich 20%, bezw. 27,5% unter B. von 2-Brom-4,6-dinitroresorcin. — Durch 3-stdg. Kochen von Bromdinitro-*α-resorcyssäure* mit Essigsäureanhydrid entsteht *Diätylbromdinitroresorcin*,  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_6\text{N}_2\text{Br}$ , das auch durch Acetylierung des 2-Brom-4,6-dinitroresorcins erhalten wird; gelbliche Nadeln (aus verd. A.), F.  $115^\circ$ , wl. in h. W., zll. in k. A. u. Ä. — Durch die aus der B. von 2-Brom-4,6-dinitroresorcin mit sd. W. folgende Konstitution IV. der Bromdinitro-*α-resorcyssäure* ist auch die Stellung des Br in der Monobrom-*α-resorcyssäure* neuerdings festgestellt.

*Dibrom-α-resorcyssäure*,  $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_4\text{Br}_2$ , aus *α-Resorcyssäure* und Br in Eg.; farblose Tafeln mit  $3\text{H}_2\text{O}$  (aus W.), F.  $192^\circ$ , fast unl. in Bzl., zll. in k., sl. in h. W. und k. A., Ä. und Eg.; die wss. Lsg. gibt mit  $\text{FeCl}_3$  eine blaue Färbung. —  $\text{Ba} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_8\text{Br}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$ , farblose Nadeln, ll. in W. —  $\text{Ag} \cdot \text{C}_7\text{H}_3\text{O}_4\text{Br}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ , aus dem Ammoniumsalz mit  $\text{AgNO}_3$ ; fast farblose, mkr. Prismen. — *Diätyldibrom-α-resorcyssäure*,  $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_6\text{Br}_2$ , aus *Dibrom-α-resorcyssäure* bei 2-stdg. Kochen mit Essigsäureanhydrid; farblose Krystalle (aus verd. Essigsäure, F.  $182$ – $183^\circ$ , wl. in k., besser in h. W., ll. in k. Ä., A. und Eg., gibt mit  $\text{FeCl}_3$  keine Färbung; wird leicht verseift, schon durch verd.  $\text{NH}_3$ . — *Dibromnitro-α-resorcyssäure*,  $\text{C}_7\text{H}_3\text{O}_6\text{NBr}_2$  = V., aus *Dibrom-α-resorcyssäure* mit  $\text{HNO}_3$  (D. 1,4) unter Kühlung; gelbe Nadeln (aus lauwarmem W.), F.  $208^\circ$  unter stürmischer Zers., zll. in k. W., ll. in k. A., Ä. und Eg., wl. in h. Bzl. Spaltet beim Kochen mit W. keine  $\text{CO}_2$  ab. —  $\text{Ba}_3 \cdot \text{C}_{14}\text{O}_{12}\text{N}_3\text{Br}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ , violettrote Krystalle. —  $\text{Ag}_2 \cdot \text{C}_7\text{HO}_6\text{NBr}_2 + \text{H}_2\text{O}$ , aus dem Ammoniumsalz mit  $\text{AgNO}_3$ ; mkr. orangerote Prismen. (Monatshefte f. Chemie 33. 971–98. 2/11. [4/7.\*] 1912. Graz. Chem. Lab. der Landesoberrealschule.) HÖHN.

**F. Mauthner**, *Über die Verkettung der Phenolcarbonsäuren. Richtigstellung.* Vf. hat kürzlich (Journ. f. prakt. Ch. [2] 86. 432; C. 1912. II. 1728) angegeben, daß alle in den früheren Arbeiten (Journ. f. prakt. Ch. [2] 84. 140; 85. 308; C. 1911. II. 608; 1912. I. 1373) beschriebenen Verb. aus der Literatur zu streichen seien. Dies widerruft Vf. nun wieder. Die sämtlichen in den beiden Abhandlungen beschriebenen Verb. mit den angegebenen Konstanten sind also beizubehalten. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 86. 550–551. 22/11. [12/10.] 1912. Budapest.) POSNER.



das Lacton V. vor. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3702—5. 28/12. [29/11.] 1912. Allgem. chem. Lab. d. Univ.) SCHMIDT.

N. Zelinsky und N. Uklonskaja, *Über die Dehydrogenisationskatalyse der Hexahydrobenzoesäure.* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3121; C. 1911. II. 1794.) Leitet man Hexahydrobenzoesäure im Wasserstoffstrom bei 300° über Palladiummoor unter 20—25 mm Druck, so erhält man in der Vorlage neben Ausgangsmaterial *Benzoessäure*. — In gleicher Weise gelingt die Dehydrogenisation des *Hexahydrobenzoesäureäthylesters* im Vakuum bei 290—300°. Das Ausgangsmaterial zeigte Kp. 195—197°;  $n^{17} = 1,4424$ , der erhaltene *Äthylester der Benzoessäure* Kp. 210—211°;  $n^{22} = 1,4977$ . — Ein vorläufiger Vers. der Katalyse von Methylcyclopentancarbonsäure (Kp.<sub>760</sub> 223—224°,  $n^{21} = 1,4457$ ) gab ein negatives Resultat. Ebenso wie die KW-stoffe der Cyclopentanreihe erleidet also auch die Methylpentamethylencarbonsäure keine Dehydrogenisation und unterscheidet sich dadurch scharf von der Hexamethylencarbonsäure. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3677—78. 28/12. [28/11.] 1912. Moskau. Lab. f. org. Chem. d. höh. Frauenkurse.) JOST.

N. Zelinsky, *Über die selektive Dehydrogenisationskatalyse.* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3124; C. 1911. II. 1794.) Die Deshydrogenisation unter der Einw. von Pd oder Pt ist charakteristisch für den sechsgliedrigen Kern; es unterscheidet ihn scharf von dem fünfgliedrigen. Man kann dieses Verhalten zur *Trennung der Pentamethylen-KW-stoffe von den Hexamethylen-KW-stoffen* benutzen. Vf. berichtet über einige nach dieser Methode ausgeführte Trennungen. — Katalyse eines Gemisches von *Methylpentamethylen* und *Hexamethylen* (mit Frl. A. Herzstein). Es wurde ein Gemisch gleicher Teile der Dehydrogenisationskatalyse in Ggw. von Platinmoor bei 300° unterworfen. Schon nach einmaligem Überleiten hatte sich die Hauptmenge des Wasserstoffs des Hexamethylens abgeschieden; nach der dritten Operation hörte die Wasserstoffabscheidung ganz auf. Zur Trennung des in der Vorlage befindlichen Gemisches von Methylpentamethylen und Benzol behandelte man mit einer H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, die durch Mischen zweier Vol. konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1,84) mit einem Vol. Säure von 7% Anhydridgehalt gewonnen wurde. Diese S. bindet schon bei gewöhnlicher Temp. sehr leicht den aromatischen KW-stoff, ohne den Polymethylen-KW-stoff im geringsten zu verändern; letzterer wird nach Bindung des Bzl. rein abgeschieden.

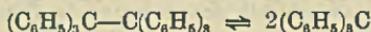
Diese selektive Katalyse ist von nicht zu unterschätzender Bedeutung in ihrer Anwendung auf das große Gebiet der *Naphthakohlenwasserstoffe*. Für die Unterss. auf diesem Gebiete mußte noch festgestellt werden, ob auch andere Ringsysteme bei der Katalyse dehydrogenisiert werden; das *Heptamethylen* schied bei 300° in Ggw. von Platinmoor keinen H ab. — Eine Naphthafraktion aus Bakuer Erdöl (Kp. 102—104°; D.<sup>18</sup> 0,7647;  $n^{18} = 1,4215$ ) wurde in Ggw. von Platin bei 300° der Dehydrogenisation unterworfen; das Reaktionsprod. zerlegte man in Fraktionen vom Kp. 104—105° und 105—107°. Die zweite Fraktion enthielt viel Toluol. Die erste wurde nochmals katalysiert u. mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> behandelt; der Rückstand der Zus. C<sub>7</sub>H<sub>14</sub> besaß angenehmen Geruch (wie cyclischer KW-stoff); Kp.<sub>747</sub> 101—102,5°; D.<sup>20</sup><sub>4</sub> 0,7488;  $n^{20} = 1,4101$ . Der bei der Katalyse nicht veränderte natürliche KW-stoff gehört seiner chemischen Natur nach zu den Derivaten des Cyclopentans oder Cyclobutans. — Ferner wurde (mit W. Dobrochotow) eine Fraktion untersucht, die man durch mehrmalige Behandlung von Naphthaheptanaphthen mit HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Gemisch erhielt; Kp. 100—100,5°; D.<sup>18</sup> 0,766;  $n^{20,5} = 1,4210$ . Auch hier ergab sich Toluol und daneben ein KW-stoff vom Kp. 100—101°; D.<sup>18</sup><sub>4</sub> 0,7490;  $n^{18} = 1,4142$ . Auch in diesem Falle ist ein starkes Sinken der D. und der Refraktion bemerkbar. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3678—82. 28/12. [28/11.] 1912.

Moskau. Lab. f. org. Chem. d. Univ. u. St. Petersburg. Chem. Zentrallab. d. Finanzministeriums.) JOST.

**Jouinaux**, *Über einige thermische Konstanten des Camphers*. (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. 1912. II. 505.) Nachzutragen ist folgendes. Nachdem die latente Schmelzwärme des Camphers bekannt war, ließ sich die latente Verdampfungswärme  $L_2$  dieses Körpers nach der DE FORCRANDSchen Formel leicht zu 93,17 Cal. bestimmen. Aus diesem Wert muß gefolgert werden, daß die DD. des Camphers normal ist. Aus der latenten Verdampfungswärme des Camphers läßt sich endlich die ebullioskopische Konstante  $K_2$  dieses Körpers zu 49,7 nach der VAN'T HOFFSchen Formel ableiten. Die RAOULTSche Gleichung liefert 50,2. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 11. 993—1001. 5/12. 1912. Lille. Fak. d. Wiss.) DÜSTERB.

**A. Reclaire**, *Ätherische Öle und Riechstoffe*. Bericht über Fortschritte vom Juli 1911 bis August 1912. (Ztschr. f. angew. Ch. 25. 2580—89. 13/12. [21/8.] 1912.) BLOCH.

**Wilhelm Schlenk**, *Beiträge zur Kenntnis der Valenz des Kohlenstoffs, Arsens und Siliciums*. I. *Zur Kenntnis des dreiwertigen Kohlenstoffs*. (VIII. Mitteilung über Triarylmethyle.) Über Triphenylmethyl und Derivate desselben. (Mitbearbeitet von Leopold Mair.) Vf. hat früher aus der Analogie mit dem Tribiphenylmethyl geschlossen, daß das in Lsg. farblos vorhandene, quantitativ überwiegende sogenannte *Triphenylmethyl Hexaphenyläthan* ist, während der gefärbte Anteil wahres Triphenylmethyl darstellt. Die Tatsache, daß Triphenylmethylsgg. in der Wärme viel intensivere Farbe besitzen, als bei niederer Temp., erklärt sich aus der Annahme, daß das Gleichgewicht:

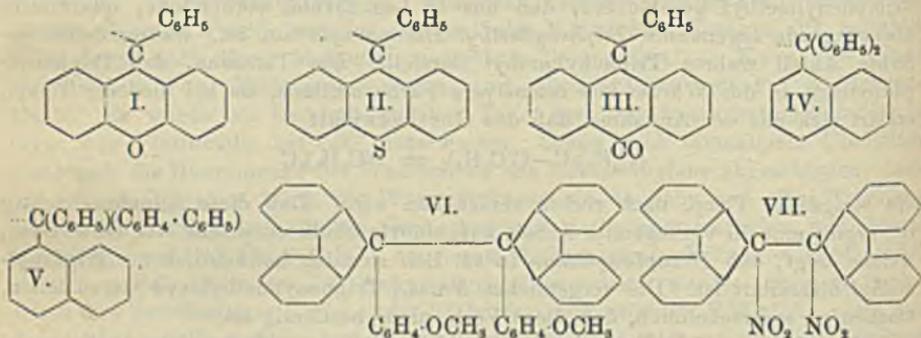


mit steigender Temp. nach rechts verschoben wird. Daß diese Annahme richtig ist, ergibt eine in vorliegender Arbeit ausgeführte ebullioskopische Mol.-Gew.-Best., welche zeigt, daß *Hexaphenyläthan* in sd. Bzl. ziemlich beträchtlich zu *Triphenylmethyl* dissoziiert ist. Die vergeblichen Verss., Triphenylmethoxyd darzustellen, machen es wahrscheinlich, daß diese Verb. nicht beständig ist.

(Gemeinsam mit C. Bornhardt.) *Triphenylmethyl* verbindet sich mit Schwefel zu einem Gemisch verschiedener Sulfide, deren Trennung jedoch nicht gelang. Mit Diazomethan liefert Triphenylmethyl *Hexaphenylpropan*,  $C_{39}H_{33} = (C_6H_5)_3C \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5)_3$ . Prismen aus Eg. oder Lg. F. 216°; ll. in Bzl., wl. in A.

Über einige neu dargestellte Triarylmethyle. (Mitbearbeitet von J. Renning.) Vf. hat früher gefunden, daß der Ersatz der Phenylreste im „*Triphenylmethyl*“ durch Biphenylreste die Dissoziationsfähigkeit wesentlich steigert, während die Einführung eines Biphenylenrestes an Stelle von zwei Phenylgruppen die Dissoziation herabsetzt. Um festzustellen, ob hierbei die in den Biphenylen-derivaten vorhandene Ringbildung ausschlaggebend ist, sind jetzt ähnliche Verbb. hergestellt worden, in welchem Arylreste in anderer Weise ringförmig verbunden sind, nämlich *Phenylxanthyl* (I.), *Phenylthiozanthyl* (II.) und *Phenylanthronyl* (III.) und deren dimolekulare Assoziationsprodd. Es ergab sich, daß der ringförmige Zusammenschluß der Phenylkerne nicht von ausschlaggebendem Einfluß auf die Dissoziationsfähigkeit ist. Andererseits zeigte sich, daß durch Einführung von Naphthylgruppen an Stelle von Phenylgruppen die Dissoziationsfähigkeit noch stärker erhöht wird als durch Einführung von Biphenylresten. Die Triarylmethyle der Anisylreihe ließen sich mit einer Ausnahme (s. unten) nicht rein erhalten. Ihre Dissoziationsfähigkeit konnte daher nicht verglichen werden. — *Phenylxanthyl*,  $C_{19}H_{13}O$  (I.). Aus Phenylxanthanolchlorid in Bzl. mit Kupferbronze. Bräunliche

Krystalle, die beim Trocknen bei 60° zu einem gelben Pulver verwittern; wl. in k. Bzl., zll. mit roter Farbe in h. Bzl. Ist in sd. Bzl. zu etwa 82% monomolekular. — *Phenylthioxanthyl*,  $C_{16}H_{13}S$ . Aus Phenylthioxanthanolechlorid und Kupferbronze in Bzl. Braunrotes Krystallpulver; zll. mit braunroter Farbe in k. Bzl. Ist in Bzl. bei dessen Schmelztemperatur zu etwa 86% dimolekular vorhanden. — *Phenylanthronyl*,  $C_{20}H_{13}O$  (III.). Aus Phenylloxanthronchlorid in Lg. mit Kupferbronze. Gelbes Krystallpulver. Mit roter Farbe l. in Ä. und Bzl. Ist in Bzl. bei dessen Schmelztemperatur zu etwa 66,6% dimolekular vorhanden. — *Diphenyl- $\alpha$ -naphthylmethyl*,  $C_{23}H_{17}$  (IV.). Aus Diphenyl- $\alpha$ -naphthylchlormethan in Lg. mit Kupferbronzen. Grauschwarzes Krystallpulver. Mit intensiv weinroter Farbe l. in den meisten organ. Lösungsmitteln. Ist in Bzl. bei dessen F. zu etwa 59% monomolekular vorhanden. — *Diphenyl- $\alpha$ -naphthylchlormethan*,  $C_{23}H_{17}Cl$ . Aus dem betreffenden Carbinol in Ä. mit trockenem HCl. Farblose Krystalle aus Lg. F. 163°. — *Phenylbiphenyl- $\alpha$ -naphthylmethyl*,  $C_{26}H_{21}$  (V.). Aus Phenylbiphenyl- $\alpha$ -naphthylchlormethan in Lg. mit Kupferbronze. Olivbraunes Krystallpulver. Tiefrotbraun l. in organischen Lösungsmitteln. Ist in Bzl. praktisch vollkommen monomolekular vorhanden. — *Phenylbiphenyl- $\alpha$ -naphthylchlormethan*,  $C_{26}H_{21}Cl$ . Aus  $\alpha$ -Bromnaphthalin, Magnesium und Phenylbiphenylketon und durch Behandeln des entstehenden Carbinols mit trockenem HCl. Farblose, rosettenförmig angeordnete Nadeln aus Lg. F. 194,5°. Gibt mit konz.  $H_2SO_4$  eine dunkelblauviolette Färbung.



(Gemeinsam mit Leopold Mair.) *Dibiphenylendi-p-anisyläthan*,  $C_{40}H_{30}O_2$  (VI.). Aus Biphenylen-p-anisylchlormethan in Bzl. mit Kupferbronze. Weißes Krystallpulver, aus Bzl. F. 170—190° je nach der Schnelligkeit des Erhitzens. F. im geschlossenen Röhrchen unter  $CO_2$  227—230°; wl. in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. Die Lsgg. färben sich in der Hitze braun und werden beim Erkalten wieder farblos. In trockenem Zustande an der Luft haltbar. Die Lsgg. (z. B. in Bzl.) absorbieren langsam Sauerstoff unter B. von *Biphenylenanisylmethylperoxyd*,  $C_{40}H_{30}O_4$ . Schief abgeschnittene Prismen aus Bzl. F. 192° unter Rotfärbung. — *Biphenylen-p-anisylchlormethan*,  $C_{10}H_{15}OCl$ . Aus p-Jodanisol, Magnesium und Fluorenon durch Behandlung des entstehenden Carbinols mit trockenem HCl. Zu Bündeln vereinigte, farblose Prismen oder Nadeln aus Lg. F. 149—151°. Gibt mit konz.  $H_2SO_4$  fuchsinrote Färbung.

Gegenseitige Verdrängung der Triarylmethyle aus den Triarylchlormethanen. (Bearbeitet von Anna Herzenstein.) Da bei der Darst. der Triarylmethyle, diese durch ein Metall aus ihren Chlorverb. verdrängt werden, ähnlich wie man ein Metall aus seinem Salz durch ein anderen Metall verdrängen kann, haben die Vf. versucht, ob sich auch die Triarylmethyle gegenseitig aus ihren Salzsgg. verdrängen können. Dies ist in der Tat bis zu einem gewissen Gleichgewichtszustande der Fall. So entsteht *Phenylidibiphenylmethyl* aus *Phenylidibiphenyl-*

chlormethan und Triphenylmethyl, was sich durch Farbvertiefung zu erkennen gibt. Ebenso tritt die tief rotbraune Färbung von Phenylbiphenylnaphthylmethyl auf, wenn man eine Lsg. von Triphenylmethyl in eine solche von Phenylbiphenylnaphthylchlormethan tropfen läßt.

Über Versuche zur Darstellung von neuartigen Verbindungen, welche dreiwertigen Kohlenstoff enthalten. (Bearbeitet von G. Racky und C. Bornhardt.) Die Vff. haben versucht, in den Triarylmethylen die eine der drei Arylgruppen durch andere Reste zu ersetzen. Über Verb. vom Typus  $(\text{Aryl})_2\text{C}\cdot\text{ONa}$  (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1182; C. 1911. I. 1841) kann erst später eingehend berichtet werden. Von einer Verb. vom Typus  $(\text{Aryl})_2\text{C}\cdot\text{OR}$ , dem Diphenylphenoxy-methyl, hat WIELAND (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2550; C. 1911. II. 1451) nachgewiesen, daß es bei gewöhnlicher Temp. dimolekular, in h. Lsg. aber zum Teil monomolekular existiert. Die Darst. von Verb. vom Typus  $(\text{Aryl})_2\text{C}\cdot\text{Alkyl}$  wird dadurch erschwert, daß die hierzu notwendigen Chlormethane, z. B. Diphenylmethylchlormethan, im allgemeinen nicht existenzfähig sind, sondern unter B. von asymm. Diaryläthylenen HCl abspalten. Es mußten daher Halogenverb. gewählt werden, bei denen diese Rk. ausgeschlossen ist. Aus dem Diphenylmonobromtrichloräthan,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{Br})\cdot\text{CCl}_3$ , wurde gleichzeitig mit dem Brom auch Chlor herausgenommen. Es wurde schließlich noch Diphenyltertiärbutylchlormethan,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{Cl})\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_3$ , untersucht. Dasselbe lieferte aber bei der Entziehung des Chlors keine Verb. mit dreiwertigem Kohlenstoff, sondern Tetraphenylditertiärbutyläthan, das die Dissoziationsfähigkeit der Hexaaryläthane nicht besitzt. Der Ersatz einer Arylgruppe in den Triarylmethylen durch eine Alkylgruppe nimmt also dem Radikal die Fähigkeit, in freiem Zustande zu existieren. Auch die Eigenschaften des Tetraphenylbernsteinsäureesters zeigen, daß die Triarylmethyle auch durch Substitution einer Arylgruppe durch die Carboxylgruppe ihre freie Existenzfähigkeit verlieren. Das Diphenylbromnitromethan lieferte mit Metall Verb. vom Typus  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}\cdot\text{NO}_2\text{Me}$ , indem nicht nur das Brom herausgenommen wurde, sondern gleichzeitig Salzbildung eintrat. Auch bei der Einw. von Triphenylchlormethan auf Diphenylnitromethankalium konnte keine Verb. mit dreiwertigem Kohlenstoff erhalten werden. Es wurde dann versucht, Stickstoffdioxid an Tetraaryläthylene zu addieren. — Tetra-biphenyläthylen,  $(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C}\cdot\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_2$ , liefert mit Stickstoffdioxid nur Diphenylbenzophenon, doch scheint als Zwischenprod. Tetra-biphenyldinitroäthan zu entstehen, das zu dem sehr unbeständigen Diphenylnitromethyl dissoziiert. — Tetra-biphenyläthylen,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}\cdot\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ , liefert mit Stickstoffdioxid nur *p*-Dinitrotetra-biphenyläthylen, d. h. es tritt Nitrierung im Benzolkern ein, aber auch hier scheint primär Addition an die Äthylenbindung stattzufinden. — Diphenyldichloräthylen,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}\cdot\text{CCl}_2$ , reagiert mit Stickstoffdioxid nicht. — Dibiphenylenäthylen,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}\cdot\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ , liefert dagegen mit Stickstoffdioxid glatt Dibiphenylen-dinitroäthan,  $\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2$ , (VII). Weiße Krystalle aus Eg. Bei gewöhnlicher Temp. vollkommen beständig. F. 178° unter Rotfärbung, Entw. von Stickoxyden und Übergang in gelbes Fluorenon. Die Rotfärbung deutet auf intermediäre B. von Biphenylen-nitromethyl, das aber offenbar sehr unbeständig ist. Liefert beim Erhitzen mit Phenol Nitrophenol und Dibiphenylenäthylen. Die Eigenschaften des schon bekannten Tetra-biphenyldichloräthans zeigen, daß durch Ersatz eines Arylrestes durch Halogen die Existenzfähigkeit der Verb. mit dreiwertigem Kohlenstoff aufhört. Dies wurde bestätigt durch die Unters. des Tetra-biphenyldichloräthans (s. unten), das ebenfalls keine Dissoziationsfähigkeit zeigt. Die Chloratome sind in dieser Verb. dagegen noch loser gebunden als in der vorhergenannten.

Diphenyltertiärbutylchlormethan,  $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{Cl} = (\text{C}_6\text{H}_5)_2\cdot\text{C}(\text{Cl})\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_3$ . Aus Trimethylessigester mit Phenylmagnesiumbromid und Behandlung des entstehenden

Carbinols mit HCl und Acetylchlorid. Farblose Krystalle aus Lg., F. 103—106°. Gibt mit Eg. und konz.  $H_2SO_4$  Gelbfärbung. Liefert mit Natrium in Xylol *Tetraphenyliditertärbutyläthan*. — *Diphenylmonobromtrichloräthan*,  $(C_6H_5)_2C(Br) \cdot CCl_3$ . Aus Diphenyltrichloräthan und Brom. Weiße Krystallkruste aus A., F. 87,5°. — *Dinitrotetraphenyläthylen*,  $C_{20}H_{18}O_4N_2 = (NO_2 \cdot C_6H_4)(C_6H_5)C : C(C_6H_5)(C_6H_4 \cdot NO_2)$ . Aus Tetraphenyläthylen in Chlf. mit fl. Stickstoffdioxid. Citronengelbe, lanzettförmige Krystalle aus A., F. 180—190°. — *Tetranitro- $\alpha$ -benzpinakolin*,  $C_{28}H_{10}O_9N_4$ . Aus Dinitrotetraphenyläthylen mit fl. Stickstoffdioxid. Gelbliche Nadeln aus Eg., F. 292°. — *Tetrabiphenyläthylen*. Aus Diphenylbenzophenonchlorid in Xylol mit Kupferbronze. — *Diphenylbenzophenonchlorid*,  $(C_6H_5 \cdot C_6H_4)_2CCl_2$ . Aus Diphenylbenzophenon und  $PCl_5$ . Weiße Nadeln aus Lg., F. 136°. Gibt mit konz.  $H_2SO_4$  Blaufärbung, mit Phenol Violettfärbung. — *Tetrabiphenyldichloräthan*,  $C_{50}H_{30}Cl_2 = (C_6H_5 \cdot C_6H_4)_2CCl \cdot CCl(C_6H_4 \cdot C_6H_5)_2$ . Aus Tetrabiphenyläthylen in  $CCl_4$  mit Chlor. Krystalle mit 1 Mol.  $CCl_4$ , das auch beim Umkrystallisieren aus A. + Bzl. nicht abgespalten wird. Farblose Prismen. Sintert bei 190°. F. ca. 240°. Konz.  $H_2SO_4$  gibt Violettfärbung, Phenol unbeständige Grünfärbung.

II. *Über die vermeintliche Existenz zweiwertigen Arsens.* (Mitbearbeitet von G. Racky.) Die Vf. haben von *Arsendijodid* und von *Tetraphenylkakodyl* Mol.-Gew.-Best. in sd. Bzl. ausgeführt und nachgewiesen, daß ersteres die Formel  $As_2J_4$ , letzteres die Formel  $C_{24}H_{20}As_2$  besitzt, und beide absolut nicht dissoziiert sind, also auch kein zweiwertiges Arsen enthalten. Da somit die wenigen Verb., welche bisher für die Existenz zweiwertigen Arsens zu sprechen schienen, in anderem Sinne erklärt werden müssen, so ist die Annahme einer zweiwertigen Oxydationsstufe des Arsens aufzugeben. — *Arsendijodid*,  $As_2J_4$ . Rote Prismen aus Xylol, F. 128° im geschlossenen Röhrchen unter  $CO_2$ . Ist in sd. Bzl. nicht dissoziiert. — *Tetraphenylkakodyl*,  $C_{24}H_{20}As_2 = (C_6H_5)_2As \cdot As(C_6H_5)_2$ . Aus Diphenylarsenoxyd beim Kochen mit A. und phosphoriger S. Farblose Blätter. Ist in sd. Bzl. nicht dissoziiert. Liefert bei der Oxydation an der Luft *Diphenylarsensäure*,  $(C_6H_5)_2AsOOH$ , F. 171°, Krystalle aus Lg.

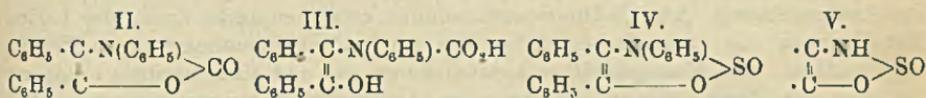
III. *Über eine Kohlenstoff-Siliciumdoppelbindung.* (Mitbearbeitet von Julius Renning.) Analog der Wasserabspaltung aus Diarylmonoalkylcarbinolen konnten die Vf. aus Diphenylmethylsilicol,  $(C_6H_5)_2Si(OH) \cdot CH_3$ , ein Siliciumkohlenstoffäthylen,  $(C_6H_5)_2Si=CH_2$ , erhalten. Die Silicium-Kohlenstoffdoppelbindung unterscheidet sich ganz wesentlich von der Kohlenstoffdoppelbindung, indem sie weder Brom addiert, noch alkal. Permanganatlsg. entfärbt. — *Diphenylmethylsilicol*,  $(C_6H_5)_2Si(OH) \cdot CH_3$ . Aus Siliciumtetrachlorid mit Phenylmagnesiumbromid und Methylmagnesiumjodid. Läßt sich nicht isolieren. Liefert bei der Dest. *Diphenylsilicokohlenstoffäthylen*,  $C_{13}H_{12}Si = (C_6H_5)_2Si=CH_2$ . Farb- und geruchlose Fl., Kp.<sub>720</sub> 266—268°. (LIEBIGS Ann. 394. 178—223. 26/11. [25/9.] 1912. München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.)

POSNER.

A. Mailhe, *Über die Nitroderivate des Diphenylenoxyds und Phenylxyds.* (Kurz. Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. 1912. II. 268.) Nachzutragen ist folgendes. Behandelt man das Dinitrodiphenylenoxyd in der Hitze mit rauchender  $HNO_3$ , so gelangt man zum Trinitrodiphenylenoxyd, gelbe Krystalle, F. 142 bis 143°. Wird diese Verb. der Einw. eines sd.  $H_2SO_4$ - $HNO_3$ -Gemisches unterworfen, so geht sie in Tetranitrodiphenylenoxyd, weißes Pulver, F. 172°, über. — Die früheren Angaben des Vfs. über die B. höherer Nitroderivate des Diphenylenoxyds, sowie diejenigen von MAILHE und MURAT (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 715; C. 1912. I. 1451) über die B. von Polynitroderivaten des Phenyläthers, welche mehr als 4 Nitrogruppen enthalten, sind als unzutreffend zu streichen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 11. 1011—14. 5/12. 1912.)

DÜSTERBEHN.

**Hamilton Mc Combie und John Wilfried Parkes, Kondensation von  $\alpha$ -Keto- $\beta$ -anilino- $\alpha$ , $\beta$ -diphenyläthan und seinen Homologen mit Chlorkohlensäureäthylester und Thionylchlorid.** (Vgl. EVEREST, MC COMBIE, Journ. Chem. Soc. London 99. 1746; C. 1911. II. 1934.) Die Rk. wurde nun auf ein anderes Acylderivat, nämlich die Carbäthoxyverb.,  $C_6H_5CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot N(C_6H_5) \cdot CO_2C_2H_5$  (I.), ausgedehnt. Aber beim Erhitzen mit  $NH_3$  wurde hier kein Glyoxalin gebildet, sondern 2-Keto-3,4,5-triphenyl-2,3-dihydrooxazol (II.). Das Ammoniak wirkt hierbei bloß als hydrolysierendes Mittel und dieselbe Wrkg. wird mit KOH in alkoh. Lsg. erzielt. — Der Mechanismus der Rk. ist wahrscheinlich der folgende: Die Carbäthoxyverb. gibt mit wenig Alkali eine stark gelbe Färbung, zweifellos infolge ihrer Existenz in der tautomeren Enolform (III.); dann wird aus der Carbäthoxy- und Hydroxylgruppe Alkohol abgespalten, wodurch das Oxazol entsteht. Dieser Ansicht entsprechend läßt sich das Oxazol auch direkt aus  $\alpha$ -Keto- $\beta$ -anilino- $\alpha$ , $\beta$ -diphenyläthan und Phosgen mittels Pyridin darstellen. — Die hier beschriebenen Dihydrooxazole sind außerordentlich beständig; verd. SS., Na-Amalgam,  $PCl_5$ , Anilin u. Phenylhydrazin sind ohne Einw.; die Verb. sind nicht basisch, sondern praktisch neutral. Dieses Verhalten dürfte auf die schützende und acidifizierende Wrkg. der drei Phenylgruppen zurückzuführen sein.



Läßt man auf  $\alpha$ -Keto- $\beta$ -anilino- $\alpha$ , $\beta$ -diphenyläthan statt Carbonylchlorid Thionylchlorid einwirken, so reagiert dieses sowohl mit der Hydroxyl- als auch mit der sekundären Aminogruppe und das Reaktionsprod. hat die Formel (IV.). Es ist analog den Oxazolen konstituiert, die CO-Gruppe ist aber durch eine SO-Gruppe ersetzt. Dieser neue heterocyclische Ring wird von den Vf. *Oxasulfinazolring* (V.) genannt, um die Zusammenhänge dieser Verb. mit den Oxazolen und den Sulfinsäuren anzuzeigen. Verb. IV. wäre dann *3,4,5-Triphenyloxasulfinazol*. Die Oxasulfinazole sind gelbe Fll., l. in A., nicht so beständig wie die Oxazole; beim Kochen mit konz. wss. Alkalien liefern sie  $\alpha$ -Keto- $\beta$ -anilino- $\alpha$ , $\beta$ -diphenyläthan; sie geben mit einem Tropfen konz.  $H_2SO_4$  eine emeraldgrüne Färbung. — Verss., das Phosgen oder Thionylchlorid durch Sulfurylchlorid zu ersetzen, führten zu schwefelfreien, in einem Benzolkern chlorierten Prodd.

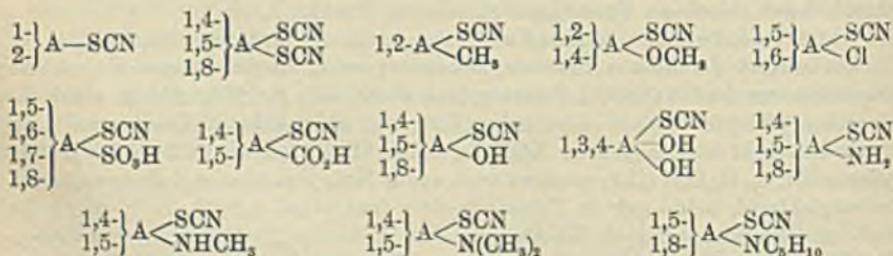
**Experimentelles.**  $\alpha$ -Keto- $\beta$ -carbäthoxyanilino- $\alpha$ , $\beta$ -diphenyläthan,  $C_{23}H_{21}O_3N$  (I.); aus  $\alpha$ -Keto- $\beta$ -anilino- $\alpha$ , $\beta$ -diphenyläthan mit wenig überschüssigem Chlorkohlensäureäthylester und  $NaHCO_3$ ; Prismen (aus absol. A.); F.  $102^\circ$ ; gibt in alkoh. Lsg. mit einem Tropfen Alkali eine gelbe Färbung, welche durch Zusatz von S. verschwindet; gibt mit  $1\frac{1}{2}$  Mol. KOH in alkoh. Lsg. 2-Keto-3,4,5-triphenyl-2,3-dihydrooxazol,  $C_{31}H_{15}O_2N$  (II.); entsteht auch aus  $\alpha$ -Keto- $\beta$ -anilino- $\alpha$ , $\beta$ -diphenyläthan u. Carbonylchlorid, beide gel. in Toluol; Nadeln (aus absol. A.); F.  $210^\circ$ ; sl. in Bzl.; wird von hochprozentigem Na-Amalgam zu Dibenzyl reduziert. —  $\alpha$ -Keto- $\beta$ -o-toluidino- $\alpha$ , $\beta$ -diphenyläthan,  $C_{21}H_{19}ON = C_6H_5CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot NHC_6H_4CH_3$ ; aus Benzoin und o-Toluidin bei  $130-140^\circ$  nach  $1\frac{1}{2}$  Stdn.; diamantglänzende Krystalle (aus Methylalkohol); F.  $80^\circ$ ; ll. in absol. A. —  $C_{21}H_{19}ON \cdot HCl$ ; Krystalle (aus Aceton); F.  $170^\circ$  (F. des Hydrochlorids der p-Verb.  $198^\circ$ ); geht mit Chlorkohlensäureester über in  $\alpha$ -Keto- $\beta$ -carbäthoxy-o-toluidino- $\alpha$ , $\beta$ -diphenyläthan,  $C_{24}H_{23}O_3N$ ; Platten (aus A.); F.  $96^\circ$ ; geht mit alkoh. KOH über in 2-Keto-4,5-diphenyl-3-o-tolyl-2,3-dihydrooxazol,  $C_{21}H_{17}O_2N$ ; Prismen (aus absol. A.); F.  $149^\circ$ . —  $\alpha$ -Keto- $\beta$ -m-toluidino- $\alpha$ , $\beta$ -diphenyläthan; aus Benzoin und m-Toluidin bei  $150^\circ$  nach 12 Stdn.; gelbe Kryställchen (aus A.); F.  $123^\circ$ . —  $C_{21}H_{19}ON \cdot HCl$ ; Krystalle (aus Eg.); F.  $208^\circ$ . —  $\alpha$ -Keto- $\beta$ -carbäthoxy-m-toluidino- $\alpha$ , $\beta$ -diphenyläthan; Prismen (aus A.); F.  $103^\circ$ . —

2-Keto-4,5-diphenyl-3-m-tolyl-2,3-dihydrooxazol; Nadeln (aus A.); F. 203°. —  $\alpha$ -Keto- $\beta$ -carbäthoxy-p-toluidino- $\alpha,\beta$ -diphenyläthan; Prismen (aus A.); F. 133°. — 2-Keto-4,5-diphenyl-3-p-tolyl-2,3-dihydrooxazol; Nadeln (aus A.); F. 227°.

3,4,5-Triphenyloxasulfinazol,  $C_{30}H_{15}O_2NS$  (IV.); aus  $\alpha$ -Keto- $\beta$ -anilino- $\alpha,\beta$ -diphenyläthan, gel. in Pyridin, mit Thionylchlorid in Toluol; gelbes, l. Pulver (aus PAe. oder absol. A.); F. 128°. — 4,5-Diphenyl-3-m-tolyloxasulfinazol,  $C_{21}H_{17}O_2NS$ ; gelbes Pulver (aus A.); F. 102°. — 4,5-Diphenyl-3-p-tolyloxasulfinazol; gelbes Pulver (aus A. oder PAe.); F. 134°. (Journ. Chem. Soc. London 101. 1991—98. Oktober 1912. Chem. Abt. Univ. Edgbaston, Birmingham.) BLOCH.

Ludwig Gattermann, *Die Mercaptane des Anthrachinons*. (Erste Abhandlung.)

Im 1-Nitroanthrachinon ist die Nitrogruppe beweglich und läßt sich z. B. bei der Einw. von Na-Alkoholaten durch Oxalkylreste ersetzen. Die Einw. von alkoh. KSH hat aber nicht den Ersatz durch die SH-Gruppe zur Folge, sondern einfache Reduktion zum Amin. Dagegen wird die Nitrogruppe bei Einw. von Alkalisalzen aromatischer Mercaptane durch den Mercaptanrest ersetzt, wobei die aromatischen Äther von Anthrachinonmercaptanen sich glatt mit fast theoret. Ausbeute bilden:  $1-A \cdot NO_2 + KSC_6H_5 = 1-A \cdot SC_6H_5 + KNO_2$  (A = ein- oder mehrwertiger Rest des Anthrachinons). Aus 1,5-Dinitroanthrachinon entstehen durch Ersatz der beiden  $NO_2$ -Gruppen die aromatischen Äther des 1,5-Anthrachinondimercaptans (Dithioanthrarufins). Die Mercaptanäther krystallisieren gut und sind meistens orangerot gefärbt; alle Verss., sie zu den gesuchten Anthrachinonmercaptanen zu verseifen, blieben erfolglos. Die Herst. solcher gelang jedoch auf dem nachstehend beschriebenen Wege unter Benutzung der Eigenschaft organischer Rhodanide, sich durch SS. oder Schwefelalkalien zu Mercaptanen aufspalten zu lassen. Beim Verkochen der Diazorhodanide, welche sich aus den primär dargestellten Diazosulfaten durch Zusatz von Rhodankalium bilden, entstehen unter Abspaltung von N in glatter Rk. Kernrhodanide (diese Rk. bildet ein Analogon zum Ersatz der Diazogruppe durch Jod). Mit alleiniger Ausnahme des 2-Rhodananthrachinons wurden dabei nie größere Mengen der entsprechenden Oxyanthrachinone nebenher gebildet. Auch Diamine sind dieser Rk. zugänglich, wobei Dirhodanide oder Aminomonorhodanide erhalten werden können. Auf diesem Wege sind die folgenden Rhodanide dargestellt worden:

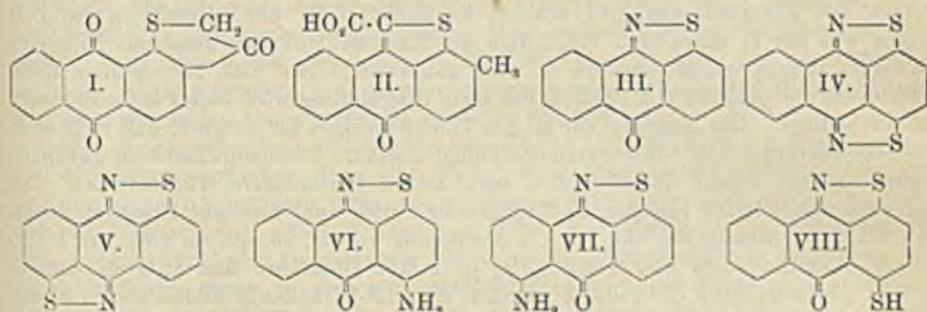


Die gut krystallisierenden Rhodanide sind gelb oder gelbbraun gefärbt. Durch den Eintritt von Hydroxylen geht die Farbe in Orange über, während die basischen Derivate rotviolett bis violett gefärbt sind.

Diazotiert man 4-Nitro-1-anthrachinon u. verkocht das Diazosulfat mit Rhodankalium, so erhält man nicht das zu erwartende Nitrorhodanid, sondern das 1,4-Dirhodanid. Es wird also beim Verkochen in wss. Lsg. die Nitrogruppe durch die Rhodangruppe ersetzt. Dagegen entsteht beim Verkochen der gleichen Diazoverb. mit KJ glatt das 1-Jod-4-nitroanthrachinon, wieder ein Beweis dafür, wie gern ein schwefelhaltiger Rest mit einer S-Bindung an den Kern tritt. Chlor wird wie die

Nitrogruppe durch Rhodan ersetzt: beim Verkochen von diazotiertem 1-Amino-4-chloranthrachinon mit Rhodankalium entsteht das 1,4-Dirhodanid.

Die Aufspaltung der Rhodanide zu Mercaptanen erfolgt mit größter Leichtigkeit durch alkoh. KOH oder NaOH (10%ig. KOH), wobei intensiv gefärbte Salze der Mercaptane neben cyansaurem Kalium oder Spaltungsprodd. von diesem entstehen. — Bezüglich der Farbe der Alkalisalze der Mercaptane zeigt sich wie beim Fluorescein, daß beim Ersatz von O durch S eine Vertiefung eintritt. Beim Übergang von Chinizarin über Monothiochinizarin in Dithiochinizarin ändert sich die Farbe der Alkalisalze von Violett über Reinblau nach Grün. — In der Reihe der Mercaptane übt die Stellung der Substituenten auf die Färbung der Salze den gleichen Einfluß aus wie in der Reihe der Oxyderivate; 1-Mercaptan ist in alkal. Lsg. tiefer gefärbt, als 2-Mercaptan. Bei den Disubstitutionsprodd. (Dithioverb. u. Aminomercaptanen) sind diejenigen, welche zwei auxochrome Gruppen in 1,4-Stellung enthalten, den 1,5- und 1,8-Isomeren gegenüber auch hier durch eine tiefere Färbung ausgezeichnet. Der Eintritt nichtauxochromer Substituenten ruft bei den Mercaptanen nur eine geringfügige Änderung der Standardfarbe hervor (z. B. bei 5-Chlor-1-mercaptan und Sulfosäuren des 1-Mercaptans).



Derivate der Mercaptane. Die Mercaptane des Anthrachinons lassen sich durch Oxydation in gut krystallisierte Disulfide überführen. Die Eigenfarbe dieser ist in gesetzmäßiger Weise von der Art, Zahl und Stellung der Substituenten abhängig. Aus Dimercaptanen können keine einheitlichen Disulfide erhalten werden. Mit Halogenalkylen reagieren die Mercaptane leicht (selbst in wss.-alkoh.-alkal. Lsg.) unter B. von Mercaptanäthern. Diese Sulfide lassen sich in *Sulfone* überführen. Auch Dihalogenkohlenwasserstoffe reagieren glatt mit 2 Mol. der Mercaptane, z. B. bilden sich aus Äthylenbromid Derivate des Dithioglykols, z. B.  $A \cdot S - CH_2 \cdot CH_2 - S \cdot A$ . Die größere Reaktionsfähigkeit der Mercaptane gegenüber den Oxyanthrachinonen zeigt sich ferner darin, daß erstere leicht und glatt auch mit Halogenen reagieren, welches an einem doppelt gebundenen C-Atom haftet; aus 1-Mercaptan und *s*-Dichloräthylen erhält man z. B. den Acetylenäther  $A \cdot S - CH : CH - S \cdot A$ . Während der Äthylenäther gelb gefärbt ist, zeigt der Acetylenäther tiefrote Farbe (Vertiefung durch die Doppelbindung). Mit Monochloressigsäure bilden sich Anthrachinoylderivate der Thioglykolsäure,  $A \cdot S - CH_2CO_2H$ ; die Alkalisalze derselben zeigen nicht mehr die intensive Färbung der Mercaptansalze.

In der Anthrachinonreihe lassen sich — infolge der großen Krystallisationsfähigkeit — Mercaptanderivate darstellen, welche in niedriger molekularen Reihen bisher nicht beschrieben sind. Aus 1-Mercaptan in alkal. Lsg. und einem großen Überschuß von Äthylenbromid entsteht durch Ersatz des H-Atoms der SH-Gruppe durch den Bromäthylrest der Bromäthyläther des Mercaptans,  $A \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$ , welcher gelb gefärbt ist. Aus ihm läßt sich HBr abspalten zum entsprechenden Vinyläther  $A \cdot S \cdot CH : CH_2$ , welcher durch das Vorhandensein der Doppelbindung

tief braunrot gefärbt ist. Durch Bromanlagerung geht er in den intensiv gelb gefärbten Dibromäthyläther  $A \cdot S \cdot CHBr \cdot CH_2Br$  über. Aus ihm läßt sich zweimal  $HBr$  abspalten, wobei der rot gefärbte Acetenyläther  $A \cdot S \cdot C : CH$  entsteht; dieser vermag ein schwach verpuffendes Silbersalz zu bilden. — In gleicher Weise läßt sich aus dem 1-Mercaptan und Dichloräthylen der Monochlorvinyläther  $A \cdot S \cdot CH : CHCl$  gewinnen, welcher durch Abspaltung von  $HCl$  ebenfalls den Acetenyläther  $A \cdot S \cdot C : CH$  liefert. — Der Bromäthyläther liefert mit Kaliumacetat das Acetylderivat  $A \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O_2CCH_3$ , eines Oxäthyläthers  $A \cdot S \cdot CH_2CH_2 \cdot OH$ , mit Alkoholaten Äther  $A \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OR$  des gleichen Oxäthyläthers. Aus dem Dibromäthyläther und absol.  $A$ . bildet sich der Diäthyläther eines Dioxäthylmercaptanäthers  $A \cdot S \cdot CH(OC_2H_5) \cdot CH_2OC_2H_5$ , während sich mittels alkoh.  $KOH$  ein Äthoxyvinyläther  $A \cdot S \cdot C(OC_2H_5) : CH_2$  bildet, welcher rot gefärbt ist. Dessen Konstitution ist aber nicht sicher; abgesehen von Stereoisomerie könnte ihm auch die Formel  $A \cdot S \cdot CH : CH \cdot OC_2H_5$  zukommen. — Erhitzt man den Dibromäthyläther mit Pyridin, so spalten sich nicht 2 Mol.  $HBr$  ab, sondern 2 Mol. Methylenbromid, u. es entsteht der oben erwähnte Acetylenäther des Mercaptans.

**Ringschluß an der 1-Mercaptangruppe.** Wird Anthrachinoylthioglykolsäure mit Essigsäureanhydrid erhitzt, so findet nicht nur Abspaltung von  $H_2O$  statt, was zur B. eines dem Thioindigo der Anthrachinonreihe zugrunde liegenden Körpers führen würde, sondern es wird außerdem 1 Mol.  $CO_2$  abgespalten u. ein *Thiophenring* gebildet (I.). Durch die neue Ringbildung wird eine Farbenänderung nicht bedingt. Die Neigung zur B. des Thiophenringes ist so groß, daß z. B. beim 2-Methylantrachinon-1-mercaptan die Thioglykolsäure überhaupt nicht zu gewinnen war, sondern direkt das Thiophen und dessen Carbonsäure (II.) entstand. Die hier besonders leicht verlaufende Ringbildung dürfte wohl sterische Ursachen haben. — Werden  $\alpha$ -Rhodanide mit  $NH_3$  in der Bombe erhitzt, so spalten sich aus 1 Mol. eines Monorhodanids und 1 Mol.  $NH_3$  je 1 Mol. Blausäure und  $H_2O$  ab, und es findet *Thiazolbildung* (III.) statt; aus 1,4- und 1,5-Dirhodanid bilden sich 1,4- und 1,5-Antrachinodithiazol (IV.) und (V.). Alle diese Thiazole sind hellgelb gefärbt, so daß durch diesen ein- oder mehrfachen Ringschluß keine wesentliche Farbenänderung hervorgerufen worden ist. Aus 1,4- und 1,5-Aminorhodanid werden die Aminothiazole (VI.) und (VII.) gewonnen, von denen ersteres intensiv goldgelb, letzteres wie 1-Aminoanthrachinon rot ist. In diesen Aminothiazolen kann die Aminogruppe durch Rhodan und dieses wieder durch die Mercaptangruppe ersetzt werden; die so entstehenden *Thiazolmercaptane* (VIII.) haben violette, alkal. Lsg., wie das Anthrachinon-1-mercaptan selbst, so daß der Thiazolring hier wieder ohne Einfluß auf die Färbung ist.

**Die Mercaptane des Anthrachinons als Farbstoffe.** Der Färbvorgang bei Wolle beruht darauf, daß bei niederen Temp. das freie Mercaptan sich mit der Wolle vereinigt, worauf bei höherer Temp. (oberhalb  $50^\circ$ ) eine Oxydation des Mercaptans zum Disulfid erfolgt. Ein Beweis dafür, daß beim Ausfärben auf der Faser sich Disulfide bilden, wurde dadurch erbracht, daß die bei niedriger Temp. gegen Seife unbeständige Mercaptanfärbung, mit k. verd.  $H_2O$ , behandelt, die seifenechte Disulfidfärbung entstehen ließ. Ein direkter Beweis ließ sich dadurch erbringen, daß aus Mercaptansulfosäuren (1,5, 1,6 und 1,7) die reinen Disulfiddisulfosäuren in kryst. Zustand dargestellt wurden, welche große Affinität zur Wollfaser haben; die damit erhaltenen Färbungen waren nun absolut gleich denjenigen, welche die entsprechenden Mercaptansulfosäuren lieferten. — Seide wird von den Mercaptanen wesentlich schwächer angefärbt als Wolle, Baumwolle wird nicht gefärbt. — Die Disulfidfarbstoffe zeichnen sich durch großes Egalisierungsvermögen aus. — Die Oxydation der 2-Mercaptane auf der Wolle oder in Lsg. vollzieht sich schwieriger als die der 1-Mercaptane; es wird hier nach 1-stdg. Kochen noch viel

Mercaptan heruntergeseift. So kann 2-Mercaptan ohne Schwierigkeit durch Umkrystallisieren gereinigt werden. Wie 2-Mercaptan verhalten sich auch dessen Sulfosäuren (allgemeiner Unterschied zwischen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Mercaptanen). — 1,4-, 1,5- u. 1,8-Dimercaptan verhalten sich äußerlich wie  $\beta$ -Mercaptan. Der Grund für die mangelnde Farbstoffnatur ist hier aber darin zu suchen, daß bei der Oxydation nicht ein einziges neutrales Disulfid sich bilden kann, sondern daß Gemische von Polydisulfiden entstehen, die an den Endmolekülen noch je eine freie SH-Gruppe enthalten. — Beim 1-Mercaptan ruft die Einführung nicht auxochromer Gruppen keine wesentliche Veränderung der Grundfarbe hervor; durch auxochrome basische Gruppen wird die Färbung jedoch wesentlich modifiziert, und zwar vertieft eine auxochrome Gruppe in der 4-Stellung auch hier mehr, als wenn sie in der 5- oder 8-Stellung sich befindet. Auch bestätigt sich hier, daß die 1,8-Derivate tiefer gefärbt sind als die entsprechenden 1,5-Derivate. — Ersetzt man in der Aminogruppe der Aminomercaptane ein H-Atom durch Alkyl, so wird die Farbe weiterhin vertieft, noch weiter, wenn zwei Alkylreste in die Aminogruppe eingeführt werden. Auch bei den sekundären und tertiären Aminen wiederholt sich die Gesetzmäßigkeit, daß die 1,4-Stellung bezüglich der Vertiefung besonders bevorzugt ist. — Durch die Einführung einer auxochromen Oxygruppe in das 1-Mercaptan wird eine Vertiefung der Farbe hervorgerufen, wenn erstere sich in der 4-Stellung befindet. Tritt jedoch die Oxygruppe in die 5-Stellung, so wird das ursprüngliche Gelb nur wenig nuanciert (auch hier Bevorzugung der 1,4-Stellung). Die Färbungen sind trotz der freien Oxygruppen gegen Seife beständig.

Wie die Eigenfarbe der Thiazolmercaptane, so sind auch die Ausfärbungen mit denselben gegenüber dem einfachen 1-Mercaptan kaum verändert. — Die Oxymercaptane erwiesen sich als polychromatische Farbstoffe; sie ziehen auch auf mit Metalloxyden gebeizte Wolle in Form von Metallacken. Bevorzugt ist hier wieder das 4-Oxy 1-mercaptan. Da das nichtsubstituierte 1-Mercaptan auf gebeizter Wolle genau so wie auf ungebeizter anfärbt, die SH-Gruppe somit der Lackbildung nicht fähig ist, so müssen die Färbungen der Oxymercaptane auf ungebeizter Wolle in der Weise zustande kommen, daß sich zunächst die Dioxydisulfide bilden, welche dann, sobald sie auf der Faser haften, mit dem Metalloxyd an den Oxygruppen beim längeren Kochen Salzbildung eingehen, welche beide Phasen auch an der Farbenveränderung während des Färbeprozesses beobachtet werden können.

Die Äther der Mercaptane als Farbstoffe. In 1-Nitroanthrachinon-sulfosäuren wird die Nitrogruppe bei Einw. von aromatischen Mercaptanen schon in wss.-alkal. Lsg. mit größter Leichtigkeit durch einen Thioarylrest ersetzt. Die so erhaltenen Sulfosäuren sind Wollfarbstoffe und werden zum Unterschied von den Disulfidfarbstoffen als Sulfidfarbstoffe bezeichnet. Auch mit Benzylmercaptan und aliphatischen Mercaptanen gelingt die Rk., aber mit schlechterer Ausbeute, indem überdies die Mercaptane in Disulfide übergehen und dabei die Nitrosulfosäure zur Aminosulfosäure reduzieren. — Auf die färbenden Eigenschaften ist weder die Natur des Mercaptans, noch die Stellung der Sulfogruppe von wesentlichem Einfluß. In allen Fällen werden gelbe Töne erzeugt, die nur wenig nach Orange oder Gelbbraun variieren. Die Affinität zur Wollfaser ist groß, die Färbungen sind gegen Seife sehr beständig. Zu dieser Klasse von Farbstoffen gehören auch die Alkyläther der Mercaptansulfosäuren.

Gemischte Disulfid-Sulfidfarbstoffe. Erhitzt man 1-Amino-4-nitroanthrachinon mit aromatischen Mercaptanen, so wird auch hier die Nitrogruppe glatt durch den Mercaptanrest ersetzt, und man erhält *Aminothioäther*. Diese lassen sich diazotieren und in Kernrhodanide überführen. Durch Aufspalten erhält man *Thioäthermercaptane*, die als Disulfide Wolle färben und die Mercaptan-

reaktionen geben. Durch den Eintritt der selbst chromophoren Thioäthergruppe wird die Färbung von Gelb zum intensiven Orange vertieft.

II. Spezieller Teil. (Vergleiche auch den allgemeinen Teil.) A. Mercaptane. *Diazotierung der Amine in konz. Schwefelsäure* als Lösungsmittel. Es wurde mit *Nitrosylschwefelsäure* diazotiert. Letztere wurde in der Weise dargestellt, daß möglichst reines  $\text{NaNO}_2$  (3–5% über die Theorie) in feinpulverisiertem Zustande unter Wasserkühlung allmählich in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  unter Umrühren eingetragen (dabei dürfen nur Spuren von  $\text{NO}_2$  entweichen) und dann noch kurze Zeit auf dem Wasserbade auf 40–50° erwärmt wurde, bis vollkommene Lsg. eingetreten ist. Bei der Diazotierung läßt man zur Lsg. des Amins unter Umrühren die Nitrosylschwefelsäure tropfenweise zufließen. Fällt beim Verd. einer Probe mit Eis oder W. ein intensiv gefärbter Nd. aus, so ist noch nichtdiazotiertes Amin vorhanden. Scheidet sich das Diazosulfat aus der Lsg. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit Eis nicht fest ab, so wird das Amin in konz. Schwefelsäure gelöst, das Sulfat durch Eis ausgefällt und mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{NaNO}_2$  diazotiert. Bei Aminen mit noch einem tertiären Amiurest kann die Anwendung von konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  überhaupt umgangen werden. — *Darst. der Rhodanide*. Sind die Diazosulfate in nicht zu viel k. W. wl., so wird die Lsg. unter Kühlung (auch von außen) auf zerkleinertes Eis gegossen u. abgesaugt (event. mit Alkalisulfat ausgesalzen), die Diazoverb. in W. gelöst oder aufgeschlämmt u. mit einer 20%ig. wss. Lsg. von Rhodankalium versetzt; das kristallisierte tiefgefärbte Diazorhodanid wird auf dem Wasserbade, dann über freier Flamme erwärmt. — Die Aufspaltung der Rhodanide erfolgt mit alkoh. Kali, die der Rhodansulfosäuren verläuft quantitativ beim Kochen mit wss. Kali.

1. *Anthrachinon-1-mercaptan*, 1-A-SH. (Vgl. auch bezüglich der Formeln den allgemeinen Teil.) *Rhodanid*,  $\text{C}_{16}\text{H}_7\text{O}_2\text{NS}$ ; aus 1-Aminoanthrachinon (Diazorhodanid rote Nadeln); gelbe Nadeln (aus Nitrobenzol); F. 241°; wl. in Ä., A., Bzl. und Eg. — *Disulfid*,  $\text{C}_{28}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{S}_2$ ; mit Ferricyankali oder Luft dargestellt; gelbe, rhombische Tafeln (aus Nitrobenzol); F. über 350°. — *Methyläther des Mercaptans*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}$ ; gelbe Nadeln; F. 208°; gibt mit  $\text{CrO}_3$  in Eg. das *Sulfon des Methyläthers*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{S}$ ; hellgelbe Prismen (aus Eg.); F. 251°. — *Äthyläther*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}$ ; gelbe Prismen (aus A.); F. 183°. — *Sulfon desselben*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{S}$ ; hellgelbe Prismen (aus verdünntem Eg.); F. 210°. — *Benzyläther*,  $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}$ ; goldgelbe Nadeln (aus Eg.); F. 241°. — *Sulfon desselben*,  $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{S}$ ; hellgelbe Nadeln (aus Eg.); F. 231°. — *Äthylenäther*,  $\text{C}_{30}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{S}_2 = \text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{O}_2\text{H}_7\text{C}_{14}$ ; kanariengelbe Nadeln (aus Nitrobenzol); F. über 350°; gibt mit  $\text{CrO}_3$  in Eg. das *Disulfon des Äthylenäthers*,  $\text{C}_{30}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{S}_2$ ; hellgelbe Prismen (aus Eg.); F. 185°. — *Benzylester des Mercaptans*,  $\text{C}_{21}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{S}$ ; hellgelbe Nadeln (aus Eg.); F. 207°. — *Anthrachinoylthioglykolsäure*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{S}$ ; gelbe Nadeln (aus Nitrobenzol); F. 250°. — *Äthylester derselben*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{S}$ ; hellgelbe Nadeln (aus Eg.); F. 148°. — *Sulfoxyd der Thioglykolsäure*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{S}$ ; dargestellt mit k. rauch.  $\text{HNO}_3$ ; hellgelbe Nadeln (aus Eg.); F. 240°. — *Äthylester desselben*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{S}$ ; gelbliche Nadeln (aus A.); F. 144°.

*Bromäthyläther des Mercaptans*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{BrS}$ ; aus dem 1-Rhodanid mit alkoh. Kali u. Äthylenbromid; gelbe Nadeln (aus Eg.); F. 180°; geht mit alkoh. KOH über in den *Vinyläther*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}$ ; braunrote Nadeln (aus A.); F. 163°; gibt in Chlf. mit Brom den *Dibromäthyläther*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{Br}_2\text{S}$ ; goldgelbe Nadeln (aus Bzl. + Lg.); F. 160°; geht mit wss. Kalilauge und A. über in den *Acetyläther*,  $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_2\text{S}$ ; aus dem 1-Rhodanid mit alkoh. KOH u. s-Dichloräthylen; goldgelbe, glänzende Nadeln oder Tafeln (aus Bzl. oder Essigester); F. 198–199°. — Ag-Salz; roter, schleimiger Nd.; verpufft beim Erhitzen.

*Anthrachinon-1-mercaptanoxyäthyläther*. Acetat des Äthers,  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{S}$ ; aus dem Bromäthyläther mit Eg., Essigsäureanhydrid und Kaliumacetat; gelbe Nadeln (aus A.); F. 148°. — *Freier Oxäthyläther*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{S}$ ; aus dem Acetat und wss. KOH;

orangerote Nadeln (aus Toluol); F. 178°. — Benzoat des Oxäthyläthers,  $C_{23}H_{16}O_4S$ ; gelbe Nadeln (aus Toluol); F. 201°. — *Äthoxyäthyläther*,  $C_{18}H_{16}O_3S$ ; aus dem Bromäthyläther und A. bei 130°; rötlichgelbe Nadeln (aus A.); F. 129°. — *Anthrachinon-1-mercaptandimethoxyäthyläther*,  $C_{18}H_{16}O_4S$ ; aus dem Dibromäthyläther mit absol. Methylalkohol; gelbe Nadeln (aus Methylalkohol); F. 156°. — In gleicher Weise entsteht mit A. der *Anthrachinon-1-mercaptandiäthoxyäthyläther*,  $C_{20}H_{20}O_4S$ ; gelbe, breite Nadeln (aus A.); F. 156°. — *Anthrachinon-1-mercaptanäthoxyvinyläther*,  $C_{18}H_{14}O_3S$ ; aus dem Dibromäthyläther in A. und KOH beim Sieden; dunkelrote Blätter (aus A.); F. 197—198°. — Mit Methylalkohol statt A. bildet sich der *Methoxyvinyläther*,  $C_{17}H_{12}O_3S$ ; rote Nadeln (aus A.); F. 215°. — *Anthrachinon-1-mercaptannonochlorvinyläther*,  $C_{16}H_9O_2ClS$ ; aus 1-Rhodananthrachinon mit Methylalkohol, KOH und s-Dichloräthylen; rote Nadeln (aus Essigester); F. 174—175°. — *Acetylenäther des Anthrachinon-1-mercaptans*,  $C_{30}H_{16}O_4S$ ; aus mit alkoh. KOH gespaltenem 1-Rhodanid mit Dichloräthylen; aus dem Dibromäthyläther und Pyridin bei 150°; bei der Einw. von überschüssigem Dichloräthylen auf 1-Mercaptan; dunkelrote Blätter (aus Nitrotoluol); F. 341°.

2. *Anthrachinon-2-mercaptan*, 2-A·SH. *Rhodanid*; wurde im Apparat von KEMPF der Sublimation im Vakuum unterworfen; goldgelbe Nadeln (aus Eg. oder aus Nitrobenzol + A.); F. 205°. — *Anthrachinon-2-mercaptan*,  $C_{14}H_8O_3S$ ; derbe, gelbe Nadeln (aus Eg.); F. 206°. — *Disulfid*; aus der alkal. Mercaptanlg. mit Ferricyankalium; hellgelbe Nadeln (aus Nitrobenzol); F. 257°. — *Methyläther des Mercaptans*; hellgelbe Nadeln (aus A.); F. 162°. — *Sulfon des Methyläthers*; hellgelbe Prismen (aus verd. Eg.); F. 230°. — *Äthyläther*; goldglänzende Nadeln (aus A.); F. 138°. — *Sulfon des Äthyläthers*; hellgelbe Prismen (aus Eg.); F. 154°. — *Benzyläther*; goldgelbe Nadeln (aus A.); F. 138°. — *Sulfon des Benzyläthers*; hellgelbe Prismen (aus Eg.); F. 212°. — *Äthylenäther*; gelbe Nadeln (aus Nitrobenzol); F. 302°. — *Allyläther*,  $C_{17}H_{14}O_2S = C_{14}H_7O_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH=CH_2$ ; gelbe Nadeln (aus A.); F. 126°. — *Sulfon des Allyläthers*,  $C_{17}H_{12}O_4S$ ; hellgelbe Nadeln (aus A.); F. 159°. — *Benzoyl ester des Mercaptans*; hellgelbe Nadeln (aus Eg.); F. 180°. — *Anthrachinoylthioglykolsäure*; gelbe Nadeln (aus Nitrobenzol); F. 202°. — *Methylester derselben*,  $C_{17}H_{12}O_4S$ ; gelbe Nadeln (aus A.); F. 131°. — *Äthylester*; goldglänzende Nadeln (aus A.); F. 112°. — *Sulfoxyd der Thioglykolsäure*; hellgelbe Prismen (aus Nitrobenzol); F. 247°. — *Äthylester desselben*; hellgelbe Nadeln (aus Eg.); F. 215°.

*Bromäthyläther*; hellgelbe Nadeln (aus Eg.); F. 172°. — *Vinyläther*; goldgelbe Nadeln (aus verd. A.); F. 133°. — *Dibromäthyläther*; gelbe Tafeln (aus Bzl. u. Lg.); F. 133,5°. — *Anthrachinon-2-mercaptanoxäthyläther*; gelbe Nadeln (aus Toluol) F. 137°. — Acetat des Äthers; hellgelbe Nadelbüschel (aus verd. Eg.); F. 128°. — Benzoat; gelbe Nadeln (aus Toluol); F. 123,5°. — *Äthoxyäthyläther*; gelbe Nadeln (aus A.); F. 110°. — *Diäthoxyäthyläther*; gelbe Nadeln (aus A.); F. 106°. — *Acetylenäther*; rote Blättchen (aus Pyridin); F. 323°.

3. *2-Methylanthrachinon-1-mercaptan*. *Rhodanid*,  $C_{16}H_8O_3NS$ ; aus 2-Methyl-1-aminoanthrachinon vom F. 202°; hellgelbe Nadeln (aus Eg.); F. 193—194°. — *Disulfid*,  $C_{32}H_{18}O_4S_2$ ; gelbe Nadeln (aus Eg.); F. 247°. — *Methyläther*,  $C_{16}H_{12}O_2S$ ; orangerote Nadeln (aus A.); F. 124°. — *Sulfon des Methyläthers*,  $C_{18}H_{12}O_4S$ ; gelbrote Tafeln (aus verd. Eg.); F. 198°. — *Äthyläther*,  $C_{17}H_{14}O_2S$ ; orangerote Blättchen (aus A.); F. 99°. — *Benzyläther*,  $C_{21}H_{16}O_2S$ ; orangerote, breite Nadeln (aus A.); F. 139°.

4. *4-Methoxyanthrachinon-1-mercaptan*; aus 1-Amino-4-methoxyanthrachinon, dargestellt durch Nitrieren von 1-Methoxyanthrachinon. — *Rhodanid*,  $C_{16}H_9O_3NS$ ; gelbe Nadeln (aus Eg.); F. 245°. Diazorhodanid; krystallinisch, dunkelrot. — *Disulfid*,  $C_{30}H_{18}O_6S_2$ ; rote Nadeln (aus Xylol); F. 282—283°. — *Benzyläther*,  $C_{22}H_{16}O_3S$ ;

dunkelrote Blättchen (aus A.); F. 200°. — *Sulfon des Benzyläthers*,  $C_{22}H_{16}O_6S$ ; hellrote Prismen (aus Eg.); F. 197°. — *Allyläther*,  $C_{18}H_{14}O_6S$ ; rote Nadeln (aus A.); F. 148°. — *Thioglykolsäure*,  $C_{17}H_{12}O_6S$ ; hellrote Nadeln (aus Eg.); F. 220°.

5. *4-Aminoanthrachinon-1-mercaptan*. *Rhodanid*,  $C_{15}H_8O_2N_2S$ ; aus 4-Diaminoanthrachinon; rotviolette Nadeln (aus Xylol); F. 256°. — *Disulfid*,  $C_{28}H_{10}O_4N_2S_2$ ; aus alkal. Mercaptanls. mit 3%ig.  $H_2O_2$ ; violette Nadeln (aus Nitrobenzol); F. über 300°. — *Methyläther des Mercaptans*,  $C_{15}H_{11}O_2NS$ ; violettrote Nadeln (aus verd. A.); F. 200° unter Zers. — *Benzyläther*,  $C_{21}H_{15}O_2NS$ ; violette Nadeln (aus A.); F. 225°; geht in Eg. mit 15%ig.  $H_2O_2$  über in das *Sulfon des Benzyläthers*,  $C_{31}H_{15}O_4NS$ ; braungelbe Nadeln (aus A.); F. 264°. — *Allyläther*,  $C_{17}H_{13}O_2NS$ ; rotviolette Nadeln (aus A.); F. 175°. — *Acetylderivat des Rhodanids*,  $C_{17}H_{10}O_2N_2S$ ; hellrote Nadeln (aus Toluol); F. 263°. — *Acetylderivat des Methyläthers*,  $C_{17}H_{13}O_2NS$ ; rote Nadeln (aus Bzl.); F. 226° unter Zers. — *Thioglykolsäure*,  $C_{16}H_{11}O_4NS$ ; rote Nadeln (aus A.); F. 206° unter Zers.

6. *4-Methylaminoanthrachinon-1-mercaptan*,  $C_{16}H_{12}O_2N_2$ ; violette Blätter (aus Pyridin); F. 195°. *Diacetylverb.*,  $C_{19}H_{10}O_4N_2$ ; braune Nadeln (aus Eg.); F. 278°. — *Rhodanid*,  $C_{16}H_{10}O_2N_2S$ ; dunkelviolette Nadeln (aus Eg.); F. 242—243°. — *Disulfid*,  $C_{30}H_{20}O_4N_2S_2$ ; dunkelviolette Nadeln (aus Xylol unter Zusatz von A.); F. 280°. — *Methyläther*,  $C_{16}H_{13}O_2NS$ ; violette Nadeln (aus A.); F. 210°. — *Thioglykolsäure*,  $C_{17}H_{13}O_4NS$ ; dunkelviolette Blättchen (aus Eg.); F. 232°.

7. *4-Dimethylaminoanthrachinon-1-mercaptan*. *Rhodanid*,  $C_{17}H_{12}O_2N_2S$ ; bordeauxrote Nadeln (aus Toluol); F. 241°. — *Disulfid*,  $C_{33}H_{24}O_4N_2S_2$ ; blauviolette Krystalle (aus Eg.); schm. allmählich bei 220° unter Zers. — *Methyläther des Mercaptans*,  $C_{17}H_{15}O_2NS$ ; violette, metallglänzende Nadeln (aus Pyridin); F. 247°; gibt mit Chromsäure das *Sulfon*  $C_{17}H_{15}O_2NS$ ; rotbraune Nadeln (aus Pyridin); F. 193°.

8. *4-Oxyanthrachinon-1-mercaptan (Monothiochinizarin)*. *4-Oxy-1-aminoanthrachinon*,  $C_{14}H_9O_5N$ ; gelbe Nadeln (aus Eg.); F. 268°. — *Rhodanid*,  $C_{15}H_7O_2NS$ ; braunrote Nadeln (aus Pyridin); F. 231°. — *Disulfid*,  $C_{28}H_{14}O_6S_2$ ; dargestellt mit Ferricyankalium; rotbraune Nadeln (aus Anilin); F. über 300°. — *Methyläther des Mercaptans*,  $C_{15}H_{10}O_2S$ ; rotbraune Nadeln (aus A.); F. 194°. — *Benzyläther*,  $C_{21}H_{14}O_3S$ ; blaurote Nadeln (aus Eg.); F. 242°. — *Sulfon des Benzyläthers*,  $C_{31}H_{14}O_3S$ ; gelbe Nadeln (aus verd. Eg.); F. 216°.

9. *3,4-Dioxyanthrachinon-1-mercaptan (Monothio purpurin)* (aus Aminoalizarin). *Rhodanid*,  $C_{15}H_7O_4NS$ ; gelbrote Nadeln (aus Nitrobenzol), F. über 350°. — *Disulfid*,  $C_{28}H_{14}O_8S_2$ ; mit Luft ausgeführte Oxydation; rote Nadeln (aus Nitrobenzol); F. über 300°. — *Methyläther des Mercaptans*,  $C_{15}H_{10}O_4S$ ; rote Nadeln (aus A.); F. 248°.

10. *Anthrachinon 1,4-dimercaptan (Dithiochinizarin)*. *Dirhodanid*,  $C_{16}H_8O_4N_2S_2$ ; aus 1-Amino-4-nitroanthrachinon oder aus 4-Amino-1-rhodananthrachinon durch Diazotieren und Verkothen mit Rhodankalium; entsteht auch beim Diazotieren des 1-Amino-4-chloranthrachinons und darauffolgendem Verkothen mit Rhodankalium; gelbe Nadeln (aus Nitrobenzol); F. über 300°. — *Dimethyläther*,  $C_{16}H_{12}O_2S_2$ ; rotbraune Nadeln (aus A.); F. 127°. — *Disulfon des Dimethyläthers*,  $C_{16}H_{12}O_6S_2$ ; hellgelbe Nadeln (aus Eg.); F. 280°. — *Diäthyläther*,  $C_{18}H_{16}O_2S_2$ ; rotgelbe Nadeln (aus A.); F. 177°. — *Disulfon des Diäthyläthers*,  $C_{18}H_{16}O_6S_2$ ; hellgelbe Nadeln (aus verd. Eg.); F. 217°. — *Dibenzyläther*,  $C_{28}H_{20}O_2S_2$ ; rote Blätter (aus Eg.); F. 230°. — *Disulfon des Dibenzyläthers*,  $C_{28}H_{20}O_6S_2$ ; hellgelbe Nadeln (aus Eg.); F. 263°. — *Dithioglykolsäure*,  $C_{18}H_{12}O_6S_2$ ; rote Nadeln (aus Eg.); F. über 300°. — *1-Jod-4-nitroanthrachinon*,  $C_{14}H_8O_4NJ$ ; aus diazotiertem 1-Amino-4-nitroanthrachinon mit Jodkalium; gelbe Nadeln (aus Nitroblz.); F. 259°.

11. *Anthrachinon-1,5-dimercaptan (Dithioanthrarufin)*. *Dirhodanid*,  $C_{16}H_8O_2N_2S_2$  (Diazosulfat bildet gelbe Nadeln); messinggelbe Nadeln (aus Nitroblz.); F. über 350°. — *Diäthyläther*,  $C_{18}H_{16}O_2S_2$ ; rote Nadeln (aus Eg.); F. 230°.

12. *5-Aminoanthrachinon-1-mercaptan*. *Rhodanid*; aus diazotiertem 1,5-Diaminomonodiazosulfat (metallglänzende Nadeln); dunkelroter krystallinischer Nd.; schmilzt nicht ganz scharf bei 235°. — *Benzyläther*,  $C_{21}H_{15}O_2NS + 2C_6H_5N$ ; grünlich metallglänzende Nadeln (aus Pyridin); F. 196°.

13. *5-Chloranthrachinon-1-mercaptan*. *5-Chlor-1-aminoanthrachinon*,  $C_{14}H_8O_2NCl$ ; tiefrote Nadeln (aus Eg.); F. 210°. — Acetylderivat,  $C_{16}H_{10}O_3NCl$ ; gelbe Blätter (aus Eg.); F. 216°. — *Rhodanid*,  $C_{15}H_8O_2NClS$  (Diazosulfat, bräunlichgelbe Krystalle); goldgelbe breite Nadeln (aus o-Nitrotoluol); F. 287°. — *Disulfid*,  $C_{25}H_{12}O_4Cl_2S_2$ ; gelbbraune Nadelchen (aus o-Nitrotoluol); F. oberhalb 360°. — *Methyläther*,  $C_{15}H_9O_4ClS$ ; braunrote Nadeln (aus Eg.); F. 228°. — *Thioglykolsäure*,  $C_{16}H_9O_4ClS$ ; hellgelbe Nadeln (aus Eg.); F. 278°.

14. *5-Methylaminoanthrachinon-1-mercaptan*. *5-Methylamino-1-aminoanthrachinon*,  $C_{15}H_{11}O_2N_2$ ; rotviolette Nadeln (aus A.); F. 193°. — *Rhodanid* (braunschwarzes, krystallinisches Diazosulfat); dunkelviolette Nadeln (aus Eg. oder Pyridin); F. 265°. — *Disulfid*; rote, linsenförmige Aggregate (aus o-Nitrotoluol); F. 321°. — *Methyläther*; dunkelrote Nadelbüschel (aus Eg.); F. 248°.

15. *5-Dimethylaminoanthrachinon-1-mercaptan*. *5-Dimethylamino-1-aminoanthrachinon*,  $C_{16}H_{14}O_2N_2$ ; rote, rhombische Blättchen (aus A.); F. 222°. — *Rhodanid*; dunkelrotviolette Nadeln (aus Eg. oder Pyridin); F. 212°. — *Disulfid*; Nadeln (aus Eg.); F. 272°. — *Methyläther*; rote Nadeln (aus Eg.); F. 176,5°. — *5-Dimethylamino-1-anthrachinonmercaptanbromäthyläther*,  $C_{18}H_{16}O_2NBrS$ ; aus 5-Dimethylamino-1-rhodanid mit alkoh. Kali und Äthylenbromid; der aus dem Reaktionsprodukt entstandene Vinyläther wird mit A. extrahiert; rote Blättchen (aus Xylol); F. 186°. — *Vinyläther*,  $C_{18}H_{15}O_2NS$ ; rotbraune Blättchen (aus A.); F. 161,5°. — *Dibromäthyläther*,  $C_{18}H_{15}O_2NBr_2S$ ; dunkelbraune, an der Luft zersetzliche Blättchen (aus Bzl. und Lg.); F. 143°. — *Acetyläther*,  $C_{18}H_{13}O_3NS$ ; aus Dibromäthyläther, KOH und A.; dunkelrotbraune Prismen (aus Bzl. u. Lg.); F. 197°.

16. *5-Piperidoanthrachinon-1-mercaptan*. *5-Piperido-1-aminoanthrachinon*,  $C_{19}H_{18}O_2N_2$ ; derbe braunrote Tafeln (aus Pyridin); F. 149°. — *Rhodanid*,  $C_{20}H_{16}O_2N_2S$ ; violette, glänzende Nadeln (aus verd. A.); F. 164°. — *Benzyläther des Mercaptans*,  $C_{26}H_{22}O_2NS$ ; fast schwarze Nadeln (aus Bzl. und Lg.); F. 210°.

17. *8-Piperidoanthrachinon-1-mercaptan*. *8-Piperido-1-aminoanthrachinon*; dunkelviolette Krystalle (aus verd. Pyridin); F. 180°. — *Rhodanid*; dunkelviolette Nadeln (aus A.); F. 164°. — *Methyläther*,  $C_{20}H_{16}O_2NS$ ; braunrote Nadeln (aus A.); F. 187°.

18. *Anthrachinon-1,8-dimercaptan (Dithiochryszin)*. *Dirhodanid*; messinggelbe Nadeln (aus Nitroblz.); F. über 300°. — *Dimethyläther*; braunrote Nadeln (aus verd. Aceton); F. 221°. — *Diäthyläther*, rote Nadeln (aus A.); F. 169°. — *Dibenzyläther*; orangefarbene Nadeln (aus Nitroblz.); F. 240°.

19. *Anthrachinon-1-mercaptan-4-carbonsäure*,  $C_{15}H_9O_4N$ . *1-Amino-4-cyananthrachinon*; aus halbdiazotiertem 1,4-Diaminoanthrachinon u. Kupfercyanürslg. bei 30°. Geht mit Sodalsg. im Autoklaven in *1-Amino-4-anthrachinoncarbonsäure* über; dunkelbraune Nadeln (aus Eg.); F. 246–248° unter Zers. — *1-Rhodan-4-anthrachinoncarbonsäure*,  $C_{16}H_8O_4NS$  (Diazosulfat, gelbbraune Nadelchen; Diazorhodanid, gelbbraune Nadeln); graugelbe Nadeln (aus Nitroblz.); zers. sich bei 280°. — *Methyläther*,  $C_{16}H_{10}O_4S$ ; gelbrote Nadeln (aus verd. A.); F. 278°.

20. *Anthrachinon-1-mercaptan-5-carbonsäure*. *1-Amino-5-cyananthrachinon*,  $C_{16}H_9O_4N_2$ ; aus halbdiazotiertem 1,5-Diaminoanthrachinon mit Kupfercyanür bei 80°; dunkelrote Blättchen (aus A.); F. 300°; geht mit konz. Schwefelsäure oder mit Sodalsg. im Autoklaven bei 150° über in *1-Amino-5-anthrachinoncarbonsäure*,  $C_{16}H_9O_4N$ ; rote Prismen (aus ganz verd. HCl); F. 265°. — *1-Rhodan-5-anthrachinoncarbonsäure*,  $C_{16}H_8O_4NS$  (Diazoniumsulfat gelbbraune Nadeln); kleine Nadeln (aus

Eg.); F. 307°. — Methyläther,  $C_{16}H_{10}O_4S$ ; gelbbraune, kugelförmig gruppierte Nadeln (aus Nitrobenzol); F. 276°.

21. *Anthrachinon-1-mercaptan-5-sulfosäure*. *1-Aminoanthrachinon-5-sulfosäure*:  $K \cdot C_{14}H_8O_5NS + H_2O$ ; aus der 1-Nitro-5-sulfosäure mit wss. Schwefelnatrium; rotviolette Prismen (aus W.). — *Rhodanid*;  $K \cdot C_{15}H_8O_5NS_2 + H_2O$  (Diazoniumsulfat gelbe, rhombische Tafeln); gelbbraune, zugespitzte Blättchen (aus Eg. u. W. 1:5). — *Disulfid*;  $K_2 \cdot C_{28}H_{12}O_{10}S_4$ ; gelbe Nadeln (aus verd. Essigsäure) oder dunkelrote, große Prismen. — Methyläther,  $K \cdot C_{15}H_9O_5S_2 + 2H_2O$ ; orangefarbene Stäbchen (aus verd. Essigsäure).

22. *Anthrachinon-1-mercaptan-8-sulfosäure*. *1-Aminoanthrachinon-8-sulfosäure*:  $K \cdot C_{14}H_8O_5NS$ ; aus der Nitroverb. mit Schwefelnatrium; rote Prismen (aus W.). — *Rhodanid*,  $K \cdot C_{15}H_8O_5NS_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$ ; braune Prismen (aus verd. Essigsäure). — Methyläther,  $K \cdot C_{15}H_9O_5S_2$ ; orangefarbene Nadeln (aus verd. Essigsäure).

23. *Anthrachinon-1-mercaptan-6-sulfosäure*. *1-Aminoanthrachinon-6-sulfosäure*,  $K \cdot C_{14}H_8O_5NS + 3\frac{1}{2}H_2O$ ; aus der Nitrosulfosäure und Schwefelnatrium; rote, feine Prismen (aus verd. A. 1:1). — *Rhodanid*;  $K \cdot C_{15}H_8O_5NS_2 + H_2O$ ; gelbe Nadeln (aus W.). — *Disulfid*;  $K_2 \cdot C_{28}H_{12}O_{10}S_4$ ; gelbe Prismen (aus verd. Essigsäure). — Methyläther; Kaliumsalz;  $K \cdot C_{15}H_9O_5S_2 + 2H_2O$ ; krystallisiert aus Mischung von W., A. und Eg. (5:5:1) in orangefarbenen Prismen.

24. *Anthrachinon-1-mercaptan-7-sulfosäure*. *1-Aminoanthrachinon-7-sulfosäure*,  $C_{14}H_8O_5NS$ ; violettrote, strahlig angeordnete Nadeln (aus Wasser). — *Rhodanid*:  $K \cdot C_{15}H_8O_5NS_2 + H_2O$ ; hellgelbe, rechtwinklige Prismen (aus verd. Essigsäure). — *Disulfid*,  $K_2 \cdot C_{28}H_{12}O_{10}S_4 + 5H_2O$ ; hellgelbe Tafeln (aus verd. A. 1:1). — Methyläther;  $K \cdot C_{15}H_9O_5S_2$ ; orangefarbene Nadeln (aus verd. Essigsäure).

B. Aryläther der Mercaptane. — *Phenyläther des Anthrachinon-1-mercaptans*,  $C_{20}H_{12}O_2S$ ; aus Phenylmercaptan, 1-Nitroanthrachinon und alkoh. KOH; gelbrote Nadeln (aus Eg.); F. 185°. — *o-Tolyläther*,  $C_{21}H_{14}O_2S$ ; breite, rotbraune Nadeln (aus Eg.); F. 216°. — *p-Tolyläther*; orangefarbene Nadeln (aus Eg.); F. 225°. — *Diphenyläther*; *Phenylester des Thioanthrarufins*,  $C_{26}H_{18}O_2S_2$ ; rotbraune Blätter (aus Xylol); F. 250°. — *Di-p-tolyläther*,  $C_{28}H_{20}O_2S_2$ ; aus 1,5-Dinitroanthrachinon und p-Tolylmercaptan; goldgelbe Nadeln (aus Nitrobenzol); F. oberhalb 300°. — *1-Thiophenyl-5-anthrachinonsulfosäure*, Kaliumsalz;  $K \cdot C_{20}H_{11}O_5S_2$ ; gelbrote Nadeln (aus W.). — *1-p-Thiotolyl-5-anthrachinonsulfosäure*, K-Salz;  $K \cdot C_{21}H_{13}O_5S_2$ ; goldgelbe Nadeln (aus W.). — *1-Thiobenzyl-5-anthrachinonsulfosäure*;  $K \cdot C_{21}H_{13}O_5S_2 + 2H_2O$ ; goldgelbe Nadeln (aus W.). — *1-Thiosalicyl-5-anthrachinonsulfosäure*;  $K \cdot C_{21}H_{11}O_7S_2$ ; orangefarbene Blätter (aus Wasser). — *1-p-Nitrothiophenyl-5-anthrachinonsulfosäure*:  $K \cdot C_{20}H_{10}O_7NS_2$ ; gelbe Nadeln (aus W.); geht mit Schwefelnatrium in alkoh. Lsg. über in *1-p-Aminothiophenyl-5-anthrachinonsulfosäure*;  $K \cdot C_{20}H_{12}O_5NS_2$ ; braune Nadeln (aus W.). — *1-Thiophenyl-8-anthrachinonsulfosäure*;  $K \cdot C_{20}H_{11}O_5S_2$ ; orangefarbene Nadeln (aus W.). — *1-p-Thiotolyl-8-anthrachinonsulfosäure*;  $K \cdot C_{21}H_{13}O_5S_2$ ; ziegelrote Nadeln (aus W.). — *1-Thioäthyl-6-anthrachinonsulfosäure*;  $K \cdot C_{16}H_{11}O_5S_2$ ; gelbe Blättchen (aus W.). — *1-Thiophenyl-6-anthrachinonsulfosäure*;  $K \cdot C_{20}H_{11}O_5S_2$ ; gelbe Nadeln (aus W.). — *1-p-Thiotolyl-6-anthrachinonsulfosäure*;  $K \cdot C_{21}H_{13}O_5S_2$ ; gelbe Nadeln (aus W.). — *1-Thiosalicyl-6-anthrachinonsulfosäure*;  $K \cdot C_{21}H_{11}O_7S_2$ ; gelbe Blättchen. — *1-Amino-4-thiophenylanthrachinon*,  $C_{20}H_{13}O_2NS$ ; aus 1-Amino-4-nitroanthrachinon, Phenylmercaptan und alkohohol. Kali; blaurote Nadeln (aus Eg.); F. 201°. — Acetylderivat,  $C_{22}H_{15}O_3NS$ ; rotbraune Nadeln (aus Eg.); F. 224°. — *1-Amino-4-p-thiotolylanthrachinon*,  $C_{21}H_{15}O_2NS$ ; blaurote Blätter (aus Eg.); F. 218°. — Acetylderivat,  $C_{23}H_{17}O_3NS$ ; rotbraune Nadeln (aus Eg.); F. 278°. — *1-Amino-4-thiosalicylanthrachinon*;  $K \cdot C_{21}H_{12}O_4NS$ ; rotbraune Blättchen (aus A.). — Äthylester,  $C_{23}H_{17}O_4NS$ ; blaurote Nadeln (aus verd. A.); F. 166°. — *1-Amino-4-α-thionaphthylanthrachinon*,  $C_{24}H_{15}O_2NS$ ; dunkelrote Nadeln (aus Eg.); F. 232°.

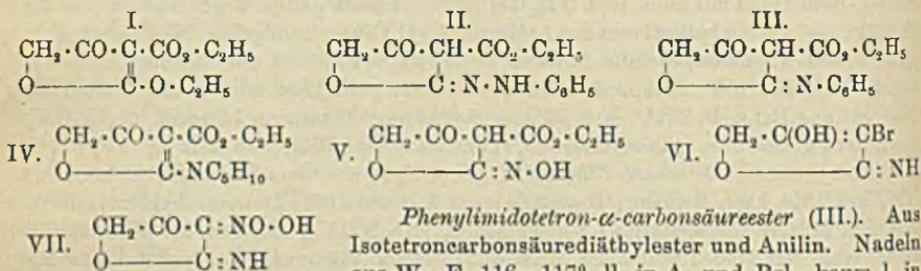
C. Mercaptane der Thioaryläther. — *1-Rhodan-4-thiophenylanthrachinon*,  $C_{21}H_{11}O_2NS_2$ ; gelbrote Nadeln (aus Pyridin); F. 228°. — *Methylphenyläther des Dithiochinizarins*,  $C_{21}H_{14}O_2S_2$ ; rote Nadeln (aus Pyridin); F. 182°. — *1-Rhodan-4-p-thiotolylanthrachinon*,  $C_{22}H_{13}O_2NS_2$ ; rotgelbe Nadeln (aus Pyridin); F. 241°. — *Disulfid des 4-Thiolutyl-1-anthrachinonmercaptans*,  $C_{44}H_{26}O_4S_4$ ; orangefarbene Nadeln (aus Pyridin); schm. oberhalb 330°. — *Methyl-p-tolyläther des Dithiochinizarins*,  $C_{21}H_{13}O_2S_2$ ; rote Blätter (aus Pyridin); F. 215°.

D. Thiophenringschlüsse. — *Anthrachino-1-thiophen*,  $C_{16}H_9OS$  (I.); aus 1-Anthrachinoylthioglykolsäure in Essigsäureanhydrid bei 145–150°; hellgelbes, glänzendes Sublimat; hellgelbe Nadeln (aus A.); F. 179–180°. — *2-Methylanthrachino-1-thiophen*,  $C_{16}H_{10}OS$ ; aus 2-Methylanthrachinon-1-mercaptan mit der alkal. Lsg. von Monochloressigsäure entsteht eine Mischung des Methylthiophens mit Carbonsäure; Thiophen bleibt beim Erwärmen mit NaOH ungel.; gelbe Nadeln (aus Eg.); F. 186°. — *2-Methylanthrachino-1-thiophencarbonsäure*,  $C_{17}H_{10}O_3S$  (II.); citronengelbe Nadelchen (aus Eg.); F. 271°. — *4-Methoxyanthrachino-1-thiophen*,  $C_{16}H_{10}O_3S$ ; aus der Thioglykolsäure mit Essigsäureanhydrid; schwach gelbbraun gefärbte Blätter (aus A.); F. 202–203°.

E. Thiazolringschlüsse. — *Anthrachino-1-thiazol*,  $C_{14}H_7ONS$  (III.); aus Anthrachinon-1-rhodanid mit konz. wss.  $NH_3$  bei 130°; schwach gelbgefärbte Nadeln (aus Eg.); F. 221°. — *2-Methylanthrachino-1-thiazol*,  $C_{15}H_9ONS$ ; blaßgelbe Nadeln (aus A.); F. 218°. — *4-Aminoanthrachino-1-thiazol*,  $C_{14}H_9ON_2S$  (VI.); aus dem Aminorhodanid mit alkoh.  $NH_3$  bei 150°; Rohprod. wird sublimiert; goldglänzende, große Tafeln oder Nadeln (aus Bzl.); F. 251°. — *4-Monomethylaminoanthrachino-1-thiazol*,  $C_{15}H_{10}ON_2S$ ; metallisch glänzende, grünschillernde, fuchsinähnliche Blättchen (aus Eg.); F. 219°. — *4-Dimethylaminoanthrachino-1-thiazol*,  $C_{16}H_{12}ON_2S$ ; aus dem Rhodanid u. konz. wss.  $NH_3$  bei 160° nach 6 Stdn.; Krystalle vom Aussehen des Monomethylderivates (aus Bzl.); F. 212°. — *Anthrachino-1,4-dithiazol*,  $C_{14}H_6N_2S$  (IV.); aus dem 1,4-Dirhodanid u. konz. wss.  $NH_3$  bei 160°; nach dem Sublimieren citronengelbe Nadeln (aus Eg.); F. 226°. — *1-Anthrachinothiazol-4-carbonsäure*,  $C_{15}H_7O_3NS$ ; aus 1-Rhodananthrachinon-4-carbonsäure mit konz.  $NH_3$  bei 110–115°; Nadeln; schm. unscharf bei 260°; erhitzt man mit  $NH_3$  auf höhere Temp., so erhält man das Thiazol selbst. — *4-Thiolutyl-1-anthrachinothiazol*,  $C_{21}H_{13}ONS_2$ ; aus dem Rhodanid mit konz.  $NH_3$  bei 140°; gelbe Blätter (aus Pyridin); F. 210°. — *5-Amino-1-anthrachinothiazol* (VII.); aus 5-Amino-1-rhodananthrachinon mit wss.  $NH_3$  bei 160°; aus 5-amino-1-anthrachinon-sulfosaurem K, Schwefel, Schwefelnatrium u. wss.  $NH_3$  bei 130°; aus 5-Chlor-1-rhodananthrachinon mit konz.  $NH_3$  im Bombenrohr; rotbraune, grünschillernde Nadeln (aus Eg.); F. 250°. — *5-Rhodan-1-anthrachinothiazol*,  $C_{16}H_9ON_2S_2$ ; goldglänzende Nadeln (aus Nitroblz.); F. 276°. — *Methyläther des 5-Mercapto-1-anthrachinothiazols*,  $C_{15}H_9ONS_2$  (vgl. VIII.); orangefarbene Nadeln (aus Nitroblz.); F. 245°. — *5-Methylamino-1-anthrachinothiazol*. Das K-Salz der Methylaminosulfosäure,  $KC_{15}H_{10}O_5NS + H_2O$ , entsteht durch Erhitzen von 5-nitro-1-anthrachinon-sulfosaurem K mit Kali und Methylaminchlorhydrat; violette Nadeln. Darst. des Thiazols,  $C_{15}H_{10}N_2OS$ , aus dem Kaliumsalz der Methylaminosulfosäure mit Schwefelnatrium, Schwefel u.  $NH_3$  bei 150°; rotviolette Nadeln (aus Eg.); F. 185°. — *5-Dimethylamino-1-anthrachinothiazol*, Kaliumsalz;  $K \cdot C_{16}H_{12}O_5NS + H_2O$ ; dunkelviolette Blättchen; das Thiazol,  $C_{16}H_{12}N_2OS$ , bildet braunrote Nadeln (aus Pyridin); F. 152°. — *Anthrachino-1,5-dithiazol* (V.); aus 1,5-Dirhodanid mit wss.  $NH_3$  bei 170–180°; nach dem Sublimieren lange, gelbe Nadeln (aus Nitroblz.); F. 287°. (LIEBIGS Ann. 393. 113–97. 22/10. [10/8.] 1912. Chem. Univ.-Lab. [naturw.-mathemath. Abt.] Freiburg i. Br.) BLOCH.

Erich Benary, Über die Einwirkung von Chloracetylchlorid auf Malonester und über Iminotetrensäure. Nachdem von ANSCHÜTZ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45.

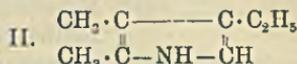
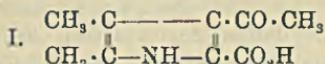
2374; C. 1912. II. 1529) die von dem Vf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1763; C. 1911. II. 601) als  $\gamma$ -Allenoxyd- $\alpha, \alpha'$ -dicarbonestersäureamid angesprochenene Verb. als Imidotetron- $\alpha$ -carbonsäureester erkannt worden ist, ist der Verb.  $C_6H_{11}O_5$ , die aus Chloracetylchlorid u. Na-Malonester neben Tetron- $\alpha$ -carbonsäureester erhalten wird, die bereits von ANSCHÜTZ vorgeschlagene Formel eines *Isotetroncarbonsäurediäthylesters* (I.) zu erteilen, wenn man ihr Verhalten gegen W. (B. von Tetron- $\alpha$ -carbonsäureester), sowie das gegen organische Basen und  $NH_3$  (B. von Imidotetroncarbonsäureester) berücksichtigt. Mit organischen Basen reagiert der Diäthylester ähnlich wie mit  $NH_3$ . Das früher beschriebene Phenylhydrazinderivat ist als *Phenylhydrazidotetron- $\alpha$ -carbonsäureester* (II.) zu bezeichnen; es besitzt saure Eigenschaften und gibt mit alkoh. KOH ein einbasisches Salz. Analog verhält sich der *Anilidotetron- $\alpha$ -carbonsäureester* (III.). Da diese Verbb. wie auch der Iminotetroncarbonsäureester mit  $FeCl_3$  keine Färbungen geben, sind sie als Ketone zu formulieren, während durch Alkalien die Salze der Enolform gebildet werden. In dem mit Piperidin entstehenden *Piperidinoisotetron- $\alpha$ -carbonsäureester* (IV.) bleibt die Lage der Doppelbindung erhalten, da hier kein bewegliches Wasserstoffatom vorhanden ist. Das früher beschriebene Hydroxylaminderivat ist als *Oximidotetron- $\alpha$ -carbonsäureester* (V.) zu formulieren.



SCHMIDT.

O. Piloty und A. Blömer, *Synthese des Hämopyrrols b.* Vorläufige Mitteilung. (Vgl. PILOTY, WILKE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2586; C. 1912. II. 1460.) Analog dem Oxallessigester reagiert der Acetylbrenztraubensäureester mit Aminoketonen in Ggw. von wss. Alkalien; so gibt das Aminobutanon die  $\alpha, \alpha'$ -Dimethyl- $\beta'$ -acetylpyrrol- $\alpha$ -carbonsäure (I.), die sich über das  $\alpha, \beta'$ -Dimethyl- $\beta'$ -acetylpyrrol in das  $\alpha, \beta'$ -Dimethyl- $\beta'$ -äthylpyrrol (II.) überführen läßt, u. das Aminoaceton die  $\beta$ -Methyl- $\beta'$ -acetylpyrrol- $\alpha'$ -carbonsäure. —  $\alpha, \beta'$ -Dimethyl- $\beta'$ -acetylpyrrol- $\alpha'$ -carbonsäure (I.). Aus salzsaurem Aminobutanon, Oxalaceton u. wss. NaOH bei 40° neben

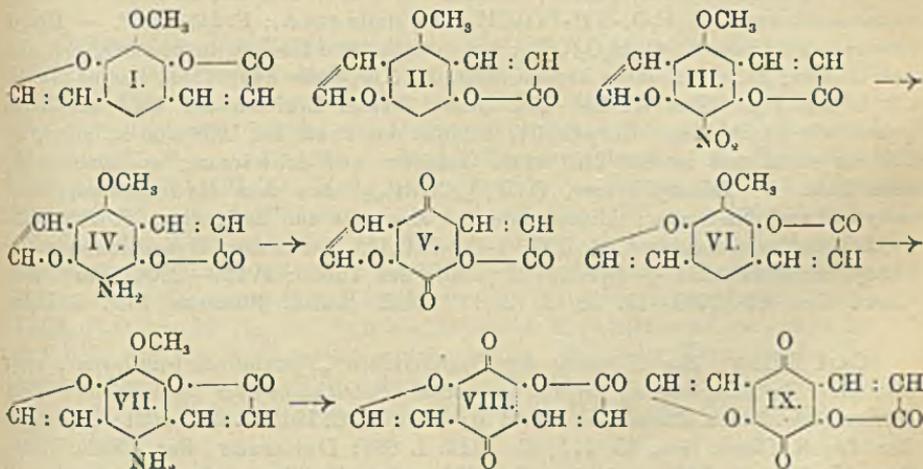
Tetramethylpyrazin. Prismatische Stäbchen aus A., F. 204° unter CO<sub>2</sub>-Entw.; zl. in h. A., wl. in h. W., swl. in Ä., unl. in PAe. —  $\alpha, \beta$ -Dimethyl- $\beta'$ -acetylpyrrol, C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>ON. Beim Erhitzen der Carbonsäure auf ca. 215°. Prismatische Tafeln aus W., F. 137°; ll. in A., Essigester und Ä., swl. in k. W., unl. in PAe. Gibt beim Erhitzen mit Hydrazinhydrat auf dem Wasserbade eine Verb., die aus A. in Platten und Tafeln krystallisiert und bei 215° schm. —  $\alpha, \beta$ -Dimethyl- $\beta'$ -äthylpyrrol, Hämopyrrol b (II.) (vgl. PILOTY, STOCK, LIEBIGS Ann. 392. 237; C. 1912. II. 1654).



Beim Erhitzen des aus Dimethylacetylpyrrol und Hydrazin erhaltenen Reaktionsprod. mit Natriumalkoholat im Rohr auf 160°. Ist identisch mit dem Hämopyrrol b aus Häm. —  $\beta$ -Methyl- $\beta$ -acetylpyrrol- $\alpha'$ -carbonsäure, C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N. Aus salzsaurem Aminoaceton, Oxalaceton und wss. NaOH. Krystalle aus A., F. 200°. Als Nebenprod. entsteht eine scheinbar isomere Verb. C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N, die bei ca. 250° schm. und in A. viel weniger löslich ist als die Methylacetylpyrrolcarbonsäure. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3749—53. 28/12. [9/12.] 1912. Münch. Chem. Lab. d. Akad. d. Wissensch.)

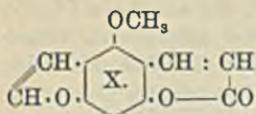
SCHMIDT.

H. Thoms und E. Baetcke, *Die Konstitution des Bergaptens*. THOMS hat (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3325; C. 1912. I. 38) das Bergapten in den Fruchtschalen von Fagara xanthoxyloides Lam. aufgefunden; es erwies sich als isomer mit dem an gleicher Stelle vorkommenden Xanthotoxin. Als Konstitution des letzteren kann nur I. in Betracht kommen; über die endgültige Festlegung der Formel des Bergaptens berichten Vf. in vorliegender Arbeit. Es war möglich,



durch direkte Oxydation eines bisher nicht dargestellten Aminobergaptens zu einem Chinon zu gelangen, das einen Aufschluß über die Anordnung der Gruppen im Mol. des Bergaptens zuließ. Im Gegensatz zur Nitroverb. des Bergaptens war die Aminoverb. nicht leicht zu gewinnen; die Reduktion der Nitroverb. mit Sn-HCl erwies sich als am geeignetsten. Durch Oxydation geht das Amin in ein Chinon vom F. 248—250° über: C<sub>11</sub>H<sub>4</sub>O<sub>8</sub>(NH<sub>2</sub>)(OCH<sub>3</sub>) → C<sub>11</sub>H<sub>4</sub>O<sub>8</sub> <math>\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}</math>. Da die hier vorliegende Eliminierung von 2 Gruppen unter Eintritt von Sauerstoff in der Regel in p-Stellung

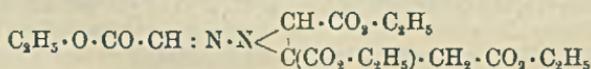
des Benzolkernes erfolgt, so kann mit großer Wahrscheinlichkeit der Schluß gezogen werden, daß das Bergapten, da es ein Phloroglucinderivat ist, die Substituenten im Sinne von Formel II. trägt. Über das Nitro- und Aminoderivat ist die B. des Chinons dann durch III.  $\rightarrow$  IV.  $\rightarrow$  V. auszudrücken.



Waren diese Schlußfolgerungen zutreffend, so mußte bei der Überführung des von THOMS dargestellten u. in seiner Konstitution aufgeschlossenen Xanthotoxins, bezw. Nitroxanthotoxins in das bisher noch unbekanntes Aminoxanthotoxin durch Oxydation des letzteren das gleiche Chinon gebildet werden wie aus dem Bergapten (VI.  $\rightarrow$  VII.  $\rightarrow$  VIII.  $\rightarrow$  IX.). Der Vers. hat gezeigt, daß dies tatsächlich der Fall ist. In ähnlicher Weise wie beim Aminobergapten läßt sich die Oxydation beim Aminoxanthotoxin durchführen (letzteres Prod. löst sich weniger leicht in verd.  $H_2SO_4$  als ersteres). Man erhält ein Chinon von gleichem F. wie das Chinon aus Bergapten; auch das Gemisch zeigte keine F.-Depression. — Durch diese Verss. dürfte die Konstitution des Bergaptens einwandfrei aufgeklärt sein. Es ist als ein Cumarin-Cumarinderivat (X.) zu betrachten. Damit ist auch die Konstitution der von POMERANZ, bezw. von den Vf. erhaltenen übrigen Derivate des Bergaptens festgestellt.

*Aminobergapten* (IV.), durch Erwärmen von Nitrobergapten mit Sn und HCl; das mit Eis gekühlte Reaktionsprod. schüttelt man mit NaOH und Chlf.; hellgelbgrüne Krystalle aus A. oder Toluol; F. 198°. — *Acetylaminobergapten*,  $C_{12}H_{10}O_4 \cdot NH \cdot COCH_3$ , aus dem Amin, Acetanhydrid u. Na-Acetat; Krystalle aus A.; F. 208°. — *Chinon* (V.); man löst Aminobergapten oder Aminoxanthotoxin in verd.  $H_2SO_4$ , kühlt in Kältemischung u. läßt Na-Dichromatlg. hinzutropfen; goldgelbe, blättrige Krystalle aus Toluol (Lsg. dunkelgelb); F. 248–250°. — *Aminoxanthotoxin* (VII.), Darst. wie beim Aminobergapten; feine, gelbe Nadeln aus A.; F. 236°. — *Acetylaminoxanthotoxin*,  $C_{12}H_{10}O_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ ; Krystalle aus A.; F. 246–247°. — *Hydrochinon aus Chinon V.*,  $C_{11}H_8O_3(OH)_2$ ; bei vorsichtiger Kochen in wss.  $SO_2$  löst sich das Chinon; beim Abkühlen kristallisiert der Körper in hellgrünen, langen Nadeln mit 2 Mol.  $H_2O$ . Das W. ließ sich durch 6-stdg. Erhitzen auf 110° annähernd quantitativ abscheiden. Entwässert, beginnt das Prod. bei 195° sich zu zers., bei 210° zu schm. und ist bei 246° unter Gasentw. und Schwärzung vollkommen geschmolzen. — *Diacetylderivat*,  $C_{11}H_8O_5(COCH_3)_2$ , aus dem Hydrochinon, Acetanhydrid und Na-Acetat; klinorhombische Krystalle aus Essigester; F. 208–209°. — *Diphenylurethanderivat*,  $C_{11}H_8O_5[O \cdot CO \cdot N(C_6H_5)_2]$ , aus dem Hydrochinon u. Diphenylharnstoffchlorid + Pyridin; Krystalle aus Toluol; F. 229–230°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3705–12. 28/12. [25/11.] 1912. Berlin. Pharmaz. Inst. d. Univ.) JOST.

Carl Bülow, Zur Kenntnis der Buchnerschen „Pyrazolincarbonsäuren“, unter besonderer Berücksichtigung der Darapskyschen Publikation über diese Körper. (Vgl. BÜLOW, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3710; 45. 528; C. 1912. I. 353. 1021; BUCHNER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 117; C. 1912. I. 665; DARAPSKY, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 797; C. 1912. I. 1383.) Der Vf. weist die Einwendungen zurück, die DARAPSKY gegen die für die „Pyrazolincarbonsäuren“ aufgestellten Azinformeln gemacht hat. Die *Pyrazolin-3,4,5-tricarbonsäure-4-essigsäureester* von BUCHNER u. WITTEN sind als *Glyoxalsäureaconitsäureesterazine* zu bezeichnen; dem labilen Ester vom F. 104° kommt die Formel  $C_2H_5 \cdot O \cdot CO \cdot CH : N \cdot N : C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  u. dem stabilen Ester vom F. 154° (*asymm. Azinbernsteinsäureester* von CURTIUS und KOCH) die Formel:



zu. Näheres ist im Original einzusehen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3349—55. 7/12. [4/11.] 1912. Tübingen. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

J. v. Brann und A. Schmatloch, *Zur Kenntnis der cyclischen Imine. VII. Über das sogenannte  $\gamma$ -Picolin von Ahrens.* Die Vf. untersuchen, ob das nach AHRENS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 155; C. 1905. I. 451) aus der um  $140^\circ$  sd. Teerbasenfraktion erhaltene  $\gamma$ -Picolin frei von  $\beta$ -Picolin gewonnen wird. Zu diesem Zwecke wird das  $\gamma$ -Picolin reduziert und das Reduktionsprod. benzoyliert. Die Benzoylverb.  $C_6H_{12}N \cdot CO \cdot C_6H_5$  ist eine zähe Fl. von  $Kp_{17}$  189— $190^\circ$ . Bei der Dest. der Benzoylverb. mit  $PBr_5$  u. nachfolgender Verseifung des Destillats mit  $HBr$  erhält man eine fl. Bromverb., die durch Fraktionieren in einen unter 19 mm im wesentlichen bei  $115$ — $120^\circ$  sd. und in einen viel geringeren um  $150^\circ$  sd. Anteil zerlegt wird. Die Fraktion von  $150^\circ$  besitzt die Zus. eines Tribromids,  $C_6H_{11}Br_3$  ( $D_{4^{20}}$  1,9305) und enthält zwei zueinander benachbarte Bromatome. Es liefert mit  $Mg$  eine ungesättigte Magnesiumbromverb., die mit  $CO_2$  eine ungesättigte, bei  $218$  bis  $221^\circ$  sd. Säure  $C_6H_{11} \cdot CO_2H$  ( $D_{4^{20}}$  0,9406,  $n_D = 1,4442$ ) gibt. Höchst wahrscheinlich leitet sich das Tribromid von dem  $\beta$ -Picolin ab, ihm kommt daher die Formel  $CH_2Br \cdot CBr(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$  u. der Säure demnach die Formel  $CO_2H \cdot [CH_2]_3 \cdot C(CH_3) : CH_2$  zu. Die Fraktion von  $115$ — $120^\circ$  besitzt die Zus. eines Methylidibrompentans,  $C_6H_{12}Br_2$  ( $D_{4^{20}}$  1,608). Sie gibt mit  $KCN$  ein bei  $171$ — $174^\circ$  (10 mm) sd. Dinitril,  $C_6H_{12}(CN)_2$ , das bei der Verseifung eine fl., bei schneller Dest. unzers. sd. Säure  $C_6H_{12}(CO_2H)_2$  liefert. Diese kann weder durch Impfen mit  $\beta$ -, noch mit  $\gamma$ -Methylpimelinsäure zum Krystallisieren gebracht werden u. dürfte ein annähernd äquimolekulares Gemenge der beiden SS. darstellen. Das nach AHRENS dargestellte  $\gamma$ -Picolin ist demnach keine einheitliche Verb. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3649 bis 3652. 28/12. [29/11.] 1912. Breslau. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

C. Mannich, *Über Morphinglucosid.* Es ist dem Vf. gelungen, *Morphin* mit Acetobromglucose zu einem Glucosid zu vereinigen, in dem der Glucoserest in das Phenolhydroxyl eingetreten ist, u. aus dem sich die Acetylgruppen leicht abspalten lassen. Das Morphinglucosid scheint den Organismus nicht anders zu beeinflussen als die äquivalente Menge *Morphin*. *Morphintetraacetylglucosid*,  $C_{31}H_{37}O_{12}N_2H_2O = C_{17}H_{19}O_3N \cdot C_6H_7O(CH_2CO)_4 \cdot H_2O$ . Aus *Morphin* in Natronlauge mit Acetobromglucose in Ä. Weiße Nadeln aus verd. A., F.  $154$ — $156^\circ$ . — Hydrochlorid, l. in W., F. gegen  $220^\circ$  unter Zers. — *Morphinglucosid*,  $C_{23}H_{29}O_8N \cdot H_2O$ . Aus *Morphintetraacetylglucosid* durch alkal. Verseifung oder direkt aus *Morphin*, Acetobromglucose und Natriumhydroxyd in Aceton + W. Bitterschmeckende Nadeln mit 1 Mol.  $H_2O$  aus 50%ig. A., F.  $183$ — $193^\circ$ . Das Krystallwasser entweicht bei  $130^\circ$  und wird von der Luft wieder aufgenommen. Reduziert FEHLINGSche Lsg. bei kurzem Kochen nicht. Wird durch W. in *Morphin* und Glucose gespalten. (LIEBIGS Ann. 394. 223—28. 26/11. [3/8.] 1912. Göttingen. Pharmazeut. Lab. d. Chem. Inst.) POSNER.

P. W. Danckwortt, *Zur Kenntnis des Protopins und Kryptopins.* Die Unterss. des Vfs. über Protopin haben das von früheren Forschern Mitgeteilte in der Hauptsache bestätigen können, andererseits aber auch einige wichtige Angaben richtiggestellt, so die von HOPFGARTNER (Monatshefte f. Chemie 19. 179; C. 98. II. 434) aufgestellte Formel des Reduktionsprod. und die verschiedenen Farbenk. mit konz.  $H_2SO_4$  u. FRÖHDES Reagens. — Der in der Protopinformel,  $C_{20}H_{19}O_5N$ , enthaltene N ist methyliert. Bei dem HOFMANNschen Abbau des Protopins wurde zuerst ein Protopinjodmethylat,  $C_{20}H_{19}O_5N \cdot CH_3J$ , erhalten, das beim Kochen mit konz. Natronlauge die Methinbase, das *Protopinmethin*,  $C_{21}H_{21}O_5N$ , lieferte. Da bei

dieser Methinbase im Pyridinring eine Aufspaltung vor sich gegangen war, so konnte noch ein Mol.  $\text{CH}_3\text{J}$  addiert u. das Protopinmethinjodmethylat,  $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{O}_5\text{N}\cdot\text{CH}_3\text{J}$ , erhalten werden. Dieses spaltet sich beim Kochen mit methylalkoh. Natronlauge in Trimethylamin und einen N-freien, vorläufig nicht in krystallinische Form zu bringenden Körper. Die Methylierung gelang auch mit Dimethylsulfat, wobei das methylschwefelsaure Methylprotopin u. das methylschwefelsaure Methylprotopinmethin als Zwischenprodd. erhalten wurden. Das N-Atom ist also tertiär, monocyclisch gebunden u. monomethyliert. Das Ringsystem, in dem der N sitzt, kann nur der Isochinolinring sein. Der Pyridinkern des Isochinolinringes muß hydriert sein, um die B. der Methinbase zu ermöglichen.

Methoxylgruppen sind im Protopinmolekül nicht enthalten, dagegen konnten Methylenoxydgruppen nach der Methode von GAEBEL (Arch. der Pharm. 248. 207; C. 1910. II. 167) nachgewiesen werden. Auch deutet der Umstand auf die Ggw. derartiger Gruppen hin, daß Protopin beim Erhitzen mit W. unter Druck eine Lsg. lieferte, die durch Natronlauge nicht mehr gefällt wurde und die Rkk. der Brenzcatechinderivate gab. Der starke Ausfall der GAEBEL'schen Probe im Vergleich zum Kryptopin läßt darauf schließen, daß im Protopin 2 Methylenoxydgruppen enthalten sind, von denen die eine im Kryptopin offenbar durch 2 Methoxyle ersetzt ist. — In Analogie mit allen anderen Opiumalkaloiden kann angenommen werden, daß auch das Protopin einen freien Benzolkern enthält, der die zweite Methylenoxydgruppe trägt und durch ein Brückenkohlenstoffatom mit dem Isochinolinring verbunden ist. — Verss., das Protopin durch Oxydation in einen N-haltigen und einen N-freien Teil zu zerlegen, mißlungen.  $\text{KMnO}_4$  in neutraler Lsg. wirkte überhaupt nicht ein, während  $\text{HNO}_3$  das Mol. bis zu Oxalsäure verbrannte. Dagegen führte die Oxydation des Protopinmethins zu einem basischen Körper, der noch nicht analysenrein erhalten werden konnte, und einem Säuregemisch, aus welchem *Hydrastsäure* isoliert werden konnte, wodurch einerseits die Stellung der Methylenoxydgruppe im Isochinolinring u. andererseits die Abwesenheit eines Phenanthrenkernes bewiesen ist.

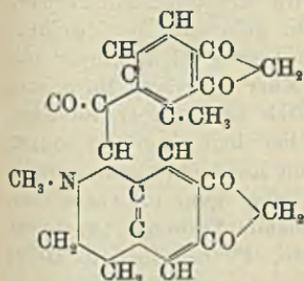
Da die Ggw. einer Phenol- oder Alkoholgruppe im Protopin durch seine Unlöslichkeit in Natronlauge und seine Indifferenz gegen  $\text{FeCl}_3$  und Acetylierungsmittel ausgeschlossen ist, bleibt für das fünfte O-Atom nur noch eine Ketogruppe übrig, obgleich es nicht gelang, ein Oxim, ein Hydrazon oder ein Semicarbazon zu erhalten. Indirekt wurde die Ggw. einer Ketogruppe im Protopin durch die Umsetzungen des Hydroprotopins bewiesen. Aus der B. der Hydrastsäure u. der Unmöglichkeit, das Protopin zu nitrosieren, ergab sich, daß die CO-Gruppe nicht im Isochinolinring enthalten sein kann. Daß sie sich im freien Benzolkern befindet, war nach Analogie mit den anderen Opiumalkaloiden nicht gut anzunehmen, so daß nur noch das als Brücke zwischen dem freien Benzolkern u. dem Isochinolinring dienende Kohlenstoffatom als Träger der CO-Gruppe übrig bleibt. Die Unfähigkeit des Protopins zur B. eines Oxims etc. ist offenbar auf sterische Behinderung zurückzuführen, indem sich in der Nachbarschaft der Ketogruppe eine Methylgruppe am N und eine weitere im freien Benzolkern befindet.

Das Protopin ließ sich durch Palladiumhydrosol u. H nach PAAL nicht reduzieren. Zn und HCl lieferten nur geringe Mengen von Hydroprotopin neben 10% des Chlorids einer quartären Base, die auch direkt durch Einw. von Benzoylchlorid auf Hydroprotopin dargestellt werden konnte. Dagegen verlief die Reduktion des Protopins durch Na-Amalgam in saurer Lsg. quantitativ unter B. von *Hydroprotopin*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{O}_5\text{N}$ . Während sich beim Erhitzen von Protopin mit Benzoylchlorid die Lsg. intensiv gelbbrot färbt, bleibt das Einwirkungsprod. von Benzoylchlorid auf Hydroprotopin farblos unter B. des Chlorids einer quartären Base (s. o.), gemischt mit einem Körper, welcher noch den Benzoylrest addiert enthält. Durch

Erhitzen dieses Additionsprod. mit HCl läßt sich der Benzoylrest völlig abspalten, so daß man auf diese Weise das reine Chlorid der quartären Base erhält. Diese quartäre Base unterscheidet sich vom Hydroprotopin durch einen Mindergehalt von  $H_2O$ . Da sich Hydroprotopin mit Essigsäureanhydrid ebenfalls zu einem Additionsprod. vereinigte, das auch zum Teil sofort unter Wasseraustritt quartäre Natur annahm, so war anzunehmen, daß im Hydroprotopin eine Hydroxylgruppe vorhanden ist. Diese Annahme wurde zur Gewißheit durch die Tatsache, daß auch Phenylisocyanat mit dem Hydroprotopin lebhaft reagiert. Bei dem Vers., den basischen Körper von dem gleichzeitig gebildeten Carbanilid durch Ausziehen mit w. HCl zu trennen, spaltete sich das entstandene Urethan unter B. des Chlorids der bereits oben erwähnten quartären Base, die sich übrigens zum Teil auch beim längeren Erwärmen des Hydroprotopins mit verd.  $H_2SO_4$  bildete.

Das Chlorid der quartären Base,  $C_{20}H_{19}O_4N \cdot HCl$ , wird durch Natronlauge in der Kälte nicht verändert, durch längeres Kochen mit alkoh. Natronlauge aber in eine tertiäre Anhydrobase des Hydroprotopins,  $C_{20}H_{18}O_4N$ , verwandelt. Diese tertiäre Anhydrobase bildet mit HCl zunächst ein Salz, bei längerem Erwärmen mit dieser S. jedoch das Chlorid der quartären Base zurück. — Daß sich in der Anhydrobase der N in seinen Bindungen gegenüber dem Protopin nicht verändert hat, konnte durch den HOFMANNschen Abbau dieser Base bewiesen werden. Das daraus dargestellte Jodmethylat lieferte eine in schönen, derben Nadeln krystallisierende Methinbase,  $C_{21}H_{21}O_4N$ , die wieder ein Jodmethylat bildete, welches sich aber beim Kochen mit Natronlauge fast gar nicht spalten ließ. Dagegen konnte die mit Dimethylsulfat methylierte Methinbase unter Aminbasenentw. in eine N-freie Substanz gespalten werden.

Auf Grund der bisherigen Untersuchungsergebnisse stellt Vf. für das Protopin unter Vorbehalt die nebenstehende Formel auf. Vermutlich reagiert das Protopin nicht nur in der Keto-, sondern auch in der Enolform. — Protopin krystallisiert aus einer Chlf.-A.-Mischung in monoklinen Prismen, aus Ä. in Warzen, aus Essigester in beiden Formen. Die Prismen färben sich mit konz.  $H_2SO_4$  gelb, dann schnell über rein Blau rotviolett, später vom Rande her grün, mit FRÖHDES Reagens vorübergehend gelbolivfarben, dann schnell schmutzig violett, weiterhin grün, rein blau und endlich vom Rande her grün. Die Warzen färben sich dagegen mit konz.  $H_2SO_4$  intensiv gelb, dann grün, schmutzig rotbraun, rein rotbraun, später



vom Rande her grün, mit FRÖHDES Reagens vorübergehend gelbolivfarben, dann rein violett, später vom Rande her grün. Beide Krystallformen lassen sich ineinander überführen. Werden beide Formen gerade bis zum Schmelzen erhitzt, so zeigen sie nach dem Erstarren beide mit FRÖHDES Reagens die typische Blaufärbung der Prismen.

Als Ausgangsmaterial zur Darst. des *Protopins* dienen die Wurzeln von *Dicentra spectabilis*. Das Protopin,  $C_{30}H_{19}O_5N$ , schm. bei  $207^\circ$  u. ist optisch-inaktiv. — *Hydroprotopin*,  $C_{20}H_{21}O_5N$ , Nadeln aus A., F. des bis zum konstanten Gewicht getrockneten Prod.  $151-152^\circ$ , swl. in Ä., nicht leicht in A., leichter in Chlf. und Essigester, entfärbt in saurer Lsg.  $KMnO_4$ , färbt sich mit konz.  $H_2SO_4$  rotbraun, dann dunkelviolett, später blauviolett, mit FRÖHDES Reagens rotbraun, dann rasch grau, allmählich mehr blau und grün, endlich vom Rande her gelb.  $C_{20}H_{21}O_5N \cdot HCl$ , weiße Nadelchen aus A., plattenförmige Krystalle aus W. — *Quartäre Base*,  $C_{20}H_{19}O_4N \cdot HCl + 5H_2O$ , dünne Nadeln aus W., zers. sich bei  $275^\circ$  unter vorheriger Dunkelfärbung, ll. in W., schwerer in A., swl. in Chlf., fast unl. in Ä.

färbt sich mit konz.  $H_2SO_4$  schwach blau, dann rotviolett, mit FRÖHDES Reagens grün, später blaugrün.  $C_{20}H_{19}O_4N \cdot HCl \cdot AuCl_3$ , rotbraune Nadeln. — *Tertiäre Anhydrobase*,  $C_{20}H_{19}O_4N$ , Nadeln aus A., F. 145°, unl. in W., l. in A., Ä., Chlf., färbt sich mit konz.  $H_2SO_4$  nicht oder nur schwach gelblich und erst allmählich dunkler, endlich rotviolett, mit FRÖHDES Reagens gelb, dann rasch grün u. weiterhin mehr blaugrün. Enthält noch die Methylenoxydgruppen. Das Au-Salz ist ein flockiger Nd. Das Chlorhydrat,  $C_{20}H_{19}O_4N \cdot HCl$ , ist in W. verhältnismäßig swl., in verd. A. leichter l. Bildet beim Erhitzen mit Benzoylchlorid ein gelbes Gemisch des Chlorhydrats mit einem Additionsprod.

*Protopinjodmethylat*, kleine, derbe Prismen oder lange Nadeln, wl. in W., scheidet sich aus W. als Gallerte ab, krystallisiert aus verd. A. Chlormethylat, weiße Nadeln. Methylsulfat, Nadelchen. — Methylschwefelsaures *Methylprotopin*,  $C_{20}H_{19}O_5N \cdot CH_3 \cdot SO_4CH_3$ , Prismen aus verd. A., ll. in W., l. in A., swl. oder unl. in Ä., Chlf., Aceton. — *Protopinmethin*,  $C_{21}H_{21}O_5N$ , kleine Kryställchen aus A. + Ä., in einem Falle schöne, perlmutterglänzende Blättchen, F. 136—137°, l. in A. u. Chlf., etwas schwerer in Ä., unl. in W., färbt sich beim Erhitzen mit konz. HCl erst braun, dann violett, mit konz.  $H_2SO_4$ , ERDMANNs und FRÖHDES Reagens erst grün, dann tief dunkel graubraun. Addiert Brom. — Jodmethylat der tertiären Anhydrobase, weiße Warzen und Prismen, F. 230° unter Zers., swl. in W. — *Methinbase der tertiären Anhydrobase*,  $C_{21}H_{21}O_4N$ , lange, spießige Nadeln, F. 112°, ll. in A., Ä., Aceton, Chlf.; die äth. Lsg. fluoresciert schwach. Addiert Brom. — Protopin liefert bei der Behandlung mit alkoh. Jodlsg. Protopinjodhydrat, weiße, aus mkr. Prismen bestehende Warzen, l. in A., Aceton, W., kann aus der wss. Lsg. durch Chlf. ausgeschüttelt werden. Hydroprotopin liefert bei der gleichen Behandlung Protopin.

*Kryptopin* wird durch Na-Amalgam in saurer Lsg. glatt zu *Hydrokryptopin*, weiße Kryställchen aus Ä., F. 182—183°, reduziert. Wird Kryptopin mit Benzoylchlorid erwärmt, so färbt es sich ebenso wie Protopin gelb oder rot, während Hydrokryptopin analog dem Hydroprotopin bei der Behandlung mit Benzoylchlorid eine farblose Lsg. liefert, aus der sich das Chlorid einer quartären Base nach einiger Zeit abscheidet. Das Hydrokryptopin wird durch konz.  $H_2SO_4$  rotviolett, dann rotbraun, schmutzig grau, endlich vom Rande her blau, durch FRÖHDES Reagens violett, dann schmutzig grauviolett, endlich vom Rande her grün gefärbt. Das Chlorid der quartären Base gibt mit konz.  $H_2SO_4$  eine ganz schwache rosa, mit FRÖHDES Reagens eine gelbe, bald in Blau übergehende Färbung. (Arch. der Pharm. 250. 590—646. 19/10. und 25/11. 1912. Breslau. Pharm. Inst. d. Univ.)

DÜSTERBEHN.

M. Scholtz, *Die Alkaloide der Pareirawurzel*. (Vgl. Arch. der Pharm. 249. 408; C. 1911. II. 1242.) Vf. hat sich, durch die Mitteilungen von FALTIS (Monatshefte f. Chemie 33. 873; C. 1912. II. 1660) veranlaßt, von neuem mit der Zus. der Alkaloide der Pareirawurzel beschäftigt und dabei festgestellt, daß die von FALTIS angegebenen Formeln nicht in Betracht kommen können. Die Resultate der neueren Analysen des Vfs. ergaben, daß dem krystallisierten *Bebeerin*,  $C_{18}H_{21}O_5N$ , welchem FALTIS die Zus.  $C_{21}H_{25}O_4N$  zuerteilt, die Formel  $C_{17}H_{19}O_5N$  zukommen dürfte. Dieselbe Formel  $C_{17}H_{19}O_5N$  ergibt sich aber auch für das aus dem MERCKschen Bebeerinum sulfuricum crystallisatum gewonnene *Isobebeerin*. Die Unhaltbarkeit der Formel  $C_{21}H_{25}O_4N$  folgt auch aus der Analyse des Sulfats (Bebeerinum sulfuricum crystallisatum, MERCK), körnige, gelbe bis bräunliche Krystalle, sl. in W., die 16—18 Mol. Krystallwasser enthalten und in wasserfreiem Zustande der Zus.  $(C_{17}H_{19}O_5N)_2 \cdot H_2SO_4$  entsprechen. Auch die von FALTIS bei der Best. der Phenolhydroxyle des Isobebeerins und der Methylgruppen des angeblichen Dimethylderivates erhaltenen Werte stimmen besser auf die Formel  $C_{17}H_{19}O_5N \cdot OH$ , als auf die

von FALTIS aufgestellte  $C_{21}H_{31}O_2N(OH)_2$ , bzw. besser auf ein Mono-, als auf ein Dimethylisobebeerin. — Während FALTIS für Isobebeerin in 1,73%-ig. Pyridinlsg. das  $[\alpha]_D^{22} = -47,7^\circ$  angibt, fand Vf. in 4,24%-ig. Pyridinlsg. das  $[\alpha]_D^{20} = +68,4^\circ$ . Demnach muß man annehmen, daß auch das Isobebeerin in der Pareirawurzel in beiden enantiomorphen Formen vorkommt. — Die von FALTIS für das amorphe  $\beta$ -Bebeerin angegebenen Analysenwerte stehen ebensogut mit der Formel  $C_{17}H_{19}O_3N$ , als mit der Formel  $C_{21}H_{33}O_4N$  in Einklang.

Die Umwandlung des amorphen Bebeerins in das krystallinische Alkaloid durch Methylalkohol ist so charakteristisch und vollzieht sich so leicht, daß sie zur *Erkennung des Methylalkohols* dienen kann. Bringt man einige cg amorphes Bebeerin mit einigen Tropfen Methylalkohol zusammen, so kann man nach kurzer Zeit unter Mk. die gut ausgebildeten, prismatischen Stäbchen des krystallisierten Bebeerins erkennen. Ein Gemisch gleicher Teile Äthyl- und Methylalkohol ruft die Rk. noch deutlich hervor. (Arch. der Pharm. 250. 684—91. 25/11. 1912. Greifswald. Pharm. Abt. d. chem. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

August Beckel, *Über das Rechtslupanin (II)*. (Vgl. Arch. der Pharm. 249. 329; C. 1911. II. 765.) Der Alkaloidgehalt der Samen von *Lupinus angustifolius* betrug zwischen 0,90 und 1,20%. Die Samenschale enthält nur etwa  $\frac{1}{5}$  des gesamten Alkaloidgehaltes. Das von E. MERCK, Darmstadt, aus dem Samen durch Extraktion mit salzsäurehaltigem A. dargestellte Rohalkaloid bestand zu ca. 38% aus Oxylyupanin, welches möglicherweise erst bei der weiteren Verarbeitung der Samenextrakte gebildet worden ist. — Oxydation des d-Lupanins: (Vgl. E. SCHMIDT u. CALSEN, Arch. der Pharm. 237. 577; C. 1900. I. 138 u. SOLDAINI, Gazz. chim. ital. 33. I. 428; C. 1903. II. 839). Auch bei mäßiger Oxydation ist es bisher nicht gelungen, einen Einblick in die Konstitution des d-Lupanins zu gewinnen. Beim Erhitzen von Lupaninsulfat mit  $CrO_3$  u.  $H_2SO_4$  in solchen Mengenverhältnissen, daß auf 1 Mol. Lupanin 3—6 Atome O zur Einw. gelangen konnten, erhielt Vf. neben größeren Mengen unveränderten Lupanins in geringer Menge eine Base, die 2 Atome O mehr enthielt als das Lupanin, aber nur in Form ihres Au- und Pt-Salzes isoliert werden konnte. — Wurde 3%-ig.  $H_2O_2$  in 20—35 facher Menge unter Zusatz von etwas gesättigter Ferrosulfatlsg. als Katalysator 3—14 Tage lang mit d-Lupanin in Berührung gebracht, so entstand neben unverändertem Lupanin ein Prod., welches ein schwerer l., bei  $214^\circ$  schm. und ein leichter l., bei  $188$ — $189^\circ$  schm., in Nadeln krystallisierendes Aurat von der Zus.  $C_{15}H_{24}O_3N_2 \cdot HCl + AuCl_3$  bildete. Das dem letzteren Aurat entsprechende Platinat,  $(C_{15}H_{24}O_3N_2 \cdot HCl)_2PtCl_4 + 3H_2O$ , krystallisierte in Nadeln vom F.  $222$ — $227^\circ$ . — Bei der Einw. einer 2 Atome O entsprechenden Menge  $KMnO_4$  in sodaalkal. Lsg. entstand in geringer Menge ein Oxydationsprod., dessen Pt-Salz,  $(C_{15}H_{24}O_3N_2 \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$ , in Nadeln vom F.  $219$ — $221^\circ$  unter vorheriger ( $213^\circ$ ) Schwärzung krystallisierte, und dessen Au-Salz gelbe, bei  $188$ — $189^\circ$  schm., warzenförmige Krystalle bildete.

Einwirkung von Brom auf d-Lupanin: (Vgl. SOLDAINI u. CALLSON, l. c., und L. S. DAVIS, Arch. der Pharm. 235. 251; C. 97. I. 1233). Nach SOLDAINI DAVIS u. CALLSON soll durch Einw. von Brom auf d-Lupanin u. darauf folgendes Kochen des hierbei gebildeten Perbromids mit A. eine Spaltung des Lupanins in 2 neue Basen,  $C_9H_{13}ON$  u.  $C_7H_{11}ON$ , bzw.  $C_7H_9ON$ , eintreten. Eine Nachprüfung dieser Rk. ergab, daß eine derartige Spaltung des Lupaninmoleküls überhaupt nicht eintritt, sondern daß hierbei als Hauptprod. Äthoxylupanindihydrobromid neben Lupanindihydrobromid und Oxylyupanindihydrobromid entsteht.

Äthoxylupanindihydrobromid,  $C_{15}H_{23}ON_2 \cdot OC_2H_5 \cdot 2HBr$ , farblose Nadeln aus sd. A., F.  $227$ — $228^\circ$ , ll. in W., swl. in A.,  $[\alpha]_D = -129,4^\circ$  (in 0,8—3,1%-ig. wss. oder 1,7%-ig. alkoh. Lsg. bei  $17$ — $23^\circ$ ). Unter dem Einfluß von HBr erleidet das

Drehungsvermögen, langsam bei gewöhnlicher Temp., rascher beim Erhitzen, eine Verminderung, vermutlich infolge eines Austausches der  $C_2H_5O$ -Gruppe gegen OH oder Br. — Äthoxylupanindihydrojodid,  $C_{15}H_{23}ON_2 \cdot OC_2H_5 \cdot 2HJ$ , durch  $1\frac{1}{2}$ -ständiges Kochen des Dihydrobromids mit HJ, Kp.  $127^\circ$ , am Rückflußkühler, farblose Nadeln aus sd. A., F.  $221-222^\circ$ , zll. in W., swl. in A.,  $[\alpha]_D = -106,2^\circ$  (0,2627 g gel. in W. zu 19,66 ccm). — Äthoxylupanindirhodanid,  $C_{15}H_{23}ON_2 \cdot OC_2H_5 \cdot 2HSCN + H_2O$ , farblose Nadeln, F.  $172-174^\circ$ , ll. in W., schwerer in A.,  $[\alpha]_D = -133,4^\circ$  (0,3983 g gel. in W. zu 19,66 ccm). — Äthoxylupaningoldchlorid,  $(C_{15}H_{23}ON_2 \cdot OC_2H_5 \cdot 2HCl + 2AuCl_3) + (C_{15}H_{23}ON_2 \cdot OC_2H_5 \cdot 2HCl + AuCl_3)$ , gelbe Blättchen, sintern bei  $105^\circ$ , schm. unter Zers. bei  $145-150^\circ$ , spalten unter der Einw. von h. verd. HCl leicht die Äthylgruppe ab. — Doppelte Bindungen scheint das Äthoxylupanin nicht zu enthalten. — Bei der Reduktion mittels HJ lieferte das Äthoxylupanindihydrobromid d-Lupanin. Bei der Charakterisierung dieses Lupanins wurde ein anomales Au- und Pt-Salz des Jodmethylats erhalten.  $2C_{15}H_{24}ON_2 \cdot CH_2Cl \cdot AuCl_3 + HAuCl_4$ , dünne Blättchen, F.  $210^\circ$ . In dem Pt-Salz braune, zu Rosetten gruppierte Nadeln, F.  $224-226^\circ$ , lag offenbar die Platinchlorürverb. einer veränderten Base vor. — d-Lupanindihydrobromid,  $C_{15}H_{24}ON_2 \cdot 2HBr + H_2O$ , Nadeln, F.  $188-189^\circ$ ,  $[\alpha]_D = +45,9^\circ$ , verliert beim Trocknen neben W. auch HBr. (Arch. der Pharm. 250 691-710. 25/11. 1912. Marburg. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Leonor Michaelis, *Zur Theorie des isoelektrischen Punktes*. III. Mitteilung. *Das Wesen der eiweißartigen kolloidalen Lösungen*. (Vgl. Biochem. Ztschr. 30. 144; 33. 182; C. 1911. I. 613; II. 336; NERNST-Festschrift 308; C. 1912. II. 794.) Die von SÖRENSEN gegen die vom Vf. aufgestellte *Theorie* der Identität des isoelektrischen Punktes mit dem Fällungsoptimum erhobenen Einwände werden eingehend erörtert. Es wird die Anwendbarkeit der Theorie auch auf die leicht löslichen amphoteren Elektrolyte am Beispiel des Glykokolls u. Phenylalanins gezeigt. Die auch hierin zutage tretende Analogie im Verhalten kolloidaler und nichtkolloidaler Ampholyte führt zur Aufstellung einer Theorie, die den Unterschied zwischen einer „kolloidalen“ Albuminlsg. und der „echten“ Lsg. einer Aminosäure auf eine einfache quantitative Beziehung zurückführt. Der Unterschied besteht nach dieser Annahme lediglich darin, daß die Grenzflächenspannung der festen Eiweißteilchen gegen die gesättigte wss. (echte) Lsg. derselben kleiner ist, als dies bei gut kristallisierenden Körpern der Fall ist. Dies hat zur Folge: Neigung zur Dispergierung und Suspensierung der festen Phase beim Hinzutreten eines elektrischen Potentials, sowie Abneigung gegen die Krystallisation. (Biochem. Ztschr. 47. 250 bis 259. 12./12. [6/11.] 1912. Berlin. Biolog. Lab. des städt. Krankenhauses am Urban.)

RIESSER.

L. Michaelis und H. Pechstein, *Der isoelektrische Punkt des Caseins*. Die Best. des isoelektrischen Punktes des Caseins durch Überführungsverss. wird in möglichst salzreicher Lsg. ausgeführt, da es sich herausgestellt hat, daß die Ggw. von Salzen die Flockung, im Gegensatz zum Serumalbumin, verstärkt und dadurch die Genauigkeit der Best. beeinträchtigt. Die beobachtete Zone unbestimmter Wanderung kann so bis auf das Gebiet der H-Ionenkonzentrationen  $4,9 \cdot 10^{-5}$  bis  $1,29 \cdot 10^{-5}$  eingeschränkt werden. Der isoelektrische Punkt des Caseins liegt demnach am wahrscheinlichsten beim geometrischen Mittel  $2,5 \cdot 10^{-5}$ . Das Flockungsoptimum liegt, in guter Übereinstimmung mit jenem Wert, bei  $2,4 \cdot 10^{-5}$ . Ggw. von Neutralsalzen beeinträchtigt weder die Lage des Flockungsoptimums, noch die Genauigkeit seiner Best. Die Unters. bei verschiedenen Salzkonzentrationen weist eine eigentümliche Asymmetrie der Flockungsreihe auf, die darin besteht, daß die Abnahme der Flockungsstärke auf beiden Seiten des Optimums ungleich schnell verläuft, indem, bei gleichem relativem Intervall der H-Ionenkonzentrationen,

in der absteigenden Reihe das Flockungsminimum schneller erreicht wird, als in der aufsteigenden. Diese Erscheinung ist um so ausgeprägter, je höher die Konzentration ist. (Biochem. Ztschr. 47. 260—68. 12/12. [6/11.] 1912. Berlin. Biol. Lab. des städt. Krankenhauses am Urban.)  
RIESSER.

Wolfgang Pauli und Oskar Falek, *Untersuchungen über physikalische Zustandsänderungen der Kolloide. XIV. Die Hydratation verschiedener Eiweißverbindungen mit besonderer Berücksichtigung der Kaffeeinwirkung.* (XIII. vgl. Biochem. Ztschr. 41. 461; C. 1912. II. 611.) Es kann als bewiesen gelten, daß die Ionisation des Eiweißes mit einer erheblichen Steigerung der Hydratation einhergeht, die ihrerseits in der Verstärkung der inneren Reibung ihren Ausdruck findet. Einen weiteren Beitrag zum Anwendungsbereich dieser Theorie liefern Unterss. über die innere Reibung des *Glutinsols* nach Zusatz von SS. oder Alkali. Eine bei 30° gehaltene verd. Lsg. des *Glutinsols* (0,3—1%) zeigt keine Neigung zur Gallertbildung, und keine zeitliche Änderung der Viscosität; sie erwies sich daher als recht geeignet für die Verss. Zusatz von HCl sowie von NaOH bewirkt eine sehr starke Erhöhung der inneren Reibung, deren Maximum in beiden Fällen bei  $5 \cdot 10^{-2}$ -n. liegt. Bei abnehmender Temp. wächst die innere Reibung (die Hydratation), und zwar für neutrale Gelatine ebenso wie für Säuregelatine. Mit steigender Glutinkonzentration steigt auch der Wert des Reibungsmaximums, jedoch nicht proportional; die Größe der inneren Reibung steigt langsamer als die Glutinkonzentration. Das Reibungsmaximum bei Alkaliglutin liegt tiefer als das des Säureglutins, dies bedeutet einen Unterschied gegenüber dem Serumalbumin, für das beide Werte gleich sind. — In Ergänzung früherer Angaben von PAULI (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 10. 53; C. 1907. II. 876) wurde am Serumalbumin mit Hilfe der Viscositätsbest. die Reihenfolge genauer bestimmt, in der Salze mit verschiedenem Anion dehydratisierend auf Säureeweiß wirken. Für 0,05-n. HCl ergibt sich, nach zunehmender Dehydratation geordnet, die Reihe: Acetat < Fluorid < Chlorid < Bromid < Chlorat < Nitrat < Jodid < Sulfoeyanid < Trichloracetat < Sulfat. Die Salzionenwrkg. auf reines *Glutinsol* (ohne Säurezusatz) verläuft durchaus analog der beim Säurealbumin beobachteten.

Eine weitere Reihe von Verss. betrifft die von HANDOVSKY (Biochem. Ztschr. 25. 510; C. 1910. II. 397) aufgefundene Erscheinung, daß *Kaffeinzusatz* die Viscosität von Säureeweiß erheblich steigert. Diese Wrkg. des Kaffees ist reversibel. Die Intensität der Wrkg. hängt von der Konz. der S. und des Kaffees ab, speziell auch von dem relativen Verhältnis der beiden Konzentrationen. Bei niederen Säurekonzentrationen liegt die Reibungskurve bei Anwesenheit von Kaffeein stets über der des reinen Säureeweißes. Erst in höheren Säurekonz. tritt durch B. von Kaffeeinchlorid eine Salzwrgk. hinzu, welche die Kurve herunterdrückt. Steigende Kaffeemengen bei gleicher Säurekonz. erhöhen die Reibung, wenn auch nicht proportional. Salzzusatz bewirkt auch beim Kaffeein-Säureeweiß eine Depression, doch verläuft auch dann die Reibungskurve oberhalb derjenigen von Säureeweiß plus Neutralsalz. Die Anionen der verwendeten S. sind von wesentlicher Bedeutung für den Grad der durch Kaffeein bewirkten Hydratation. Für Monochloressigsäure ist die Reibungserhöhung durch Kaffeein erheblich geringer als für das salzsaure Eiweiß, für Essigsäure u. Trichloressigsäure fehlt sie ganz. *Theophyllin* wirkt ähnlich wie Kaffeein, jedoch weniger intensiv. Einige Substitutionsderivate des Kaffees zeigten negatives Verhalten. — Auch die Art der Eiweißkörper spielt eine Rolle. Während die innere Reibung von Säurealbumin durch Kaffeein stark erhöht wird, ist beim Säureglutin kein Einfluß wahrnehmbar. Auch der Quellungsgrad von Glutinalgallerte, der durch SS. stark erhöht wird, erleidet bei gleichzeitiger Anwesenheit von Kaffeein keine Änderung; dasselbe gilt für die Quellung des Säurefibrins. — Zur Erklärung

der Kaffeinwrkg. wäre daran zu denken, daß das Säurebindungsvermögen des Eiweißes erhöht wird. Es läßt sich jedoch nachweisen, daß weder die Leitfähigkeit noch der osmotische Druck von Säureeiweiß nach Kaffeinzusatz ansteigt; ebenso zeigen elektrometrische Messungen, daß in den Konzentrationsverhältnissen der freien u. gebundenen H- und Cl-Ionen im Säureeiweiß durch Kaffeinzusatz keine Änderung erfolgt. Vielleicht handelt es sich um die B. eines komplexen Salzes von stärkerer Hydratation der Ionen, verglichen mit der des reinen Säurealbumins. Der Unterschied im Verhalten verschiedener Eiweißarten bedarf ebenfalls noch einer Erklärung. (Biochem. Ztschr. 47. 269—99. 12/12. [6/11.] 1912. Wien. Physikal.-chem. Abteil. der Biolog. Versuchsanstalt.)  
RIESSER.

A. Kossel und N. Gawrilow, *Weitere Untersuchungen über die freien Amino-  
gruppen der Proteinstoffe*. Die Auffassung, daß in den natürlich vorkommenden Proteinen zwei verschiedenartige Aminogruppen vorhanden sind, von denen die eine dem Guanidin, die andere dem Lysin angehört, erfährt durch die Unters., in denen das Verhalten bei der Formoltitrierung nach SÖRENSEN geprüft wird, eine neue Stütze. Entsprechend dem Verhalten des Guanidins gegen Formaldehyd (S. P. L. SÖRENSEN, Biochem. Ztschr. 7. 45; C. 1908. I. 144) wurde bei den lysinfreien Proteinen kein formoltitrierbarer Stickstoff gefunden: Es sind dies die *Salmine aus den Testikeln verschiedener Salmoniden*, ferner *Clupein*, *Esocin*, *Scombrin*, *Zein* und *Hordein*. Dagegen enthalten die lysinhaltigen Proteine *Sturin*, *Cyprinin* und *Crenilabrin* formoltitrierbaren Stickstoff. Durch die Feststellung des Zusammenhanges mit dem Lysingehalt den Proteingehalt die formoltitrimetrische Unters. eine erhöhte Bedeutung für die Konstitutionsforschung in der Eiweißchemie. Während freies Prolin nach SÖRENSEN durch Formol titrierbar ist, führen die Prolin enthaltenden Proteine der Salmingruppe keinen Formol titrierbaren Stickstoff. Wenn man das Prolin im Molekül der Proteine als vorgebildet voraussetzt, muß Peptidbindung für den Prolinstickstoff angenommen werden. Es folgt, daß der Prolinstickstoff dieser Proteine tertiärer Stickstoff ist. (Ztschr. f. physiol. Ch. 81. 274—79. 22/10. 1912. Heidelberg. Physiol. Inst.)  
FÖRSTER.

Emil Abderhalden und Arthur Weil, *Über die bei der Isolierung der Mono-  
aminosäuren mit Hilfe der Estermethode entstehenden Verluste*. 3. Mitteilung. *In-  
freiheitssetzung der Ester mit Bleihydroxyd*. Die von ZELINSKY, ANNENKOW und KULIKOW angegebene Methode (Ztschr. f. physiol. Ch. 73. 459; C. 1911. II. 1318) ist von den Vf. nachgeprüft worden und wird nach den erhaltenen Resultaten als nicht empfehlenswert bezeichnet. (Ztschr. f. physiol. Ch. 81. 226—27. 22/10. [30/3.] 1912. Halle a. S. Physiol. Inst.)  
FÖRSTER.

M. Siegfried und E. Schutt, *Über die Abscheidung von Aminosäuren mit  
Hilfe der Carbaminoreaktion*. Es wurde das Verhalten von *d-Glutaminsäure*, *l-Aspa-  
raginsäure*, *l-Asparagin*, *Glykokoll*, *d,l-Alanin* unter Benutzung von  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  geprüft. Die Menge der unter verschiedenen Bedingungen in den Nd. gegangenen Amino-  
säuren wurde durch Ermittlung des im Nd. oder im Filtrate oder des in beiden  
enthaltenen Stickstoffs bestimmt. Aus Casein dargestellte Glutaminsäure oder solche  
von KAHLBAUM lieferte für die in den Barytniederschlag gehende Menge Stickstoff  
Werte von 81—85%, mit der gereinigten S. wurde bei Carbaminierung die Säure  
quantitativ wieder gewonnen. Die Glutaminsäure wurde aus technischem Casein  
nach einem Verfahren dargestellt, das auf der Abscheidung der Glutaminsäure als  
neutrales Bariumsalz beruht. Dieses ist in verd. wss. Lsgg. zum größten Teil in  
saurer Salz und  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  hydrolysiert und wird durch Übersättigung mit  $\text{Ba}(\text{OH})_2$   
ausgefällt. Aus 3 kg technischem Casein wurden 137 g farblose Glutaminsäure

erhalten; von der event. beigemengten Asparaginsäure wird es über das Chlorhydrat gereinigt. Die Carbaminierung erfolgt hier durch abwechselndes Hinzugeben von  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  und Einleiten von Kohlensäure in die wss. Glutaminsäurelösung.

Der Rest wurde durch Überführung in das saure glutaminsäure Ammonium gewonnen; prachtvoll lange Prismen aus verd. ammoniakalischer Lsg. durch Zusatz von A. und Ä. Die gereinigte Glutaminsäure schmilzt bei  $222\text{--}223^\circ$  unter  $\text{CO}_2$ -Entw. zu einer wasserklaren, farblosen Fl.,  $[\alpha]_D^{20} = +34,89^\circ$  (0,3661 g zu 25 ccm gelöst mit 10%ig. HCl). Für die Best. des spez. Drehungsvermögens ist die Glutaminsäure in großem Überschuß von HCl zu lösen, da sonst infolge Hydrolyse des Chlorhydrats zu niedrige Werte erhalten werden. — *l-Asparaginsäure* wird als Bariumsalz ihrer Carbaminsäure quantitativ ausgeschieden. Erforderlich ist die Ggw. überschüssigen  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ . Bewiesen wird dies durch einen Versuch, bei dem nur 36,54% der S. im Nd. gefunden wurden, weil nach dem letzten Einleiten von  $\text{CO}_2$  nicht  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  zugefügt wurde. — *l-Asparagin* wurde zu 90,23, resp. 89% im Nd. wiedergefunden. — Verss. mit *Glykokoll* unter den verschiedensten Bedingungen ergaben im günstigsten Fall 94% der S. im Nd. Dieses Verhalten wird durch B. verschiedener basischer Bariumsalze erklärt. — Vom *Alanin* wurden bei nur geringen Änderungen der Versuchsbedingungen nicht unwesentlich differierende Mengen im Nd. gefunden. Eine Spaltung der rac-Verb. in die optisch-aktiven Komponenten findet hierbei nicht statt. Aus einer im Original gegebenen Zusammenstellung, die die Ergebnisse der Abscheidung verschiedener Aminosäuren unter gleichen Bedingungen gibt, ergibt sich: vollständig werden abgeschieden Glutaminsäure und Asparaginsäure, fast vollständig Glykokoll, zu ca.  $\frac{4}{5}$  *l-Leucin*, *l-Asparagin* und Glucosamin, zu ca.  $\frac{1}{3}$  Phenylalanin und Tyrosin, zu ca.  $\frac{1}{4}$  rac.  $\alpha$ -Aminobuttersäure und rac. Aminovaleriansäure, Phenylaminoessigsäure geht zu 12,4%, Phenylglykokoll zu 4,4% in den Nd. (Ztschr. f. physiol. Ch. 81. 260—73. 22/10. [18/9.] 1912. Leipzig. Chem. Abt. d. physiol. Inst. d. Univ.) FÖRSTER.

Edgard Zunz, *Über die Trennung der Proteosen durch Ultrafiltration*. Die Verss., die in einer Lsg. von WITTESchem Pepton enthaltenen Proteosen durch Ultrafiltration voneinander zu trennen (vgl. Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1911. 653; C. 1911. II. 1819), sind fortgesetzt worden, haben aber bisher keine befriedigenden Resultate ergeben. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1912. 656—74. 1/12. [19/10.\*] 1912. Brüssel.) HENLE.

Kj. O. af Klercker, *Über die Pentose der Guanylsäure*. Es ist nicht zulässig, lediglich aus dem Grade der Linksdrehung des Phenylsazons die Zugehörigkeit der Organpentose zur d-Arabinosegruppe (LEVENE und JACOBS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3247; 43. 3147; C. 1909. II. 1476; 1911. I. 206) oder *l-Xylose*gruppe (NEUBERG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 2806; C. 1909. II. 995) zu entscheiden. Aus der optischen Drehung des Phenylsazons der *l-Arabinose*, die Verfasser zu  $+0,62^\circ$  bis  $+0,69^\circ$  bestimmt, ergibt sich für das Osazon der d-Arabinose, bzw. d-Ribose, die Drehung  $-0,62^\circ$  bis  $-0,69^\circ$ . Für reines *l-Xylose-Phenylsazon* beträgt die optische Drehung  $-0,67^\circ$  bis  $-0,70^\circ$ . Die Unterschiede sind also sehr gering und liegen noch innerhalb der durch die Ablesung bedingten Fehlergrenzen. Verfasser findet denn auch für eine aus Guanylsäure nach BANG (Biochem. Ztschr. 26. 293; C. 1910. II. 664) hergestelltes Phenylsazon die Drehung zu  $-0,59^\circ$  bis  $-0,64^\circ$ , was zwar näher dem Werte des d-Arabinose-Phenylsazons liegt, aber für die Zugehörigkeit zu dieser Gruppe nicht beweisend ist. Dennoch läßt es sich ausschließen, daß die Pentose eine Xylose ist, da die Xylosephenylsazone stets das entgegengesetzte Drehungsvermögen haben, wie der zugehörige Zucker. Die Guanylsäurepentose dreht aber ebenso links, wie ihr

Phenylosazon, was gut zu der Annahme paßt, daß sie der d-Arabinosegruppe angehört. (Biochem. Ztschr. 47. 331—42. 12/12. [8/11.] 1912. Lund, Schweden. Med.-chem. Inst. d. Univ.)  
RIESSER.

## Physiologische Chemie.

P. Q. Keegan, *Notizen über Pflanzenchemie.* (Vgl. Chem. News 105. 25; C. 1912. I. 833.) Bei der Analyse von *Monokotyledonen* ergeben sich Schwierigkeiten aus der *Ggw. von Saponin* in diesen Pflanzen. Häufig ist das Saponin von einem Tannoid begleitet; das ist aber nicht der Fall bei *Scilla nutans*. Die Blätter der Gartentulpe enthalten kein Saponin, aber ein dem Galangin ähnliches Tannoid. Kaffeetannin findet sich in geringer Menge in einigen Monokotyledonen. — Ein hoher Gehalt an CaO in der Pflanzenasche scheint in Beziehung zu stehen zu der Neigung der betreffenden Pflanze, eher SS. als Tannine als Prodd. der Dissimilation zu bilden. Das Protoplasma scheint in der Jugend eher aromatische, im Alter aber mehr aliphatische Prodd. zu bilden. Die Beziehungen zwischen dem Kaligehalt und dem Reifestadium der Pflanzen scheinen darin zu bestehen, daß die Kaliumsalze das Protoplasma feucht halten u. vor Dehydratation schützen sollen. — *Kaffeetannin* wurde in den Blättern des Fingerhutes, der Esche und der Wasserkresse gefunden. Es wird von einem Tannoid begleitet. — Das früher vom Vf. in den Blättern von *Alliaria off.* gefundene Saponarin (Chem. News 104. 109; C. 1911. II. 1244) wurde weiter untersucht. Es scheint nicht identisch zu sein mit dem von BARGER im Seifenkraut gefundenen Saponarin. (Chem. News 106. 181—82. 11/10. 1912. Patterdale. Westmorland.)  
KEMPE.

L. Reutter, *Über das Harzextrudat von Pinus Pinea L.* Gelbe bis bräunlichrote, undurchsichtige Stücke, von schwach aromatischem Geruch und Geschmack, F. 85°, SZ. 101,7—102,5, VZ. 269,27—270,1, EZ. 167,54—167,6, kl. in PAe. zu  $\frac{2}{3}$  l. in Ä., zu  $\frac{3}{4}$  l. in Chlf. und A., zu  $\frac{4}{5}$  l. in CS<sub>2</sub>, zu  $\frac{1}{4}$  l. in Terpentinöl und Bzl., größtenteils l. in Alkalien und h. NH<sub>3</sub>, kl. in k. NH<sub>3</sub>. Der in Ä. l. Anteil des Harzes wurde nacheinander mit 1%ig. Ammoniumcarbonat-, Soda- u. KOH-Lsg. ausgeschüttelt, der in Ä. unl. Anteil mit PAe. und darauf mit A. behandelt, wobei er sich bis auf vegetabilische Reste löste. Durch Ammoniumcarbonat wurden der äth. Harzlg. 18% einer amorphen, größtenteils in A. l. S. entzogen. Die in A. l. S., C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>, *Pineinsäure* genannt, schm. bei 99—99,5°. Nach Entfernung der Pineinsäure gab die äth. Harzlg. an 1%ig. Sodalsg. 37% eines bei der spontanen Verdunstung seiner Lsg. krystallisierenden Säuregemisches ab, welches mit alkoh. Bleiacetatlsg. zum Teil einen Nd. bildete. Das Filtrat lieferte die amorphe *Pineolsäure*, C<sub>18</sub>H<sub>28</sub>O<sub>3</sub>, F. 86°. 10%ig. Kalilauge nahm aus der äth. Harzlg. nichts mehr auf. — Das von den SS. befreite Harz lieferte bei der Wasserdampfdest. 12% eines gelblichroten, äth., aromatisch und terpeninartig riechenden Öles, welches kleine, nach Borneol riechende Krystalle vom F. 204° und einen roten, in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und KOH l. Farbstoff abschied. — Aus dem in Ä. unl., vom äth. Öl befreiten Anteil des Harzes ließen sich noch 18% *Pinearsen*, C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>, weißes, an der Luft sich bräunendes Pulver, F. 85°, gewinnen. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 6. 494 bis 497. 1/12. 1912.)  
DÜSTERBEHN.

L. Reutter, *Analyse eines Harzes von Pinus Halepensis Mill. aus Montpellier.* Das fragliche Harz stammte aus dem botanischen Garten von Montpellier. Gelbliche, weiche M. von terpeninartigem Geruch, l. zu  $\frac{3}{4}$  in Ä., Bzl., fast völlig l. in A., Chlf., Aceton, ll. in Terpentinöl und PAe., kl. in CS<sub>2</sub>, l. in h. Alkalien,

F. 83—85°, SZ. 180,75—182,74, VZ. 196,5—199,3, EZ. 15,7—16,5, gibt die Cholesterinrk. Durch Ammoniumcarbonat wurden der äth. Harzlg. 19% *Helepininsäure*,  $C_{21}H_{40}O_4$  oder  $C_{20}H_{40}O_4$ , weißes, amorphes Pulver, F. 73,5—74,5°, entzogen. — Hierauf nahm Sodalsg. 53% eines Säuregemisches auf, welches teilweise aus Ä. und A. spontan krystallisierte. Diese krystallinische S.,  $C_{40}H_{66}O_6$ , F. 144,2 bis 145,5°, wurde *Helepinolsäure* genannt.  $C_{40}H_{55}O_5Ag$ . Der nicht krystallinische, in A. l. Anteil konnte durch alkoh. Bleiacetatlg. in ein l. und ein unl. Bleisalz zerlegt werden. Das unl. Bleisalz lieferte bei der Zers.  $\alpha$ -*Helepinolsäure*,  $C_{34}H_{50}O_4$ , weißes, amorphes Pulver, F. 80,5—81,5°, SZ. 188,69—189,14.  $C_{34}H_{49}O_4Ag$ . Das in A. l. Bleisalz führte zur  $\beta$ -*Helepinolsäure*,  $C_{18}H_{28}O_4$ , weißes, amorphes Pulver, F. 80,5—82°, SZ. 185,33—186,45.  $C_{18}H_{27}O_4Ag$ . Der in Methylalkohol l. Anteil des Säuregemisches lieferte die krystallinische *Helepininsäure*,  $C_{18}H_{28}O_3$  oder  $C_{37}H_{58}O_4$ , F. 156—157°. — Das Harz enthielt außerdem 14,4% äth. Öl und 6,6% Resen. Es unterscheidet sich in seiner Zus. wesentlich von dem bereits früher von TSCHIRCH und REUTTER untersuchten. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 6. 497—500. 1/12. 1912.)

DÜSTERBEHN.

**W. Zaleski und Elisabeth Marx**, *Über die Carboxylase bei höheren Pflanzen*. Es wird der Nachweis erbracht, daß auch in höheren Pflanzen eine *Carboxylase* im Sinne NEUBERGS (Biochem. Ztschr. 36. 60. 68. 76; C. 1911. II. 1606. 1607) vorhanden ist, die Brenztraubensäure in  $CO_2$  und Acetaldehyd zu spalten vermag. Fein zerriebene Erbsensamen mit einer 1%igen und mit Toluol versetzten Lsg. von brenztraubensaurem Natrium durchfeuchtet, entwickeln in 21—22 Stdn. eine  $CO_2$ -Menge, welche die in den Kontrollvers. (Erbsenpulver + dest. W.) gebildete um ein mehrfaches übertrifft. Diese postmortale  $CO_2$ -Produktion verläuft auf Kosten der Brenztraubensäure in einer Wasserstoffatmosphäre mit der gleichen Energie wie in Luft. (Biochem. Ztschr. 47. 184—85. 9/12. [27/10.] 1912. Charkow. Pflanzenphysiolog. Inst. d. Univ.)

RIESSER.

**Ach. Grégoire und E. Carpiaux**, *Beitrag zur Kenntnis des Sesamölkuchens*. 19 Muster Sesamölkuchen verschiedener Herkunft wurden auf ihren Gehalt an Asche, an Fett, an CaO und an Oxalsäure untersucht. Der CaO-Gehalt des Ölkuchens betrug im Mittel 2,93% und schwankte zwischen 2,16 u. 3,41%; der Gehalt an Oxalsäureanhydrid ( $C_2O_3$ ) betrug im Mittel 1,5% und schwankte zwischen 1,07 und 2,38%. (Bull. Soc. Chim. Belgique 26. 479—85. Nov. 1912. Gembloux.)

HENLE.

**Marie Korsakow**, *Untersuchungen über die Schwankungen des Fett-, Zucker- und Saponingehaltes im Verlaufe des Reifens der Samen von Lychnis Githago*. (Vgl. S. 67.) Untersucht wurden junge, weiße, sehr bald nach Beendigung der Blütezeit gesammelte, etwas ältere, aber noch völlig weiße und endlich fast völlig reife, schwarze Samen. Die Best. des Fett-, Zucker- und Saponingehaltes ergab folgendes. — 1. Im Verlaufe des Reifens der Samen nimmt der Fettgehalt beträchtlich ab, z. B. von 14,99 auf 6,77%. — 2. Der Gehalt der Samen an reduzierenden u. nicht reduzierenden Zuckern verringert sich mit dem fortschreitenden Reifen der Samen. — 3. Das Saponin häuft sich dagegen im Laufe der Entw. der Samen in diesen mehr und mehr an; z. B. betrug der Saponingehalt der reifen Samen 3,140%, während in den ganz jungen Samen kaum Spuren dieses Glucosids enthalten waren. — Die in den übrigen Organen der Pflanze enthaltene Saponinmenge ist gleich Null. Es scheint eine direkte Beziehung zwischen dem Verschwinden der Zucker und der Anhäufung des Saponins in den Samen zu existieren, und das Glucosid sich auf Kosten des Zuckers, welcher den Samen aus den anderen Organen der Pflanze zuströmt, zu bilden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 1162—64. [2/12.\* 1912.]

DÜSTERBEHN.

**K. Miyake**, *Über das Verhalten der Pentosane und Methylpentosane der Samen von Glycine hispida und von Phaseolus vulgaris während des Keimungsvorganges.* Vf. untersuchte die Veränderung der Mengen von Pentosanen u. Methylpentosanen in den Kotyledonen und den übrigen Teilen der Keimpflanzen von Sojabohnen und gewöhnlichen Bohnen während der Keimung in nährstoffreiem Boden. Die Kotyledonen der mehrwöchentlichen (ca. 3 Wochen) Keimpflanzen lieferten etwa ebensoviel Pentosane u. Methylpentosane, wie die Kotyledonen der Samen. Diese Kohlenhydrate dienen daher im allgemeinen nicht als Reservenahrung, sondern nur als Skelettsubstanz. Ein Teil von ihnen scheint erst dann als Nährstoff zu dienen, wenn die leicht verwendbaren Nährstoffe erschöpft sind, wie Beobachtungen an älteren Bohnenkeimlingen, die sich ca. 6—8 Wochen in nährstoffreiem Sande entwickelt hatten, zeigten. Bei diesen lieferten die von den Hypokotylen abgefallenen Kotyledonen weniger Pentosane u. Methylpentosane als die Kotyledonen der Samen, und zwar waren relativ mehr Methylpentosane als Pentosane verbraucht. (Journ. of the College of Agricult. Tohoku Univ. 4. 327—35. 1912. Sapporo. Japan. Sep. vom Vf.)  
KEMPE.

**Otto Meyerhof**, *Über scheinbare Atmung abgetöteter Zellen durch Farbstoffreduktion (Versuche an Acetonhefe).* Neutrale und schwach alkal. Acetonhefe hat eine gut meßbare selbständige  $O_2$ -Zehrung, aber bei Ggw. von Methylenblau wird das Mehrfache an  $O_2$  der Luft verbraucht wie ohne dasselbe. Ein derartiger Unterschied läßt sich auch aus Wärmemessungen in saurer und alkal. Lsg. entnehmen. Aus den angeführten Verss. (Näheres vgl. Original), Messungen der Reduktionsgeschwindigkeit, sowie aus thermochemischen Überlegungen muß gefolgert werden, daß die Methylenblauerduktion der getöteten Hefezelle etwas von dem natürlichen Verbrennungsprozeß quantitativ Verschiedenes und Unabhängiges ist, dessen Mechanismus auf Grund einer Unters. von BREDIG und SOMMER (Ztschr. f. physik. Ch. 70. 34; C. 1910. I. 1103) erklärt werden kann. Im Anschluß einer Diskussion der PFLÜGERSchen Lehre von dem Sauerstoffüberfluß der Zelle weist Vf. experimentell nach, daß in einer lebenden tierischen Zelle, dem Seeigeelei, gel.  $O_2$  vorhanden ist. — Aus den experimentellen Daten sei nur hervorgehoben, daß die Wärmetönung der Methylenblauhydrierung zu +25,7 Cal. pro Mol. gefunden wurde. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 149. 250—74. 5/12. 1912. Kiel. Physiolog. Inst. d. Univ.)  
RONA.

**V. Grafe und V. Vouk**, *Untersuchungen über den Inulinstoffwechsel bei Cichorium Intybus L. (Zichorie).* II. *Entstehung und Speicherung des Inulins.* (Vgl. Biochem. Ztschr. 43. 424; C. 1912. II. 1669.) In Fortsetzung ihrer früheren Verss. haben Vff. nunmehr feststellen können, daß das Inulin nicht nur als Speicherungsprod., sondern als ein primäres Assimilationsprod. der Zichorie zu betrachten ist, da sie es in erheblicher Menge im Parenchym junger Blätter auffanden. — Der Gehalt der Blätter an Inulin und Lävulose ist am Morgen der gleiche wie am Nachmittag, ein Verhalten, das von dem der Stärke durchaus abweicht. Bei der Beurteilung dieser Verhältnisse ist zu berücksichtigen, daß Inulin selbst löslich und diffusibel ist, so daß es auch ohne vorherigen Abbau zu Zucker durch die lebende Zelle wandern kann. — Die Wurzel der Zichorie zeigt mit fortschreitender Entwicklung eine stetige Anreicherung an Inulin und damit parallel eine Abnahme des reduzierenden Zuckers, bis schließlich, nach Erreichung eines gewissen Maximums des Inulingehalts, auch die Zuckermenge wieder ansteigt. (Biochem. Ztschr. 47. 320—30. 12/12. [11/11.] 1912. Wien. Pflanzenphysiolog. Inst. der K. K. Univ.)  
RIESSER.

Ernst Masing, *Sind die roten Blutkörper durchgängig für Traubenzucker?* Wie die Verss. des Vfs. ergeben, verhalten sich verschiedene Blutarten Traubenzuckerlsgg. gegenüber verschieden. Die roten Blutkörper von Gans, Kaninchen, Schwein und Hammel erwiesen sich als nicht durchgängig für Traubenzucker u. enthielten auch im nativen Zustande keine irgendwie erheblichen Zuckermengen. Rinder- u. Hunderythrocyten nehmen etwas Traubenzucker auf, wahrscheinlich durch Diomose, wobei die Permeabilität bei verschiedenen Individuen (Hund) nicht immer die gleiche ist. Bei Hunden ließ sich manchmal die Permeabilität künstlich durch wiederholte Aderlässe herabsetzen, was wahrscheinlich mit der vollständigen oder relativen Impermeabilität junger, regenerierter Blutkörper zusammenhängt. In Bestätigung der Angaben von RONA u. DOEBLIN (Biochem. Ztschr. 31. 215; C. 1911. I. 1220) lassen die roten Blutkörper der Menschen Traubenzucker diosmotisch eindringen, bis die Zuckerkonzentration in ihnen 60—70% der Zuckerkonzentration des Serums, bzw. der Zwischenflüssigkeit beträgt, während sie für Neutralsalze wie IK impermeabel bleiben. Daraus läßt sich der Schluß ziehen, daß es zunächst nicht zugänglich ist, eine allgemein gültige Regel für das Eindringen nichtlipoidlöslicher Stoffe in Zellen aufzustellen. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 149. 227—49. 5/12. 1912. Heidelberg. Med. Klinik der Univ.) RONA.

Emil Abderhalden und Arthur Weil, *Beobachtungen über das Drehungsvermögen des Blutplasmas und -serums verschiedener Tierarten verschiedenen Alters und Geschlechtes.* Untersucht wurde das Serum von Pferden, Rindern, Schweinen, Schafen (zum Teil zusammen mit Werner Buchal). Aus einer im Original angegebenen Zusammenstellung ergibt sich, daß die untersuchten Säugetierarten und der Mensch ein sehr ähnlich drehendes Blutserum haben ( $-1,4^{\circ}$  bis  $-1,7^{\circ}$  im 5 cm-Rohr). Das Drehungsvermögen des Serums von Hühnerblut ist dagegen nur etwa halb so groß. Die bei der gleichen Tierart gefundenen nicht unerheblichen Schwankungen in den Werten für das Drehungsvermögen sind ohne Zweifel durch die Zus. des Eiweißgemisches im Plasma und Serum, speziell durch das Mengenverhältnis von Globulin und Albumin bedingt. Blutserum von Pferden u. bei Tuberkulose zeigte ausnahmsweise höhere Werte. Allgemein zeigt Serum eine geringere Linksdrehung als Plasma, wahrscheinlich dadurch bedingt, daß ein stark linksdrehender Eiweißkörper bei der Gerinnung in Fortfall gekommen ist. — Fötalblut und mütterliches Blut besitzen durchaus keine ähnliche Zus. 1 cm Rinderblutserum, das 0,0144 g N enthielt, zeigte im 2,5 cm-Rohr eine Drehung von  $-0,83^{\circ}$ . 1 cm Fötalblutserum von Rind, das 0,005 g N enthielt, hatte eine Drehung von  $-0,27^{\circ}$ ; dies Resultat ist ein weiterer Beweis dafür, daß der Blutkreislauf des Fötus u. derjenige der Mutter in jeder Beziehung vollständig getrennt sind. (Ztschr. f. physiol. Ch. 81. 233—38. 22/10. [30/8.] 1912. Halle a/S. Physiol. Inst. d. Univ.) FÖRSTER.

v. Gonzenbach und Hirschfeld, *Untersuchungen über die Rolle des Komplementes bei der Anaphylatoxinbildung.* Es wurde versucht, durch Vermischen von in  $\text{BaCl}_2$  aufgeschwemmten Bakterien mit frischem Meerschweinchenserum anaphylaktisch wirkende Gifte unter Erhaltung des Komplementes zu gewinnen. Das Resultat war nicht bei allen Verss. das gleiche; teils starben die Tiere, teils war Abschwächung des Giftes eingetreten. Die Giftigkeit des nach der üblichen Methode in physiologischer  $\text{NaCl}$ -Lsg. dargestellten Anaphylatoxins wurde durch Zusatz von  $\text{BaCl}_2$  und Ausfällen des Bariums mit  $\text{NaSO}_4$  abgeschwächt, nach dem Versetzen mit  $\text{BaCl}_2$  und mit frischen Bakterien war die Abschwächung noch weitergehend. Das  $\text{BaCl}_2$  begünstigt danach die Entgiftung des bereits gebildeten Anaphylatoxins erheblich. In Übereinstimmung mit den Unterss. von MORESCHI und VALLARDI (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 11.) konnte

das Gift mit Seren dargestellt werden, denen durch Absorption die n. Ambozeptoren entzogen worden waren. Das nach FRIEDBERGER mit unsensibilisierten Bakterien hergestellte Anaphylatoxin ist komplementfrei; die Bindung an Bakterien kommt aber nicht dadurch zustande, daß das Komplement mittels n. Ambozeptoren die Bakterien auflösen, da es auch dann gebunden wird, wenn man vorher dem Serum die Ambozeptoren durch Absorption entzogen hat. Die Komplementbindung an Kaolin wird durch Barium nicht beeinflußt. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 15. 350—69. 30/11. [1/8.] 1912. Zürich. Hygieneinst. d. Univ.)

PROSKAUER.

Jacob Felländer und Carl Kling, *Untersuchungen über die Bildungsstätten des anaphylaktischen Reaktionskörpers*. Der letztere läßt sich außer im Blutserum (hier nicht konstant), auch in den polymorphkernigen Exsudatleukozyten von sensibilisierten Kaninchen durch passive Überführung auf Meerschweinchen nachweisen, ebenso im roten Knochenmark, dagegen nicht im Gehirn, Rückenmark, in der Milz, Leber, Niere oder Nebenniere. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 15. 409—36. 30/11. [2/8.] 1912. Stockholm. Bakteriolog. Abteil. d. Staatsmed. Anstalt.)

PROSKAUER.

E. Friedberger und Hans Langer, *Über Anaphylaxie. Gelingt es, aus Histidin durch Einwirkung von normalem Serum ein nach Art des Anaphylatoxins wirkendes Spaltprodukt zu erhalten?* Im Gegensatz zu den Angaben von ARONSON (Berl. klin. Wchschr. 49. Nr. 5. 6. 14; C. 1912. II. 41. 42) konnte aus Histidinchlorhydrat durch Einw. von n. Meerschweinchenserum bei 37° kein für Meerschweinchen akut tödliches, oder auch nur krankmachendes Gift gewonnen werden. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experiment. Therap. I. Tl. 15. 528—34. 12/12. [10/8.] 1912. Berlin. Pharmakol. Inst. d. Univ.)

PROSKAUER.

Emil Abderhalden und T. Kashiwado, *Studien über die Kerne der Thymusdrüse und Anaphylaxieverss. mit Kernsubstanzen (Nucleoproteiden, Nucleinen und Nucleinsäuren)*. Es wurde die Wrkg. von kochendem W. und von Magensaft auf Kernsubstanz der Thymusdrüse, die nach KASHIWADO (Dtsch. Arch. f. klin. Med. 104. 584) festgestellt war, untersucht. Das Material enthielt 12,73% N, 3,425% P, 0,657% S und 3,385% Gesamtasche. Beim Trocknen bis 105° zeigte es einen Gewichtsverlust von 9,429%. Durch 6-stdg. Kochen von 10 g Kernsubstanz mit 100 ccm W gingen 0,33 g N und 0,1765 g P in Lsg., während der nicht gel. Rückstand 0,7893 g N und 0,1392 g P enthielt; auch durch Kochen von ganz frischer Thymus ging ein beträchtlicher Teil P (44,31%) in Lsg. Die Abspaltung der Phosphorsäure nimmt mit längerem Kochen zu, woraus es sich erklärt, daß Nucleoproteide, je nach der Darstellungsart, einen verschieden hohen Gehalt an P aufweisen können. Durch 13-tägige Einw. von Magensaft auf frisches, feingehacktes Thymusgewebe bei Ggw. überschüssiger  $\frac{1}{10}$ -n. HCl gingen 67,33% P in Form von freier Phosphorsäure, resp. Phosphaten und organischen Phosphorverb. in Lsg. Die Lsg. ist der gemeinsamen Wrkg. des Magensaftes und eines Fermentes der Thymusdrüse zuzuschreiben, das aus Nucleoproteiden Phosphorsäure abspaltet. Aus der isolierten Kernsubstanz wird durch Magensaft allein ein bestimmter Teil von stickstoff- u. phosphorhaltigen Prodd. in Lsg. gebracht, der bei mehrwöchentlicher Verdauung nicht mehr zunimmt. Bei Zugabe von Pankreassaft nach erfolgter Alkalisierung erfolgt weiterer Abbau.

In den Kernsubstanzen wurden die folgenden Aminosäuren qualitativ nachgewiesen: Glykokoll, Alanin, Valin, Leucin, Prolin, Asparaginsäure, Glutaminsäure, Phenylalanin, Tyrosin, Tryptophan u. Cystin. Von der Kernsubstanz gingen durch 24-stdg. Ätherextraktion 3,3% in Lsg.; durch 8-tägige Vorbehandlung mit Magen-

saft stieg der ätherlösliche Teil auf 5,76%. Durch wiederholte Injektion einer bestimmten Kernsubstanz oder der aus den Nucleoproteiden darstellbaren Nucleine (aus der Thymusdrüse oder aus den roten Blutkörperchen der Ente) wurden anaphylaktische Symptome hervorgerufen, bei Reinjektion der reinen Nucleinsäuren traten diese nicht ein. Sie sind also auf die mit den Nucleinen u. Nucleoproteiden eingespritzten Eiweißkomponenten zurückzuführen. Aus der verschiedenen Einw. ergibt sich, daß offenbar jede Kernart spezifisch gebaute Eiweißanteile besitzt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 81. 285—93. 30/10. [13/9.] 1912. Halle a/S. Physiol. Inst.)

FÖRSTER.

**Emil Abderhalden und Arthur Weil, Vergleichende Untersuchungen über den Gehalt der verschiedenen Bestandteile des Nervensystems an Aminosäuren.** 1. Mitteilung. *Die Aminosäuren der peripheren Nerven und der Leitungsbahnen des Rückenmarks (weiße Substanz).* Auf Grund früherer Unterss. der Vf. (Ztschr. f. physiol. Ch. 74. 445; 77. 59; C. 1911. II. 1866; 1912. I. 1725) wurde angenommen, daß der bei Anwendung der Estermethode gefundene Stickstoffgehalt 50% des Aminostickstoffgehaltes des Ausgangsmaterials ausmacht. Bei dieser Berechnung ergibt sich, daß beim Rückenmark ca. 40% und bei den peripheren Nerven ca. 32% des Gesamtstickstoffs auf den Aminosäurestickstoff entfällt. Die weiße Substanz des Rückenmarks u. die peripheren Nerven zeigen in ihrem Gehalt an den einzelnen Aminosäuren große Ähnlichkeit miteinander. Glykokoll konnte in beiden nicht nachgewiesen werden, Phenylalanin wurde nicht einwandfrei festgestellt. In der weißen Substanz des Rückenmarks sind enthalten auf 100 g Asche u. wasserfreie Substanz: 0,59 g Alanin, 0,51 g Valin, 1,1 g Leucin, 0,02 g Serin, 0,06 g Asparaginsäure, 1,18 g Glutaminsäure, 0,54 g Lysin, 0,63 g Arginin, 0,46 g Tyrosin, 0,08 g Prolin, 0,05 g Histidin, 0,2 g nicht identifizierte Aminosäuren und Tryptophan. In den peripheren Nerven entfallen auf 100 g Asche und wasserfreie Substanz: 0,76 g Alanin, 0,68 g Valin, 1,02 g Leucin, 0,04 g Serin, 1,5 g Glutaminsäure, 0,84 g Lysin, 0,77 g Arginin, 0,52 g Tyrosin, 0,15 g Prolin, 0,13 g Histidin, 0,28 g nicht identifizierte Aminosäuren, Asparaginsäure und Tryptophan. Außerdem wurde eine Aminosäure von der Formel  $C_6H_{13}NO_2$  erhalten, die sich aber durch ihren F. und ihr optisches Verhalten von Leucin und Isoleucin unterscheidet; sie kristallisiert in perlmutterglänzenden Blättchen, erweicht bei 276° und zers. sich bei 292°;  $[\alpha]_D^{20}$  in wss. Lsg. = +8,32° in 20%ig. Salzsäure = +12,5°.

Experimenteller Teil. Die weißen Rückenmarkstränge von ganz frischem Material wurden, nach Vorbehandlung, durch Stehenlassen in 70%ig. A. und erschöpfende Extraktion mit  $CCl_4$  ausgezogen, darauf mit konz. HCl hydrolysiert. Die Verteilung des N war folgende: 4,70% im A., 24,76% in  $CCl_4$ , 68,9% im Hydrolysenfiltrat, 1,5% im Rückstand. Das frische Material enthielt im Durchschnitt: 1,39% Stickstoff, 64,47% W. u. 1,91% Asche. Nicht mit Lösungsmitteln behandeltes Rückenmark gab bei Hydrolyse sowohl mit HCl als mit  $H_2SO_4$  einen Rückstand, der sich nach dem Erkalten als feste, fettige Schicht auf der Oberfläche ausschied und durchschnittlich 13% des gesamten Stickstoffs enthielt. Tyrosin, Histidin, Arginin u. Lysin wurden im Schwefelsäurehydrolysat bestimmt, die übrigen Aminosäuren durch die Estermethode. Die Filtrate des Bariumsulfatniederschlages, der durch Zusatz von Baryt zum Schwefelsäurehydrolysat entsteht, zeigten tiefrote Farbe, die bei Zusatz von SS. ins Grüne umschlägt. — Zur Unters. der Nerven wurden der Plexus brachialis, lumbalis und sacralis, auch Nervi ischiadici und Nerven der vorderen Extremität verwandt. Bei analoger Behandlung wurde folgende Verteilung des N beobachtet: 1,87% [0,0%] in A., 8,9% [7,2%] in  $CCl_4$ , 88,4% [89,3%] im Hydrolysenfiltrat, 1,1% [3,4%] im Hydrolysenrückstand. Die Nerven enthielten im Durchschnitt 2,06% N, 65,9% W. und 1,07% Asche. Nicht extrahierte Nerven ergaben bei der Hydrolyse eine auf der Oberfläche

schwimmende Fettschicht, die im Durchschnitt 3% des Gesamtstickstoffs enthält. Die Best. der Aminosäuren wurde bei den Nerven in analoger Weise wie beim Rückenmark vorgenommen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 81. 207—25. 22/10. [30/8.] 1912. Halle a. S. Physiol. Inst. d. Univ.) FÖRSTER.

William N. Berg, *Die physikalisch-chemischen Grundlagen für eine Theorie der Muskelkontraktion. Die Theorie von Zuntz.* In seiner Erörterung des im Titel erwähnten Problems wendet sich Vf. hauptsächlich gegen die von ZUNTZ aufgestellte Theorie der Muskelkontraktion (vgl. Die Krafterleistungen des Tierkörpers, Berlin 1908). Folgende Einwände lassen sich dagegen erheben: 1. die Lymphe enthält keine  $\text{CO}_2$  in gasförmigem Zustande, 2. in W. gel. Gase verhalten sich (mit Ausnahme von  $\text{ClH}$ ,  $\text{NH}_3$  und einigen anderen Gasen) nicht genau wie wirklich gel. Stoffe und üben keinen osmotischen Druck aus. Demgemäß kann  $\text{CO}_2$ , die bei der Muskelkontraktion entsteht, keinen osmotischen Druck ausüben unter den Bedingungen, die wahrscheinlich in der die Muskelstäbchen umspülenden Gewebsflüssigkeit vorhanden sind. Ferner wird in der ZUNTZschen Abhandlung nicht bewiesen, daß die Wände der Muskelstäbchen während der Kontraktionsphase für  $\text{CO}_2$  undurchlässig sind. Dies ist nötig, denn sonst würde das osmotische Gleichgewicht nicht nur durch das Hineindiffundieren von W., sondern auch durch das Hinausdiffundieren von  $\text{CO}_2$  hergestellt werden. Ein weiterer Einwand bezieht sich darauf, daß  $\text{CO}_2$  im Moment ihrer B. keine Temperatur von  $6000^\circ$  hat. (PFLÜGERS Arch. d. Phys. 149. 195—220. 5/12. 1912. Washington.) RONA.

Friedrich Auerbach und Hans Pick, *Die Alkalität von Pankreassaft und Darmsaft lebender Hunde.* Den Anlaß für die Unters. gab die Frage nach der Giftwrgk. gewisser wl., zu Farbstoffen verwendeter Pb-Verbb., insbesondere des Bleichromats und -sulfats im menschlichen Organismus. Die Frage, welchen Einfluß die alkal. Säfte im Darm auf wl. Pb-Farbstoffe ausüben, war bisher noch nicht gel. Unter den Säften der menschlichen und tierischen Organismen wurde bisher fast allgemein dem Pankreassaft, zum Teil auch noch dem Darmsaft eine stark alkal. Rk. zugeschrieben, nachdem das Blut u. andere Fll. durch die neuere Forschung als nahezu neutral erkannt worden sind. Unterss. von 3 Proben von Darmsaft und 19 Proben von Pankreassaft, die von lebenden Hunden aus permanenten Fisteln entnommen waren, haben nach der elektrometrischen, der koloroskopischen und der titrimetrischen Methode übereinstimmend ergeben, daß die Alkalität dieser Säfte nur etwa diejenige einer  $\text{NaHCO}_3$ -Lsg., aber bei weitem nicht diejenige einer  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lsg. ist. Es ist sogar im Darmsaft mit Sicherheit, im Pankreassaft mit großer Wahrscheinlichkeit, neben Dicarbonat stets noch etwas freie  $\text{CO}_2$  vorhanden, so daß von den frischen Säften Phenolphthalein nicht oder eben nur minimal gerötet wird. Entgegenstehende Angaben der älteren Literatur sind wohl im wesentlichen auf Entweichen von  $\text{CO}_2$  aus den untersuchten Proben zurückzuführen.

In beiden Saftarten ergab sich bei erheblich schwankendem Gesamtgehalt an gel. Stoffen die H-Ionenkonzentration zu  $0,2 \cdot 10^{-8}$  bis  $5 \cdot 10^{-8}$ , im Mittel zu etwa  $0,5 \cdot 10^{-8}$  Mol./l, doch ist die wahre H-Ionenkonzentration wahrscheinlich noch etwas höher, die Alkalität also noch etwas geringer. Die OH-Konzentration berechnet sich für  $18^\circ$  zu ca.  $10^{-6}$ , für  $37^\circ$  wahrscheinlich zu ca.  $5 \cdot 10^{-6}$  Mol./l.

Die anorganischen Bestandteile der Säfte sind im wesentlichen  $\text{NaHCO}_3$  und  $\text{NaCl}$ , wobei im Pankreassaft das Dicarbonat, im Darmsaft das Chlorid überwiegt. Die älteren Angaben, daß dem Pankreassaft eine größere Alkalität, als dem Darmsaft zukommt, sind also dahin zu berichtigen, daß beide Säfte die gleiche, wahre

Alkalität haben, der Pankreassaft aber ein größeres Säurebindungsvermögen (höheren Gehalt an  $\text{NaHCO}_3$ ) besitzt.

Verss. mit Pankreas- und Darmfermenten, die den natürlichen Verhältnissen angepaßt sein sollen, sind nicht in  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -, sondern in  $\text{NaHCO}_3$ -Lsg. oder besser noch in freie  $\text{CO}_2$  enthaltender Dicarbonatlsg. anzustellen. — Die Alkalität des Duodenumsinhaltes entspricht nach den mitgeteilten Resultaten dem von anderer Seite gefundenen Optimum der peptolytischen Wrkg. des Trypsins, aber anscheinend nicht dem Optimum der proteolytischen Wrkg. dieses Enzyms. (Arbb. Kais. Gesundheits.-Amt 43. 155—86. Dezember. [Mai] 1912. Berlin. Chem. Lab. d. Kais. Gesundheits.-Amtes.)

PROSKAUER.

**Konrad Schübel**, *Zur Biochemie der Termiten. Über die chemische Zusammensetzung eines Kotstälkittens von Eutermes monoceros*. Die chemische Unters. der Faeces der auf Ceylon heimischen Termitenart führte neben dem Nachweis anorganischer Bestandteile — 8,06% W., 45,2%  $\text{SiO}_2$ , 1,09%  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 23,49%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  +  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 1,05%  $\text{Mn}_2\text{O}_4$ , 14,25%  $\text{CaO}$ , 1,51%  $\text{MgO}$ , 13,29%  $\text{K}_2\text{O}$  +  $\text{Na}_2\text{O}$  — zur Isolierung eines *Olefinkohlenwasserstoffs*,  $\text{C}_{35}\text{H}_{70}$ . Man erhält ihn durch trockene Dest. des Ausgangsmaterials zu etwa 10%. Wachsartige kompakte Schuppen aus Aceton, F. 75°, sl. in Bzl., Toluol, Chlf., wl. in k., ll. in b. Aceton, swl. in  $\text{CH}_3\text{OH}$  und PÄe., l. in w. konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Mit Br in Chlf. bildet sich ein Bromierungsprodukt vom Sinterpunkt 50° und F. 64°. Gegen Chromsäure ist die Substanz beständig. Der Kohlenwasserstoff hat bei sub- und percutaner Applikation keine sichtliche Wrkg. Außer diesem Olefin konnte keine charakterisierte Substanz isoliert werden. Extraktion mit verschiedenen Lösungsmitteln (Chlf., Bzl., Aceton, A., Essigester,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ) lieferte Harze, aus denen der Kohlenwasserstoff  $\text{C}_{35}\text{H}_{70}$  erhalten werden konnte. Destillation mit Wasserdampf gab weder in sodaalkalischer, noch in saurer Lsg. flüchtige Prodd. Cantharidin oder cantharidinähnliche Stoffe ließen sich nicht nachweisen. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 70. 303—10. 6/12. Würzburg. Pharmakol. Inst. d. Univ.)

GUGGENHEIM.

**E. Starkenstein**, *Über Fermentwirkung und deren Beeinflussung durch Neutral-salze. II.* (Vgl. Biochem. Ztschr. 24. 210; C. 1910. I. 1734.) Es war festgestellt worden und ist inzwischen durch BANG (Biochem. Ztschr. 32. 417; C. 1911. II. 294) bestätigt, daß durch Dialyse inaktivierte Diastaselsgg. durch Salzzusatz bis zu einem Maximum reaktiviert werden können, das oberhalb des physiologischen Werts liegt, und daß die Menge des zur maximalen Wrkg. erforderlichen Salzzusatzes proportional der Fermentmenge ist, eine Erscheinung, die die relative Abschätzung der in einem Organ vorhandenen Fermentmenge ermöglicht. Es wird gezeigt, daß die gleichen Verhältnisse auch für Pflanzendiastase zutreffen. Diese Proportionalität zwischen aktivierender Salzmenge und Menge des Ferments dient zu vergleichenden Unterss. über den *Diastasegehalt* der Leber von Kalt- u. Warmblütlern. Die diastatische Wrkg. der Organe von Kaltblütlern ist überaus intensiv und tritt schon bei Temp. zutage, bei denen die Diastase der Warmblütler kaum wirksam ist. Es läßt sich nachweisen, daß der Grund dieser Erscheinung in erster Linie in der hohen Konzentration der Diastase in den Kaltblütlerorganen zu suchen ist. Am höchsten ist der Gehalt bei Avertebraten, deren Körperflüssigkeit dem Seewasser isotonisch ist. Er ist geringer bei Selachiern, deren Blut zwar ebenfalls dem Seewasser isotonisch ist, bei denen diese Isotonie aber zum Teil durch Harnstoff erzielt wird. Bei der Reaktivierung einer durch Dialyse inaktivierten Selachierdiastase kommt dem *Harnstoff* eine fördernde Wrkg. zu.

Der Einfluß höherer Temp. äußert sich bei Kaltblütler- und Warmblütlerdiastase in gleichem Sinne, indem, unabhängig von der Fermentkonzentration, höhere

Temp. die Wrkg. fördert. Die absolute Leistungsfähigkeit ist aber von der Fermentmenge abhängig; eine fermentreiche Lsg. leistet bei niedriger Temp. dasselbe wie eine fermentärmere Lsg. bei höherer. Da endlich auch die Menge der Salzionen eine Rolle spielt, so ist die Fermentleistung im ganzen durch die Menge des Ferments, des Substrats, der Salzionen und durch die Temp. bedingt. Eine Berücksichtigung dieser konkurrierenden Faktoren erklärt das verschiedene Verhalten der Organdias-tase bei verschiedenen Tierklassen. (Biochem. Ztschr. 47. 300—19. 12/12. [7/11.] 1912. Prag. Pharmak. Inst. der Deutschen Univ. u. Neapel. Physiolog.-chem. Abteil. der zoolog. Station.)

RIESSER.

**Goichi Hirata**, *Über die diastatische Kraft des menschlichen Mundspeichels*. Die Unters. der diastatischen Kraft des Mundspeichels nach der Methode von WOHLGEMUTH (Biochem. Ztschr. 9. 1; C. 1908. I. 1718) unter den verschiedensten Bedingungen ergibt folgendes. Die diastatische Kraft des Mundspeichels zeigt keine oder nur äußerst geringe Tagesschwankungen und ist unabhängig von der Art der Nahrung, der Menge des Speichels, von Geschlecht u. Lebensalter (abgesehen von Säuglingen). Auch bei den verschiedensten Erkrankungen bleibt der diastatische Wert unverändert, unabhängig insbesondere von der Funktionsfähigkeit des Magens u. dem Hämoglobingehalt des Blutes. (Biochem. Ztschr. 47. 167—83. 9/12. [5/11.] 1912. Bingo [Japan].)

RIESSER.

**Jacques Loeb**, *Untersuchungen über Permeabilität und antagonistische Elektrolytwirkung nach einer neuen Methode*. Aufgabe der Arbeit war die weitere Prüfung der vom Vf. aufgestellten u. als Arbeitshypothese vielfach bewährten Theorie der antagonistischen Salzwirkung (vgl. PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 107. 252; C. 1905. I. 1266; Vorlesungen über die Dynamik der Lebenserscheinungen, S. 81ff. Leipzig 1906). Versteht man unter antagonistischer Salzwirkung die Eigenschaft gewisser Salzmischungen (z. B. NaCl, KCl und CaCl<sub>2</sub> in den Mengenverhältnissen, in denen diese Salze im Meerwasser vorkommen), durch gegenseitige Aufhebung der giftigen Eigenschaften der einzelnen Salze ungiftige, „physiologisch äquilibrierte“ Lsgg. zu bilden, so besagt jene Theorie, daß die antagonistische Wrkg. auf einer Beeinflussung der Durchlässigkeit der Zellmembranen beruht. Während die einzelnen Salze die Durchlässigkeit für W. und Salze schnell erhöhen und dadurch die Lebensfähigkeit der Zelle schädigen, tritt in der antagonistischen, äquilibrierten Salzmischung diese Erhöhung der Durchlässigkeit nicht ein. Diese Beeinflussung der Membran, die bisher nur aus ihren Wrkgg. erschlossen war, hat Vf. nunmehr mit Hilfe einer einfachen und sinnreichen Methode direkt beweisen können. Bringt man die befruchteten Eier von Fundulus in eine genügend konz. physiologisch äquilibrierte Lsg., z. B. 50 cem 3 m NaCl + 2 cem  $\frac{10}{8}$  m CaCl<sub>2</sub>, so schwimmen die Eier tagelang an der Oberfläche, bis allmählich die schädigende Wrkg. der stark hypertonischen Lsg. die Durchlässigkeit der Zellmembran so weit erhöht hat, daß durch Wasseraustritt Schrumpfung erfolgt. Die spezifisch schwerer gewordenen Eier sinken dann zu Boden. Es bildet also das Zubodensinken ein Zeichen für die eingetretene Durchlässigkeit der Eimembran. Bringt man die Eier in eine nicht äquilibrierte hypertonische Lsg., z. B. vnm —  $2\frac{1}{2}$  m BaCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>, 3 m NaCl, KCl, LiCl, so sinken sie schon in wenigen Stunden zu Boden, d. h. die Durchlässigkeit ihrer Membran wird äußerst schnell geschädigt. Auf diese Weise läßt sich ganz allgemein der Nachweis erbringen, daß die toxische Wrkg. nicht äquilibrierter Salzlsgg. mit einer schnellen Erhöhung der Durchlässigkeit der Membran einhergeht, während in antagonistischen Mischungen von derselben Konzentration die Durchlässigkeit nur sehr langsam geschädigt wird.

Auch für die Entscheidung der Frage, ob die Durchlässigkeit der Membranen

für W. und Salze auf dem Gehalt der Zellhaut an Eiweißkörpern beruht, trägt die Anwendung der Methode wesentlich bei. Für Eiweißkörper ist die antagonistische Wrkg. von SS. und Salzen sehr charakteristisch, vor allem die Erfahrung, daß  $H_2SO_4$  durch  $Na_2SO_4$  viel vollständiger „entgiftet“ wird, als HCl durch NaCl. Genau der gleiche Typus der antagonistischen Wrkg. läßt sich auch für die Wrkg. von SS. auf die Durchlässigkeit der Eimembran u. ihre Beeinflussung durch Salze mittels der geschilderten Methode feststellen. Man darf demnach in den Eiweißkörpern der Membran den regulierenden Faktor für den Durchtritt von W. und wasserlöslichen Salzen sehen. — Die Geschwindigkeit, mit der *Alkohole* die Durchlässigkeit der Eihaut von Fundulus erhöhen, wächst innerhalb einer homologen Reihe mit jedem folgenden Gliede um das dreifache. Diese Erscheinung spricht dafür, daß im Falle der Alkoholwrkg. die fettartigen Stoffe der Eihaut maßgebend sind. — Die irgendwie bewirkte Erhöhung der Durchlässigkeit der Eimembran ist umkehrbar. Nach nicht zu intensiver Säurwrkg. in Seewasser zurückgebracht, gewinnen die Eier mehr oder weniger schnell ihre zunächst stark verminderte frühere Undurchlässigkeit wieder, sie erholen sich. Auch bei rechtzeitigem Zurückbringen in destilliertes W. erholen sich Funduluseier insofern, als sie sich weiter entwickeln können; ihre Undurchlässigkeit gewinnen sie aber nicht wieder, was sich sofort zeigt, wenn man sie später wieder in eine geeignete Salzlag. bringt: die Eier sinken schnell zu Boden. (Biochem. Ztschr. 47. 127—66. 9/12. [24/10.] 1912. New-York. ROCKEFELLER Institute for Medical Research.) RIESSER.

Erich Grafe, *Antwort auf die Bemerkungen von W. Völtz zu der Arbeit von E. Grafe und V. Schläpfer: „Über Stickstoffretentionen und Stickstoffgleichgewicht bei Fütterung von Ammoniumsalzen.* Es wird darauf hingewiesen, daß aus den Arbeiten von VÖLTZ eine eindeutige Wrkg. verfütterter Ammoniumsalze auf den Eiweißstoffwechsel nicht festgestellt werden kann, weil in ihnen der Eiweißgehalt nicht auf ein Minimum herabgedrückt ist u. die Fütterung der Ammoniumsalze sich nicht auf einen längeren Zeitraum erstreckte. (Ztschr. f. physiol. Ch. 81. 280—82. 22/10. [24/9.] 1912. Heidelberg. Mediz. Klinik.) FÖRSTER.

D. Cesa-Bianchi und C. Vallardi, *Maisernährung und Überempfindlichkeit gegen Maisextrakte.* Maisextrakte zeigen, intravenös eingeführt, eine gewisse Toxizität, die jedoch je nach der Art der Darst. der Extrakte u. je nach der Maissorte wechselt. Sie ist sodann gegen den Einfluß der gewöhnlichen physikalischen Faktoren (Hitze, Filtrieren, Licht) recht empfindlich. Die Extrakte aus verdorbenem Mais sind im allgemeinen bedeutend giftiger als die aus gutem Mais, die wss. Extrakte toxischer, als die alkoh. u. äth. Die durch die endovenöse Einführung von Maisextrakten in toxischer Menge hervorgerufenen Erscheinungen und der pathologisch-anatomische Befund sind jenen, welchen man bei der Serumanaphylaxie u. beim Tod durch Peptone begegnet, recht ähnlich. Der Mais ist ein den Meer-schweinchen wenig bekömmliches Futter; unter sonst gleichen Bedingungen wird der verdorbene Mais von diesen Tieren aber viel besser als der gute Mais vertragen. Nach einer gewissen Zeitperiode zeigen alle mit Mais gefütterten Tiere einen recht ausgesprochenen spezifischen Überempfindlichkeitszustand gegen alle Maisextrakte. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 15. 370 bis 408. 30/11. [15/7.] 1912. Mailand. Klin. Fortbildungsinstitute. Klinik der Gewerbekrankheiten.) PROSKAUER.

A. Loewy und H. Gerhartz, *Über die Ausscheidung des Wassers bei der Atmung.* Nach GALEOTTI (S. 38) ist die Ausatmungsluft nur zu 78%, mit W. gesättigt, wobei vorausgesetzt wird, daß ihre Temp. 37° beträgt. Letzteres trifft

jedoch nicht zu. Vf. fanden nämlich, daß die wirkliche Temp. der *Ausatmungs-luft* zwischen 32,5 und 33,5° liegt; für diese Temp. bedeuten die von GALEOTTI gefundenen Wassermengen volle Sättigung mit Wasserdampf. (Biochem. Ztschr. 47. 343—44. 12/12. [26/11.] 1912. Berlin. Tierphysiolog. Inst. d. Kgl. Landw. Hochschule.)  
RIESSER.

**Artur von Kongschegg**, *Über die Zuckerdichtigkeit der Nieren nach wiederholter Adrenalininjektionen*. Durch fortgesetzte Darreichung von *Adrenalin* läßt sich an den Nieren eine Zuckerdichtigkeit erzielen, die trotz erheblichen Blutzuckergehaltes eine *Glucosurie* verhindert. Nach den an Kaninchen ausgeführten Vers. beruht die Wrkg. des chronisch injizierten Adrenalins darin, daß die sezernierenden Zellen der Niere verhindert werden, den in ihnen normalerweise enthaltenen Zucker an die Harnkanälchen weiterzugeben. Das Ausbleiben der Glucosurie läßt sich nämlich nicht durch das Ausbleiben der Diurese erklären, denn die durch wiederholte Adrenalininjektion zuckerdicht gemachten Tiere zeigen bei aufgesetzter Salzdiurese keine Glucosurie. Ebenso wenig erklärt sich die Glucosuriehemmung durch eine abnorme Verteilung des Blutzuckers zwischen Plasma- und Blutkörperchen; diese zeigt im Gegenteil keinen Unterschied gegenüber dem Blut normaler Tiere. Ferner liegt keine Unfähigkeit der Niere, aus dem Blut Zucker aufzunehmen, vor, denn die Nieren der zuckerdichten Tiere erhalten erheblich mehr Zucker als die normaler (bis 0,2%, gegenüber 0,04%). Der Mechanismus der Zuckerdichtung erklärt sich also entweder durch die Annahme einer totalen Rückresorption des Nierenzuckers oder wie Vf. annimmt, durch eine gehemmte Abgabe an die Kanälchen. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 70. 311—22. 6/12. 1912. Graz. Pharmakol. Inst. d. Univ.)  
GUGGENHEIM.

**Johanne Christiansen**, *Beiträge zum Mechanismus der Pepsinverdauung*. Aufgabe der Unters. ist die Prüfung der Frage, ob auch für die Verdauung des genuinen Eiweißes durch *Pepsin* ein Überschuß freier HCl von Vorteil ist, ebenso wie dies für die Auflösung des koagulierten Eiweißes durch Pepsin nachgewiesen ist (vgl. S. 65). Zum Nachweis der fortschreitenden Pepsinwirkung dient die Bestimmung der Viscosität der Lösung in der von SCHORR (Biochem. Ztschr. 37. 424; C. 1912. I. 1220) beschriebenen Weise. In einer ersten Versuchsreihe wird die Viscositätskurve für das zur Verwendung kommende sorgfältigst dialysierte Rinderserum bei Zusatz aufsteigender HCl-Mengen festgestellt, wobei eine Reihe von bemerkenswerten Beobachtungen gemacht werden. Freie HCl tritt erst im Viscositätsmaximum (0,012-n. HCl bei Anwendung einer Eiweißkonzentration von 0,808%) auf. Diese Erscheinung bestätigt die Theorie PAULIS, derzufolge der Anstieg der Viscosität bis zum Maximum auf einer Bindung von HCl an Eiweiß und der Dissoziation dieser Verb. in Cl- und positive Eiweißionen beruht. Eine weitere Beobachtung ist die, daß ein filtriertes Serum eine etwas geringere Reibung aufweist als ein unfiltriertes, eine Erscheinung, die am ausgeprägtesten ist, wenn nach Säurezusatz filtriert wird, die aber auch dann, obwohl weniger ausgesprochen, auftritt, wenn die Eiweißlg. zuerst filtriert und dann angesäuert wird. Erst nach Überschreitung des Reibungsmaximums, also bei größerer HCl-Konzentration, treffen beide Kurven wieder zusammen. Die ebenfalls vorhandene sehr geringe Adsorption der HCl durch das Filter kommt hierbei kaum in Betracht; es ist vielmehr anzunehmen, daß die freien Eiweißionen vom Filtrierpapier adsorbiert werden. Diese Annahme wird dadurch bestätigt, daß auch eine durch Laugen-zusatz ionisierte Eiweißlg. dieselbe Adsorptionserscheinung, wenn auch weniger intensiv, aufweist.

Der Einfluß des *Pepsins* auf die Viscosität wurde nunmehr an zwei Serumlgg. untersucht, deren HCl-Gehalt Punkten gleicher Viscosität auf dem aufsteigenden

und absteigenden Schenkel der Viscositätskurve entsprach, von denen also die eine keine freie HCl, die andere überschüssige freie S. enthielt. Nach Zusatz gleicher Pepsinmengen wurden beide bei einer Temp. von 25° gehalten und innerhalb von 2 Stdn. in einer größeren Reihe von Verss. auf ihre innere Reibung untersucht. Als Ergebnis ist festzustellen, daß mit und ohne freie HCl die Viscosität mit der gleichen Schnelligkeit abnimmt. Soweit ein Aciditätsoptimum überhaupt zu erkennen ist, liegt es in der Nähe des Viscositätsmaximums, also an dem Punkte, wo gerade die erste Spur freier HCl auftritt.

Da es möglich erschien, daß die früher an METTSchen Röhren gefundenen, durchaus anderen Resultate für die Bedeutung freier HCl beim Lösungsprozeß des koagulierten Eiweißes durch den Salzgehalt des in jenen Verss. benutzten undialysierten Eiweißes bedingt waren, wurde eine Nachprüfung mit METTSchen Röhren vorgenommen, die durch Dialyse gegen W. einerseits, NaCl-Lsg. andererseits salzarm, bezw. besonders salzreich gemacht waren. Aber auch für solches Eiweiß liegt das Lösungsoptimum ebenda, wo es auch für nicht dialysiertes Eiweiß gefunden wurde, nämlich bei einer Konzentration von 0,06—0,08-n. freier HCl. Es bleibt also das Ergebnis, daß die Auflösung des koagulierten Eiweißes durch Pepsin freier HCl bedarf, die Verdauung des genuinen Eiweißes dagegen nicht. Zu dem gleichen Resultate hinsichtlich der Verdauung des genuinen Eiweißes führen Verss., in denen die Best. der Menge der während der Verdauung an Eiweiß gebundenen HCl durch Titration mittels des GÜNZBURG'schen Reagenses als Maß der fortschreitenden Verdauung diente. Die Zunahme der gebundenen HCl, bezw. der HCl-Bindungsfähigkeit war nahezu unabhängig von der Menge der zugesetzten S. Eine letzte Versuchsreihe betrifft die Best. der Menge des aus reinem Serumalbumin bei Ggw. von Pepsin und Zusatz verschiedener HCl-Mengen innerhalb 1 Stde. gebildeten Acidalbumins. Die Größe der bei nachträglicher Neutralisation gebildeten Fällung von Acidalbumin, als Maß der Pepsinwrkg. genommen, zeigt ein Maximum bei 0,018-n. HCl, also beim Viscositätsmaximum der Lsg. Selbst unter Berücksichtigung des Einflusses, den die mit steigender HCl-Konzentration wachsende Menge des bei der nachträglichen Neutralisation gebildeten Salzes auf die Ausbildung der beobachteten Regelmäßigkeit haben könnte, ist die Schlußfolgerung gestattet, daß der Grad der durch die S. bewirkten Ionisierung des Eiweißes für die B. der ersten Abbauprodukte der Pepsinverdauung von erheblicher Bedeutung sein muß. (Biochem. Ztschr. 47. 226—49. 12/12. [4/11.] 1912. Wien. Physikal.-chem. Abteil. der biolog. Versuchsanstalt u. Kopenhagen.)

RIESSER.

Ernst Laqueur und Kurt Brünecke, *Über den Einfluß von Gasen, insbesondere des Sauerstoffs, auf die Trypsin- und Pepsinverdauung.* Es wurde der Einfluß des Sauerstoffs, Stickstoffs und der Kohlensäure bei gewöhnlichem und bis zu 13 Atm. erhöhtem Druck untersucht. Die Trypsin- und Pepsinverdauung wurde nach FULD, bezw. GROSZ (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 58. 157; C. 1908. I. 660) bestimmt; die erstere wurde ferner nach SÖRENSEN mittels der Formoltitrierung, die zweite nach der Methode von METT ermittelt. Der bei der Autolyse konstatierte Einfluß der Gase: Ausgesprochene Hemmung durch Sauerstoff, sehr starke Förderung durch Kohlensäure findet sich bei der Verdauung durch Pepsin und Trypsin nur in gewissem Grade oder direkt ins Gegenteil verkehrt wieder, was vielleicht darauf zurückzuführen ist, daß die Fermente nur in ihren normalen, sogar optimalen Bedingungen untersucht wurden. Sauerstoff unter gewöhnlichem Druck zeigt keinen deutlichen Einfluß, unter erhöhtem Druck (9—13 Atm.) wirkt er stark hemmend. Durch Formoltitration nach SÖRENSEN wurde festgestellt, daß seine Wrkg. beim Trypsin sich im wesentlichen auf dessen proteolytische Komponente erstreckt, während die peptolytische nicht beeinflußt wird. Stickstoff unter Druck

(bei ca. 12 Atm.) übt auf die Pepsin- und Trypsinverdauung keinen deutlichen Einfluß aus. Die Trypsinverdauung war schwach gefördert, die Peptolyse durch Trypsin schwach gehemmt. *Kohlensäure* übt auf die Pepsinverdauung eine geringe Hemmung aus, die bei Erhöhung des Druckes auf 10 Atm. noch abnimmt, so daß überhaupt kein Einfluß zu erkennen ist. Die Einw. von  $\text{CO}_2$  auf die Trypsinverdauung wurde nicht untersucht, da das Optimum seiner Wrkg. bei schwacher Alkaleszenz liegt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 81. 239—59. 22/10. [30/8.] 1912. Königsberg u. Halle a. d. Saale. Physiol. Instst.) FÖRSTER.

**Erich Götsch**, *Über die Beziehungen des respiratorischen Stoffwechsels zur Körperoberfläche bei extremen Außentemperaturen.* An hungernden Meerschweinchen angestellte Respirationsverss. haben ergeben, daß der RUBNERSchen Regel, bei konstanter Außentemp. sei die  $\text{CO}_2$ -Produktion proportional der Körperoberfläche, bei extremen Temp. nur eine bedingte Gültigkeit zukommt. Bei  $5,5^\circ$  war die pro qcm Körperoberfläche gelieferte Menge  $\text{CO}_2$  konstant; bei  $35^\circ$  aber stieg die pro qcm Körperoberfläche produzierte  $\text{CO}_2$ -Menge mit steigendem Tiergewicht langsam an. Als Ursache dieser Erscheinung erwies sich eine Inkonstanz der Rektaltemp., welche letztere in der Wärme mit zunehmendem Tiergewicht in stets steigendem Maße zunimmt, in der Kälte mit abnehmendem Tiergewicht eine verstärkte Abnahme erfährt; daneben kamen Schwankungen individueller Art vor. Im allgemeinen versagt bei kleinen Tieren die Wärmeregulation eher in der Kälte, wogegen große Tiere mehr gegen Wärme empfindlich sind. Im Durchschnitt schied das Meerschweinchen bei  $5,5^\circ$  pro qcm Körperoberfläche 72%  $\text{CO}_2$  mehr aus als bei  $35^\circ$ ; doch erfolgte die Zunahme nicht proportional dem Temperaturabfall. (Arch. f. Anat. u. Phys. [WALDEYER-ENGELMANN]. Physiol. Abt. 1912. 421—59. Düsseldorf. Akad. Kinderklinik.) HENLE.

**Vittorio Scaffidi**, *Untersuchungen über Purinstoffwechsel. X. Mitteilung. Über die Eigenschaft des Organismus, Harnsäure zu zerstören und solche durch Oxydation zu bilden bei Tieren mit synthetischer Harnsäureproduktion.* (Vgl. RINALDI u. SCAFFIDI, Biochem. Ztschr. 41. 51; C. 1912. II. 528.) Die Verss. sind an Enten angestellt und betreffen: 1. die Zerstörung der Harnsäure im Organismus, 2. die B. von Harnsäure auf oxydativem Wege aus *Nucleinsäure*, bezw. aus ihrem basischen Anteil; 3. aus *Guanin*, als einer der in der Nucleinsäure hauptsächlich vorhandenen Basen. Es ergibt sich als Resultat der Unters., daß *Harnsäure* im Organismus der Ente zu einem großen Teil zerstört wird, und zwar zu 33—59% der per os eingeführten Menge. Die prozentuale Menge der zerstörten Menge scheint von der Menge der zugeführten S. abhängig zu sein. *Guanin* wird zum Teil in *Xanthin* umgewandelt, zum anderen Teil wird es in einfachere Komplexe aufgespalten, die keinen Purinring mehr enthalten. Das gebildete Xanthin seinerseits geht teilweise durch Oxydation in Harnsäure über. *Nucleinsäure*zufuhr bewirkt eine geringe Steigerung der Purinbasenausscheidung u. eine sehr erhebliche Zunahme der ausgeschiedenen Harnsäure. Eine einfache Berechnung zeigt, daß dieses Plus an Harnsäure nicht durch den basischen Anteil der Nucleinsäure bedingt sein kann, sondern als ein Abbauprod. des Proteinanteils der Nucleinsäure angesehen werden muß. (Biochem. Ztschr. 47. 215—25. 12/12. [10/8.] 1912. Buenos Aires. Lab. d. italien. Hospitals.) RIESSEB.

**S. Itami**, *Die Wirkung von Kohlendioxyd auf das Gefäßsystem.* Die durch erhöhte  $\text{CO}_2$ -Tension des Blutes verursachte Blutdruckerhöhung hat ihre Ursache in einer Wrkg. auf das Zentralnervensystem, die Blutgefäße und das Herz. Die pharmakologische Analyse ergab, daß bei geringem  $\text{CO}_2$ -Gehalt die Erhöhung vorzugsweise durch die vermehrte Herzstätigkeit veranlaßt wird. Hohe  $\text{CO}_2$ -Werte —

über 8% — bewirken vorzugsweise aktive Kontraktion der Blutgefäße durch Reizung der vasomotorischen Zentren und wahrscheinlich durch vermehrte B. von Adrenalin in den Nebennieren. (Journ. of Physiol. 45. 338—44. 9/12. 1912. London. Physiol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

E. Rost und Fr. Franz, *Vergleichende Untersuchungen der pharmakologischen Wirkungen der organisch gebundenen schwefligen Säuren und des neutralen schwefligsauren Ammoniums*. In Ergänzung früherer Verss. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 21. 285. 312; 28. 225; 34. 377; C. 1904. II. 142; 1910. II. 823. 1317) haben Vff. zur Entscheidung der Frage, ob  $\text{SO}_2$  bei wiederholter Zufuhr von  $\text{SO}_2$ -Präparaten auch in kleineren Mengen chronische Wrkgg. entfaltet, ob sie in den Stoffumsatz eingreift, welche Schicksale sie im Organismus erleidet u. wie sich der Mensch ihr gegenüber verhält, neue Unterss. angestellt. Unters. wurden freie  $\text{H}_2\text{SO}_3$ , das neutrale u. saure Natriumsulfit, sowie komplexe schweflige SS. (formaldehyd-, acetaldehyd-, benzaldehyd-, chloral-, glucose-, arabinose-, und acetonschwefligsaures Natrium. — *Giftwrkgg.* der  $\text{H}_2\text{SO}_3$ , ihrer Salze und der zahlreichen komplexen  $\text{SO}_2$ -Verbb. auf Tier und Mensch lassen sich nur unter bestimmten Voraussetzungen erzielen. Hunde, denen  $\text{SO}_2$ -Präparate in den Magen eingeführt werden, erbrechen, wenn eine gewisse Menge und Konzentration überschritten wird; irgend welche Vergiftungserscheinungen lassen sich dabei nicht beobachten. Unterhalb der brechen-erregenden Dosis liegende Mengen und Konzentrationen werden selbst bei monatelanger oder über ein Jahr ausgedehnter Darreichung von ausgewachsenen, aber auch von wachsenden Hunden reaktionslos vertragen. Die gegenteiligen Angaben. KIONKA, wonach der  $\text{H}_2\text{SO}_3$  Blutgiftwrkgg. und entzündungserregende Eigenschaften auf die Nieren zukommen, bezeichnen Vff. auf Grund ihrer mannigfaltig variierten Verss. an mehr als 40 Hunden als „irritüchlich“. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 22, 351; 41. 123; C. 96. II. 902; 1903. I. 52.) Stoffwechselverss. am Hund haben ergeben, daß das Sulfit keine besondere, ihm eigentümliche Wrkg. auf die Ausnutzung des Futters im Darm und auf den Stoffwechsel entfaltet; abortive Wrkgg. der  $\text{SO}_2$ , wie KIONKA behauptet, kommen ihr nicht zu. Tiere, die nicht erbrechen können, z. B. Kaninchen, zeigen bei Einführung von  $\text{SO}_2$  in freier und gebundener Form in den Magen je nach deren Menge überhaupt keine Wrkg., oder erleiden den Tod unter dem Bilde einer nach einer Latenzzeit plötzlich einsetzenden, schnell sich entwickelnden zentralen Lähmung. Für jede der unters. komplexen Verbb. läßt sich ein ziemlich scharf zu begrenzender „Wirkungsschwellenwert“ angeben; die Reihenfolge, in die die Komplexverbb. sich nach ihrer Wirkungsstärke im pharmakologischen Vers. einordnen, ist die gleiche, in die sie nach der Größe ihrer chem. Komplexzerfallskonstanten zu stehen kommen. Die Kaninchen zeigen im Endstadium ein typisches Bild des Blutdruckabfalls und der Pulsbeeinflussung. Dieselbe Wrkg. auf den Blutdruck und Blutumlauf läßt sich bei Einspritzung wss. Lsgg. der  $\text{SO}_2$ -Präparate ins Blut beobachten u. hier in die einzelnen Stadien zergliedern; sie besteht nur solange, als noch nicht oxydiertes Sulfit vorhanden ist.

Kleine Fische zeigen in Lsgg. von  $\text{SO}_2$  und ihrer Verbb. das bekannte Bild der zentralen Lähmung (Narkose mit Koordinationsstörungen, zentral bedingter Wechsel der Farbe des Schuppenkleids, Atemlähmung). Abgesehen von der örtlichen Reizwirkung, die die Lsg. der freien  $\text{H}_2\text{SO}_3$  in W. hervorruft, weisen diese, sowie das neutrale und saure Natriumsulfit, unter sich die gleiche Wirkungsstärke auf, die durch die Menge der titrierbaren  $\text{H}_2\text{SO}_3$  bestimmt wird. Unter den komplexen schwefligen SS. wirkt die am stärksten dissoziierte Formaldehydverb. auch bei Fischen bei weitem am schwächsten. — Beim Menschen lassen sich im pharmakologischen Vers., wie beim Hund, nur die bereits von JACOB eingehend unters.

Magendarmreizungen feststellen (leichtes Magendrücken und Aufstoßen), die aber auch heftige Grade annehmen und zu Folgeerscheinungen schwerer Art führen können. Es wurden nach einmaliger Dosis von 4 g  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  beobachtet wiederholtes Erbrechen mit Zirkulationsstörungen, Herzklopfen und kalten Schweißen, sowie profuse Diarrhöen mit Mattigkeit u. Zyanose, nach einer zweimaligen Dosis von 5,8 g Sulfit bei einer anderen Person heftige Leibscherzen, Aufstoßen u. die von schweren Verdauungsstörungen her bekannten Allgemeinerscheinungen. Spez. Giftwrkg. resorptiver Art der  $\text{SO}_2$  sind nicht zu beobachten gewesen. Während die Mehrzahl der unters. gesunden Personen eine verhältnismäßig geringe Empfindlichkeit gegen  $\text{SO}_2$ -Präparate zeigte, waren einige weniger widerstandsfähig und reagierten bereits auf einmalige Zufuhr von 1 g  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  mit leichtem Magendrücken und Aufstoßen. Die Stoffwechselferss. haben ergeben, daß wohl vielfach, aber nicht regelmäßig, eine geringe, zudem im Tiervers. nicht auftretende und ebenso durch besondere (Stunden-)Verss. nicht zu erweisende Verschlechterung der Ausnutzung der Eiweißstoffe u. Fettahrung eintrat, daß aber der N-Umsatz, die  $\text{CO}_2$ - und Wasserausscheidung in keinem Falle verändert waren.

Für das Verständnis der  $\text{SO}_2$ -Wrkg. ist die Kenntnis der *Schicksale der  $\text{SO}_2$  im Organismus* von grundlegender Bedeutung.  $\text{SO}_2$  unterliegt im Magendarmkanal und überhaupt in Berührung mit lebenden Geweben einer so raschen Oxydation, daß es nicht gelingt, die Wanderung der eingeführten  $\text{SO}_2$  von dem Verdauungskanal bis zu den Nieren in einzelnen Etappen zu verfolgen. Bei Einführung von  $\text{SO}_2$ -Präparaten in den Magen und selbst bei Beibringung von der Bauchhöhle und dem Unterhautzellgewebe aus ließen sich nur geringe Mengen  $\text{SO}_2$  im Blut auffinden; auch bei Injektion ins Blut findet eine äußerst rasche Oxydation statt. Bei Verss. am Menschen gelang es nur nach Einführung großer Mengen, in den ersten  $\frac{1}{4}$ -Stundenportionen des Harns  $\text{SO}_2$  und zwar höchstens 1% der eingeführten Menge nachzuweisen; der gesamte eingeführte Schwefel konnte aber im Harn beim Menschen und beim Hund wiedergefunden werden. Genaue Anhaltspunkte für den Ort der Oxydation der  $\text{H}_2\text{SO}_3$  und für ihre Verteilung im Organismus lassen sich nicht geben. Mit der Oxydation in das indifferente Sulfat verliert das Sulfit seine pharmakologische Eigenart.

Über die *Art der Wrkg. der  $\text{H}_2\text{SO}_3$  und ihre Ursache* äußern sich Vf. wie folgt. Die  $\text{H}_2\text{SO}_3$ , ihre Salze und die Salze der komplexen schwefeligen SS. haben eine einheitliche Wrkg. Das Wirksame ist der in der Lsg. durch Jod titrierbare Anteil, der aus den Molekelgattungen  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{HSO}_3'$ ,  $\text{SO}_3''$  und vielleicht  $\text{SO}_2$  besteht, von denen die eine oder andere je nach der Art der Lsgg. vorherrscht. Die einzelnen komplexen schwefeligen SS. sind, je nach dem Grade der Abspaltung titrierbarer  $\text{H}_2\text{SO}_3$ , verschieden stark wirksam. Die Intensität der Wrkg. der  $\text{H}_2\text{SO}_3$  läßt sich willkürlich abschwächen, z. B. bei kleinen Fischen durch Zusatz eines die Oxydation der  $\text{H}_2\text{SO}_3$  in Lsg. verlangsamen oder aufhebenden Stoffes (Glycerin, Mannit), der von BIGELOW als negativer Katalysator bezeichnet worden ist, beim Kaninchen vom Magen aus durch Lösen der eingeführten Komplexverb. in Form ihrer Na-Salze in verd. HCl. Dadurch wird die betreffende freie S. hergestellt; in saurer Lsg. verzögert sich nach KERP die Geschwindigkeit des Komplexzerfalles außerordentlich. Mit dem Grade der Zurückdrängung der Zerfallgeschwindigkeit in saurer Lsg. geht parallel die Abnahme der Giftigkeit. Die Wrkg. ist bei allen untersuchten Verb. äußerst flüchtig; das Sulfit ist vielleicht nur im Augenblick des Überganges in das Sulfat wirksam.

Bezüglich der *Theorie der Giftwrkgg. der  $\text{H}_2\text{SO}_3$*  lassen sich nur mehr nach der negativen Seite gehende Feststellungen anführen. Die Wrkg. ist nicht die der O-Entziehung, auch nicht die der Alkalibindung im Blut; sie gleicht weder dem Wirkungsbild der typischen Reduktionsmittel, noch dem der SS. Für das Zustande-

kommen der Wrkg. ist nach Unterss. an Salzfröschen das Vorhandensein von Blut überhaupt nicht erforderlich. Sowohl die örtlichen Reizwrkgg. auf Schleimhäute, als auch die Wrkgg. großer Dosen auf den Stoffwechsel des Hundes sind lediglich Salzwrkgg.; beim Kaninchen ist ein Teil der örtlichen Reizwrkgg. als Säurewrkg. zu deuten. Ebenso erweisen sich im Reagensglasvers. die Wrkgg. auf Blut (Hämolyse) und Blutlsgg. (Methämoglobin- und Hämatinbildung) als kombinierte Salz- und Säurewrkgg. Anzeichen für chemische Prozesse, die sich zwischen der so leicht reagierenden  $H_2SO_4$  und den Körperorganen abspielen, sind nicht aufgefunden worden. Es ist bisher nicht aufgeklärt, von welcher Stelle die  $H_2SO_4$  den O zu ihrer Oxydation nimmt. Der Mechanismus der Schwefligsäure- (Sulfit-) Wrkg. ist im einzelnen noch dunkel. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 43. 187—303. Dez. 1912.)

PROSKAUER.

**A. Weitzel**, *Die bei Stoffwechselversuchen am Menschen und Tier zur chemischen Untersuchung der verabfolgten Nahrungsmittel und Ausscheidungsprodukte angewendeten Verfahren.* Die Arbeit enthält eine tabellarische Zusammenstellung des Vorgehens bei der chemischen Unters. der im vorstehenden Referat erwähnten Stoffwechselverss. und der Ausscheidungsprodd. Die gewählte Art der Unters. ermöglichte es, die notwendigen zahlreichen Analysen schnell u. genau auszuführen. Zur Erläuterung sind der tabellarischen Übersicht noch allgemeine Bemerkungen hinsichtlich der Beschaffung der Lebensmittel, sowie der Entnahme und der Herichtung der für die chemische Unters. nötigen Durchschnittsproben der Lebensmittel und Ausscheidungsprodd. vorausgeschickt. Bezüglich der Einzelheiten muß auf die Tabelle verwiesen werden. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 43. 304—12. Dez. 1912.)

PROSKAUER.

**Otto Roos**, *Über die Einwirkung von Salvarsan auf Milzbrandbacillen.* Salvarsan wirkt im Tierkörper, und zwar bei Meerschweinchen, deren Blut nicht baktericid gegen Milzbrand ist, und im Reagensglas so stark auf Milzbrandkeime ein, daß es als ein Spezificum gegen Anthrax bezeichnet werden kann. Geringer ist seine Wrkg. gegen andere Bakterien, z. B. Typhus u. Kokken. Zur Wrkg. des Salvarsans auf Milzbrand bedarf es nicht der Zuhilfenahme der Schutzkräfte des Blutes, sondern sie kann direkt, im Sinne eines Desinfektionsmittels erfolgen, denn seine Wrkg. ist dieselbe in aktivem, wie in inaktivem Serum und in Bouillon. Die EHRlichsche Anschauung der Arsenoceptorenwrkg. kann auch für den Milzbrandbacillus angenommen werden. Die Wrkg. auch der kleinsten Salvarsandosis ist wahrscheinlich durch eine Aufspeicherung des Salvarsans in der Bakterienzelle zu erklären. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 15. 487—505. 12/12. [5/8.] 1912. Heidelberg. Hygien. Inst. d. Univ.)

PROSKAUER.

**E. Friedberger und G. A. Brossa**, *Über die Wirkungen von Pilzextrakten. Wirkung der Extrakte von Champignon (*Agaricus campestris*), Steinpilz (*Boletus edulis*) und Pfefferling (*Cantarellus cibarius*) auf rote Blutkörperchen.* Die Arbeit enthält Unterss. über Agglutinine und Hämolyse in den Extrakten der genannten Pilze. Die Extrakte zeigen gegenüber den Blutkörperchen verschiedener Tiere ein verschiedenes Verhalten hinsichtlich Agglutination und Hämolyse. Zusatz von Serum hemmt die Extraktwrkg. Durch eine Blutkörperchenart wird dem Extrakt seine Wrkg. auch gegenüber anderen Blutarten entzogen. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 15. 506—17. 12/12. [7/8.] 1912. Berlin. Pharmakolog. Inst. d. Univ.)

PROSKAUER.

**A. Biedl und B. Kraus**, *Die Kriterien der anaphylaktischen Vergiftung.* Auf Grund früherer und der in vorliegender Arbeit geschilderten Verss. muß man in

Übereinstimmung mit AUER die durch Rinderserum, Kaninchen-Hammelserum und FRIEDBERGERS Anaphylatoxin hervorgerufenen Vergiftungen als verschieden von der anaphylaktischen bezeichnen. Die anaphylaktische Vergiftung ist als eine toxiologisch wohlcharakterisierte zu bezeichnen u. wird durch ein Gift ausgelöst, das im Pepton vorhanden sein muß, da Vf. sowohl beim Hund, als auch beim Meerschweinchen mittels Pepton (WITTE) eine gleichartige Vergiftung erzeugen konnten. Es ist nicht das Pepton als solches, das die Vergiftung auslöst, sondern Vf. bezeichnen, in Ermanglung einer chemischen Charakterisierung des wirksamen Körpers, nur physiologisch die Wrkg. als eine Peptonwrkg.

0,5 mg  $\beta$ -Imidoazolyläthylaminchlorhydrat, Meerschweinchen intravenös injiziert, macht sofort Ateinstillstand und Lungenblähung. Der histologische Befund u. die Tatsache, daß erst die Lunge nach Injektion von 0,01 Atropin bei künstlicher Atmung wieder zu atmen beginnt, zeigen die Übereinstimmung mit der anaphylaktischen Lunge. Ob diese chemisch wohlcharakterisierte Substanz auch im anaphylaktischen Shock oder ob noch andere Aminobasen in Wirksamkeit treten, läßt sich derzeit nicht sagen, aber jedenfalls sind Anhaltspunkte dafür gewonnen, in welcher Richtung die weiteren Unterss. gehen sollen. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 15. 447—74. 30/11. [9/6.] 1912. Wien. Inst. f. allgem. u. experim. Pathol. u. Staatl. serotherapeut. Inst.)  
PROSKAUER.

E. Friedberger, *Anaphylaxie und Anaphylatoxinvergiftung. Berichtigungen zu vorstehendem Artikel von Biedl und Kraus* (vgl. vorstehendes Referat). Vf. sucht nachzuweisen, daß die neueren Verss. von BIEDL u. KRAUS, aus denen sich ein Unterschied zwischen Anaphylaxie und Anaphylatoxinvergiftung ergeben soll, nicht beweisend sind, da sie ohne quantitative Versuchsbedingungen ausgeführt wurden. Die anatomische Differenz der Befunde erklärt sich dadurch, daß die vergleichenden Verss. nicht unter identischen Bedingungen angestellt worden sind. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 15. 475—86. 30/11. 1912. Berlin. Pharmakol. Inst. d. Univ.)  
PROSKAUER.

Adam Loeb, *Über das Verhalten der Essigsäure bei künstlicher Durchblutung der Leber*. Die Unterss. von EMBDEN und OFFENHEIMER (Biochem. Ztschr. 45. 186; C. 1912. II. 2125) über den Abbau der Brenztraubensäure in der künstlich durchbluteten Leber haben zu der Anschauung geführt, daß der beobachtete Abbau der Brenztraubensäure zu Acetessigsäure über Acetaldehyd führt, der seinerseits in Essigsäure übergeht. Die Möglichkeit ist gegeben, daß auch die Acetessigsäure selbst bei ihrem weiteren Abbau unter Wasseraufnahme Essigsäure bildet. Verss., bei Zusatz von Brenztraubensäure zum Durchblutungsblute Essigsäurebildung nachzuweisen, ergaben kein positives Resultat. Dagegen verschwindet Essigsäure selbst bei der Durchblutung der Leber zu einem erheblichen Teil. In einer Reihe übereinstimmender Verss. wurde festgestellt, daß Zusatz von Essigsäure zum Durchblutungsblute die B. der Acetessigsäure in der Leber erheblich erhöht. Diese Erscheinung kann durch die Annahme erklärt werden, daß die Ggw. der Essigsäure den normalen Abbau der Acetessigsäure hemmt, indem die reversible Gleichung:



vorwiegend von rechts nach links verläuft. Auch könnte man sich vorstellen, daß die normalerweise in größerem Umfang verlaufende Oxydation des Acetaldehyds zu Essigsäure durch einen Überschuß dieser S. gehemmt wird, und daß infolgedessen der Acetaldehyd in größerem Umfang den Seitenweg zur Acetessigsäure einschlägt. Praktisch erscheint die vermehrte B. von Acetessigsäure bei Ggw. von Essigsäure nicht ohne Bedeutung, da bei Diabetes die vermehrte Ausscheidung

von Essigsäure beobachtet worden ist und es denkbar wäre, daß eine primäre Anhäufung von Essigsäure im Organismus Ursache einer erhöhten B. von Acetessigsäure ist, der durch therapeutische Beseitigung der Essigsäure (Einführung leicht acetylierbarer Substanzen) vorgebeugt werden könnte. Weitere Unterss. sollen diese Verhältnisse klären. (Biochem. Ztschr. 47. 118—26. 9/12. [3/11.] 1912. Frankfurt a. M. Städt. chem.-physiol. Inst.)  
RIESSER.

**Emil Abderhalden und Rudolf Hanslian, Über das Verhalten von  $\alpha$ -Pyrrolidincarbonsäure im tierischen Organismus.** Bei Verfütterung von rac.  $\alpha$ -Pyrrolidincarbonsäure am Kaninchen erschien im Harn d-Pyrrolidincarbonsäure, woraus hervorgeht, daß die l-Komponente im Organismus des Kaninchens verändert wird. Bei Verss. an Menschen wurde auch die d-Komponente in großem Umfange umgeändert; sie war im Harn nicht wiederzufinden. Zur vorläufigen Prüfung auf im Harn ausgeschiedene Pyrrolidincarbonsäure wurde die VAN SLYKESche Methode angewandt, indem der Aminostickstoffgehalt des Harns zunächst direkt und dann nach erfolgtem Kochen des Harns mit Säure bestimmt wurde; eine erhebliche Vermehrung des Aminostickstoffgehalts weist auf die gesuchte Säure hin. — Das Natriumsalz der Pyrrolidincarbonsäure löst sich unter beträchtlicher Abkühlung im Wasser auf. — Zwei Kaninchen, die 14, resp. 25 g Pyrrolidincarbonsäure erhalten hatten, starben; die Sektion ergab stark geblähten Dickdarm mit Entzündungserscheinungen. Beim Menschen erzeugt die Säure Diarrhoe. (Ztschr. f. physiol. Ch. 81. 228—32. 22/10. [30/8.] 1912. Halle a. d. Saale. Physiol. Inst. d. Univ.)  
FÖRSTER.

## Gärungschemie und Bakteriologie.

**Fritz Johannessohn, Einfluß organischer Säuren auf die Hefegärung.** Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, n- u. Isobuttersäure u. Isovaleriansäure werden hinsichtlich ihres Einflusses auf die Hefegärung des Zuckers untersucht. In starker Verd. fördern sie die Gärung. Das Optimum liegt bei  $\frac{1}{400}$ -n. für alle SS., also bei der gleichen molekularen Konzentration. In stärkeren Konzentrationen tritt Hemmung bzw. Aufhebung der Gärung ein. Die Wrkg. der geringsten die Gärung aufhebenden Säuremengen besteht nicht in einer Tötung der Hefe, da diese nach Entfernung der S. sich wieder wirksam erweist. Nicht die absolute Menge, sondern lediglich die Konzentration der SS. ist für ihre Wrkg. auf die Hefe maßgebend, und zwar stehen die geringsten die Gärung aufhebenden Säurekonzentrationen zur Menge der Hefe in einem Verhältnis, dessen mathematischer Ausdruck mit der Formel der Parabel übereinstimmt. Eine Adsorption der SS. durch die Hefezellen ließ sich nicht nachweisen. Setzt man zur gerade völlig hemmenden Säuredosis ein Salz dieser S., so läßt sich bei der Ameisensäure keine, bei der Essigsäure nur eine sehr mäßige Milderung der Giftwrkg. feststellen. Es scheint daher die Wrkg. der SS. nicht von ihrem Dissoziationsgrade, sondern von den nicht dissoziierten Molekülen abzuhängen. (Biochem. Ztschr. 47. 97—117. 9/12. [2/11.] 1912. Berlin. Pharmakolog. Inst. der Univ.)  
RIESSER.

**Hans Bontemps, Über Auflösungsversuche von Tuberkelbacillen in Neurin und verschiedenen anderen Alkalien und Säuren.** Neurin besitzt eine außerordentlich starke, weit über das Maß der meisten anderen Alkalien hinausgehende Lösungsfähigkeit gegenüber gewissen Substanzen der Tuberkelbacillen; speziell ist es wohl die fettartige Substanz, welche durch das Neurin aus den Bacillen ausgelaugt wird. Eine restlose Auflösung der gesamten Tuberkelbazillenmasse ohne Rückstand, die

etwa der anderer Bacillen in Antiformin an die Seite zu stellen wäre, war nie zu beobachten. Für die Auflösung der Tuberkelbacillen in Neurin erschien die erhöhte Temp. von 56°, ferner die höchstmögliche Konzentration des Lösungsmittels das beste Resultat abzugeben (vgl. DEYKE und MUCH, Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 54. 342; C. 1910. I. 1937; LÖWENSTEIN, Zentralblatt. f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 53. 541; C. 1910. I. 1374; LINDEMANN, Ztschr. f. Immunitätsforschung u. experimentelle Therap. I. Tl. 7. 191; C. 1910. II. 900; UHLENHUTH u. XYLANDER, Berl. klin. Wechschr. 45. Nr. 29; Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 32. 158; C. 1908. II. 896; 1909. II. 849; DITTHORN, Berl. klin. Wechschr. 47. Nr. 34; C. 1910. II. 900).

Ameisen-, Essig-, Butter-, Baldrian-, Zimtsäure ließen makroskopisch keine sichtbare Lsg. erkennen, mkr. erwies sich, daß sie mehr oder weniger die Säurefestigkeit der Tuberkelbacillen zerstörten. Milch-, Citronen- und Weinsäure dagegen beeinflussten die Trockensubstanz der Tuberkelbacillen derart, daß nach 1-stdg. Verreiben der Tuberkelbacillen mit den 50%ig. SS. (in wss. Lsg.) und nach 24-stdg. Verweilen im Wasserbade bei 56° eine völlig gleichmäßige Verflüssigung eingetreten war. Die Einw. der genannten SS. auf Tuberkelbacillen, die man mit MUCH als „Aufschließung“ bezeichnen kann, scheint chemisch ihre Erklärung zu finden in der Verkettung der SS. mit den Eiweißkörpern der Tuberkelbacillen; es bilden sich wahrscheinlich die entsprechenden Säurealbumine, während der übrige Teil der Tuberkelsubstanzen mehr oder weniger unbeeinflusst bleibt. Mkr. findet sich eine hochgradige Zerstörung der Stäbchenformen, die allerdings nicht bis zum Verschwinden derselben ging. Pepsinsalzsäure wirkte ebenfalls stark l., während das alkal. Trypsingemisch so gut wie wirkungslos blieb. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therapie I. Tl. 15. 436—46. 30/11. [2/8.] 1912. Hamburg-Altona.)

PROSKAUER.

G. Galeotti, *Über das Nucleoprotein der Cholera-bacillen*. Bouillonkulturen von stark virulenten Cholera-vibrien werden mit Ätzkali 1 Stde. lang behandelt, mit Essigsäure versetzt und mit  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  gesättigt. Den entstandenen Nd. l. man in 0,5%ig. Sodalsg. Dieses Nucleoprotein stimmt in seinen chemischen und immunisierenden Eigenschaften überein mit dem Nucleoprotein, das Vf. früher auf anderem Wege hergestellt hatte (Sperimentale 50. Heft 2). Aus den Vers., die Vf. gemeinsam mit CICONARDI angestellt hat, geht hervor, daß die charakteristischen Cholerasymptome durch das in den Kreislauf eingedrungene toxische Nucleoprotein bedingt sind. Es wird möglich sein, mit diesem Präparat durch Einführung auf gastrischem Wege den Menschen gegen Cholera zu immunisieren. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. Abt. I. 67. 225—31. 11/12. 1912. Neapel. Inst. f. allgem. Pathol. d. Univ.)

PROSKAUER.

## Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

K. B. Lehmann und Karl Gundermann, *Neue Untersuchungen über die Bedeutung der Blausäure für die Giftigkeit des Tabakrauches*. Die Blausäure im Rauch bestimmt man am besten durch Absorption in saurer  $\text{AgNO}_3$ -Lsg.; man berechnet aus dem Ag-Gehalt des gereinigten Nd. die Blausäure. Der Blausäuregehalt des Rauches wird um so kleiner, je langsamer die Luft durch die Zigarre streicht; Minimalzahlen, die für verschiedene Zigarrensorten beim natürlichen Rauchen nicht stark zu schwanken scheinen, betragen 0,02—0,03, vielleicht auch 0,04% des verrauchten Tabaks. Von den kleinen dem Menschen so zugeführten Blausäuremengen werden etwa 46% absorbiert. Die absoluten Blausäuremengen beim Genuß mehrerer Zigarren sind so klein (3—4 mg), daß sie wirkungslos sind.

6—8 mg Blausäure, in ca. 50 ccm W. gel. eingenommen, sind wirkungslos. Der Blausäuregehalt des Rauches (0,1 mg pro 1 l Luft) ist so klein, daß er selbst eingeatmet nicht wirken würde. Auch der Gehalt an HCN wilder Blätter ist gering u. wohl sicher nicht von Belang zur Erklärung der Übelkeit jugendlicher Raucher von Kastanienblättern.

Im Eingange dieser Arbeit nehmen Vf. gegen die Annahme TOTHs (Chem.-Ztg. 33. 1301; 34. 298. 1357; C. 1910. I. 755. 1445; 1911. I. 417) Stellung, der Tabakrauch enthalte Dicyan und nicht HCy. Es liegt kein Grund vor, das Vorkommen von Dicyan im Tabakrauche anzunehmen. (Arch. f. Hyg. 76. 98—115. Würzburg. Hyg. Inst. d. Univ.)  
PROSKAUER.

W. van Dam, *Einfluß der Temperatur auf den physikalischen Zustand des Milchfettes*. 44% Fett enthaltender Rahm, welcher 24 Std. lang auf 0° abgekühlt worden war, wurde allmählich bis auf 25° erwärmt, u. es wurde die Ausdehnung, welche er unter der Einw. der Wärme erlitt, von Grad zu Grad bestimmt. Die Ausdehnung erwies sich als sehr ungleichmäßig; sie betrug anfangs ca. 0,065 Vol.-% bei Erwärmung um 1°, erreichte bei ca. 17° ein Maximum von ca. 0,12 Vol.-% und nahm mit steigender Temp. wieder ab. Ähnliche Verss. wurden sodann mit Rahm angestellt, der vor Ausführung der Bestst. längere Zeit auf Temp. von -15°, +7°, +10°, +16° abgekühlt worden war. Die Ausdehnung des Rahms bei Erwärmung um 1° erwies sich als in hohem Maße abhängig von dieser Vorbehandlung. Endlich wurden analoge Verss. ausgeführt mit Rahm, der bis zur beginnenden Gerinnung gebuttert worden war. Die Verss. geben ein Bild von dem physikalischen Zustand des Milchfettes nach Einw. verschieden hoher Temp. (Chemisch Weekblad 9. 982—91. 14/12. 1912. Hoorn.)  
HENLE.

Orla Jensen, *Die Theorie der Auf- und Entrahmung*. Zusammenfassende Besprechung der hierbei in Frage kommenden Verhältnisse und der verschiedenen Umstände, die dabei zu berücksichtigen sind. (Mælkeritidende; Milchwirtschaftl. Zentralblatt 41. 712—19. Dezember. [2/8.\*] 1912. Dalum.)  
RÜHLE.

A. Splittgerber, *Über den gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse von den Peroxydasen, Katalasen und Reduktasen der Milch*. Eine vollständige Literaturübersicht bis Ende Juni 1912. (Pharm. Zentralhalle 53. 1289—94. 14/11. 1324—28. 21/11. 1361—68. 28/11. 1390—94. 5/12. 1421—25. 12/12. 1443—50. 19/12. 1912. Frankfurt a/M. Chem.-hygien. Abt. d. städt. Hygien. Inst.)  
GRIMME.

W. Scheermeßer, *Eine neue Methode zur Konservierung lebender Kefirpilze (Nafskultur)*. Vf. bringt eine genaue Vorschrift zur Bereitung tadelloser Kefirmilch. Zur Konservierung des Pilzes eignet sich vor allem konz. Rohrzuckerlag. Die Aufbewahrung geschieht am zweckmäßigsten in trockenen, weithalsigen, braunen Flaschen mit Salicylpergamentpapier- oder paraffiniertem Korkstopfenverschluß. Vor der Benutzung müssen die Kulturen tüchtig mit kaltem, frischem W. abgespült werden. (Pharmaz. Ztg. 57. 977—78. 4/12. 1912. Dessau.)  
GRIMME.

Harrie Schütze, *Über die Zunahme des Fettes im aufbewahrten Weichkäse und Fleisch mit Rücksicht auf die Frage der Leichenwachsbildung*. Die Leichenwachsverss. mit Aufbewahren von Fleisch unter strömendem W. und die Verss. mit Quarkkäse haben beide eine anfängliche mäßige Steigerung u. eine darauffolgende Abnahme der Menge der nichtflüchtigen Fettsäuren ergeben. Diese Veränderungen scheinen durch Wrkg. von Mikroorganismen hervorgerufen zu sein. Auch findet beim Aufbewahren von frischem Käse, wie von Fleisch, ein ständiges Absinken

der Jodzahl der Fettsäuren statt. — Die gefundene anfängliche Zunahme der Fettmenge erscheint gering im Verhältnis zu den großen Mengen Leichenwachs in typisch ausgebildeten Fällen von Leichenwachsbildung. Es liefert offenbar das scheinbar aus den Muskeln entstehende Fett nur einen bescheidenen Beitrag zu den großen Leichenwachsmengen, die durch Verseifung des Körperfettes entstehen. (Arch. f. Hyg. 76. 116—36. Melbourne. Hyg. Inst. d. Univ. Würzburg.) PROSK.

J. Göttig, *Beiträge zur Schweizerischen Weinstatistik. Mostuntersuchungen 1912 im Kanton Basel-Landschaft.* In einer Tabelle sind die Werte für Grade Oechsle und Gesamtsäure für 52 weiße und 12 rote Moste zusammengestellt. (Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. 50. 748—49. 14/12. 1912. Liestal.) GRIMME.

Arthur Gottfried, *Der Mangan- und Phosphorsäuregehalt von Honigen.* Der Mangangehalt schwankte bei 14 Imkerhonigen zwischen 4,0 und 0,3 mg-% (im Mittel 1,0 mg-%), bei Handelshonigen betrug der Mittelwert 0,127 mg-% Mn. Im allgemeinen wurde die Beobachtung gemacht, daß gerade die besten Sorten am meisten Mn enthalten, und daß einer hohen Tanninfällung nach LUND ein hoher Mn-Gehalt entspricht. Ebenso unterliegt der Gehalt an  $P_2O_5$  großen Schwankungen. Für Imkerhonige ergab sich ein Mittelwert von 25,2 mg-%, für Handelshonige von 21,1 mg-%  $P_2O_5$ . (Pharm. Zentralhalle 53. 1440—42. 19/12. 1912. Magdeburg Städt. Nahrungsmitteluntersuchungsamt.) GRIMME.

## Pharmazeutische Chemie.

John A. Borneman, *Kultur von Medizinalpflanzen.* Vf. berichtet über die Kultur von *Alkaloidpflanzen* auf der Versuchsfarm Glenolden. Der mittlere Alkaloidgehalt betrug bei Digitalisblättern 0,304%, bei Belladonawurzeln 0,53% und ihren Blättern 0,58%, in Hyocyamusblättern 0,06%. Weiter wird berichtet über Kulturverss. mit Cannabisarten u. Hydrastis canadensis. (Amer. Journ. Pharm. 84. 546—53. Oktober 1912. Philadelphia. Pharmacy HAHNEMANN Medical College.) GRIMME.

Fr. Berger, *Schießpulver als Arzneimittel.* Eine Zusammenstellung der Anwendungsformen des Schwarzpulvers in der Volksmedizin der verschiedenen Länder. (Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. 50. 729—31. 7/12. 1912.) GRIMME.

Strontiumsals der Chlorarsenobehenolsäure. Die durch Erhitzen von Behenolsäure mit  $AsCl_3$  erhaltliche Chlorarsenobehenolsäure ist ölig und bildet in W. l. Alkalisalze, die den Seifen ähnlich sind. Das Sr-Salz ist ein fast weißes, amorphes, geschmackloses, in W. unl., in A., Ä. und Olivenöl swl. Pulver, welches sich bei starkem Erhitzen unter Aufschäumen und Schwärzung zers., 11% As und 4% Cl enthält. (Apoth.-Ztg. 27. 985. 14/12. 1912.) DÜSTERBEHN.

Debourdeaux, *Über das Opiumpulver und seine Aufbewahrung.* (Vgl. Journ. Pharm. et Chim. [7] 4. 13. 65. 105; C. 1911. II. 909.) Während der Aufbewahrung vollzieht sich im Opium eine 2-fache Veränderung. 1. Eine Zunahme des in W. unl. Morphins im Verhältnis zum Gesamtmorphin, eine Veränderung, die hauptsächlich im groben Pulver vor sich geht und ohne Zweifel auf einer Modifikation der chemischen Zus. der M. beruht. 2. Eine Abnahme des Gesamtmorphingehaltes, eine Veränderung, die sich hauptsächlich im feinen Pulver vollzieht und durch die Wrkg. der Luft, möglicherweise auch durch eine solche von Oxydasen zustande zu kommen scheint. Demnach würde in dem in Kuchenform aufbewahrten Opium

mit der Zeit eine Zunahme des in W. unl. Morphins eintreten. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 6. 491—94. 1/12. 1912.)  
DÜSTERBEHN.

Ludwig Kroeber, *Untersuchung des Perubalsams*. Vf. berichtet über die Unters. eines verdächtigen Perubalsams. Seine Konstanten entsprachen den Anforderungen des D. A. B. V. (D. 1,148, Cinnamingehalt 56%, VZ. des Balsams 249, VZ. des Cinnameins 247). Chloralhydratlg. wurde im Gegensatz zu anderen Proben getrübt. Bei der  $H_2SO_4$ -Probe behält der Balsam ca. 10 Min. lang eine gewisse Geschmeidigkeit (guter Balsam wird sofort fest und krümelig). Die Salpetersäureprobe gab eine grüne Färbung (echter Balsam goldgelb). Vf. sieht den Balsam als eine äußerst geschickte Fälschung an. (Apoth.-Ztg. 27. 974—75. 11/12. 1912. München-Schwabing.)  
GRIMME.

O. Anselmino und H. Großheim, *Die Reaktion des p-Lactylphenitidins mit Bromwasser*. Die vom D. A. B. V. für p-Lactylphenitidin vorgeschriebene Identitätsrk. und gleichzeitige Prüfung auf Acetanilid mit Bromwasser gibt zu Komplikationen Veranlassung, die eine Verunreinigung mit Acetanilid vortäuschen kann. Nach Unterss. der Vff. beruht dieses auf der Eigenschaft des p-Lactylphenitidins leicht übersättigte Lsgg. zu bilden, aus denen auf Zusatz von Bromwasser sich Krystalle ausscheiden, die leicht für Acetanilid angesprochen werden können. Es ist daher ratsam, die Lsg. zunächst mit einem Glasstabe auszurühren u. nach dem Filtrieren mit 2 ccm gesättigtem Bromwasser zu versetzen. (Apoth.-Ztg. 27. 1020 bis 1021. 25/12. 1912. Berlin. Pharm. Inst. d. Univ.)  
GRIMME.

## Mineralogische und geologische Chemie.

Henry S. Washington, *Die Konstitution einiger silicischer Silicate*. Vf. beschäftigt sich mit den Feldspaten, *Lenaden* (dieser Ausdruck wird auf Leucit, Nephelin etc. an Stelle des seither gebräuchlichen Feldspatoid angewendet), Zeolithen und Skapolithen. Nach allgemeinen Erörterungen über die chemischen Beziehungen, das Verhalten gegen SS., den Poly- und Isomorphismus, sowie die bis jetzt aufgestellten Hypothesen über die Konstitution der in Rede stehenden Mineralgruppen zeigt Vf., daß die von STRENG und GROTH gemachte Annahme des Vorhandenseins der fünfwertigen Radikale  $(RSi)^V$  und  $(R^{II}Al)^V$  mit dem zehnwertigen  $(CaSi_2)^X$  in einigen Fällen die Konstitution aller Feldspäte, des Nephelins, Leucits, der Skapolithe und beinahe aller Zeolithe so hervortreten läßt, daß die Gesamtheit ihrer Beziehungen untereinander u. zu dem gemeinsamen Umwandlungsprod., dem Kaolinit, erklärlich werden. Nach dieser Annahme erscheinen die Feldspäte, Lenade u. die meisten Zeolithe als Salze oder isomorphe Gemische von Salzen einer Aluminokieselsäure,  $H_5AlSi_2O_8$ , bzw. einer Polymeren derselben, deren fünf Wasserstoffatome isomorph durch die Integrale  $(RSi)^V$ ,  $(R^{II}Al)^V$  u.  $(R^{II}Si_2)^X$  vertreten werden, wobei  $R = K, Na$  und  $Li$ ,  $R^{II} = Na_2, K_2, Ca$ , selten  $= Ba$  und  $Sr$  ist. Die Skapolithe andererseits enthalten dieselben Integrale, wodurch ihre Beziehungen zu den Feldspaten erklärlich werden, aber gebunden an eine andere S.,  $H_{10}AlSi_3O_{12}$ , deren Wasserstoffe vollständig durch die Radikale  $(NaSi)_2$  und  $(CaAl)_2$  ersetzt sind. Ihre Selbständigkeit dokumentiert diese neue Hypothese dadurch, daß 1. die Säureradikale  $Si_2O_8$  u.  $SiO_4$  nicht als gleichwertig und gegenseitig ersetzbar betrachtet werden, daß 2. die Feldspäte, Lenade, Zeolithe und Skapolithe als Salze zweier Aluminokieselsäuren betrachtet werden, und zwar die ersten drei als solche von  $H_5AlSi_2O_8$ , die zuletzt genannten als solche von  $H_{10}AlSi_3O_{12}$ , u. daß 3. die Wasserstoffe dieser SS. nicht durch unabhängige u. variable Atome ersetzbar erscheinen,

sondern durch Atomgruppen (Integrale), deren gesamte Wertigkeit die der basischen Wasserstoffe ist. Als Beispiele seien folgende Formeln wiedergegeben: Von den *Feldspäten*: 1. Orthoklas, 2. Oligoklas, 3. Labradorit; von den *Lenaden*: 4. Leucit, 5. Nephelin (künstlich); von den *Skapolithen*: 6. Wernerit; von den *Zeolithen*: 7. Heulandit, 8. Phillipsit, 9. Natrolith und als 10. *Kaolinit*.

1.  $(\text{KSi})\text{AlSi}_2\text{O}_6$     2.  $(\text{Ab}_3\text{An})_2 \left\{ \begin{array}{l} 2(\text{NaSi})\text{AlSi}_2\text{O}_6 \\ 1(\text{CaAl})\text{AlSi}_2\text{O}_6 \end{array} \right\}$     3.  $(\text{Ab}, \text{An}_3)_2 \left\{ \begin{array}{l} 1(\text{NaSi})\text{AlSi}_2\text{O}_6 \\ 2(\text{CaAl})\text{AlSi}_2\text{O}_6 \end{array} \right\}$   
 4.  $(\text{KSi})_2(\text{K}_2\text{Al})(\text{AlSi}_2\text{O}_6)_3$     5.  $(\text{Na}_2\text{Al})\text{AlSi}_2\text{O}_6$     6.  $(\text{NaSi})(\text{CaAl})\text{AlSi}_2\text{O}_6$   
 7.  $(\text{CaSi}_2)(\text{AlSi}_2\text{O}_6)_2 + 5\text{H}_2\text{O}$     8.  $(\text{CaAl})_2(\text{KSi})_4(\text{AlSi}_2\text{O}_6)_6 + 16\text{H}_2\text{O}$   
 9.  $(\text{NaSi})_2(\text{Na}_2\text{Al})_3(\text{AlSi}_2\text{O}_6)_5 + 8\text{H}_2\text{O}$     10.  $(\text{H}_2\text{Al})\text{AlSi}_2\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$ .

(Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 34. 555—71. Dez. 1912. Locust.) ETZOLD.

**Thomas L. Watson**, *Kragerit, ein Rutilgestein von Kragerö, Norwegen*. Vf. konnte einige Stücke des bereits von BRÖGGER kurz beschriebenen und benannten Aplitgesteins näher untersuchen. Dieselben waren mittelkörnig und bestanden aus vorherrschendem Feldspat (namentlich Albitoligoklas), viel Rutil, etwas Quarz und wenig Ilmenit, u. Mk. war noch Biotit nachweisbar. Der schwarze, mit den Silicaten gleichzeitig auskristallisierte *Rutil* hatte die untenstehende Zus. Wegen der Analyse des Gesteins und der Einordnung desselben in das quantitative chemische System (DOSALANE) sei auf das Original verwiesen.

TiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	FeO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Summe	D.
97,68	1,06	0,81	0,39	0,55	100,49	4,225.

(Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 34. 509—14. Dez. 1912. BROOKS Museum, Univ. of Virginia.) ETZOLD.

**A. Lacroix**, *Über das Vorkommen von Nephelingesteinen in den kristallinen Schieferen von Madagaskar*. Bis jetzt war nur ein nephelinreicher Gneis bekannt, nämlich der durch OSANN beschriebene von Cevadaes, Portugal (N. Jahrb. f. Mineral. 1907. II. 109; C. 1908. I. 289). Vf. beschreibt jetzt als Orthogneise zu betrachtende entsprechende Gesteine, welche eine weite Verbreitung zwischen Androtra u. Makarainga auf Madagaskar besitzen. Dieselben bestehen aus Mikroklin, Albit, Nephelin, Losit (Cancrinitvarietät), hastingsitartiger Hornblende, etwas Biotit, Ägirin, Allanit, Titanit und Melanit. Alle diese Mineralien sind xenomorph und annähernd gleichaltrig, die Struktur ist granoblastisch, bisweilen treten Mikrokline stärker hervor. Durch Anordnung u. Wechsel der gefärbten u. ungefärbten Mineralien erscheint das Gestein bandstreifig. Lokal treten hellere Modifikationen auf, auch sind diese Gesteine wie in Portugal mit quarzitischen vergesellschaftet. Eine Bauschanalyse von BOTTEAU ist beigegeben. (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 1123—27. [2/12. 1912].) ETZOLD.

**A. Laborde** und **A. Lepape**, *Untersuchung der Radioaktivität der Quellen von Vichy und einiger anderer Orte*. Wasser und Gase der Quellen von Vichy sind radioaktiv. Die Radioaktivität ist auf die Ggw. von *Radiumemanation* zurückzuführen, wie die Ermittlung der Abfallkurve und der Abnahme der induzierten Radioaktivität ergab. Die Radioaktivität eines l W. wurde bei den stärksten Quellen (CHOMEL u. CÉLESTINS, galerie) zu 0,653, bei der schwächsten Quelle (HÔPITAL) zu 0,022 Millimikrocurie (1 Millimikrocurie = 10<sup>-9</sup> CURIE) gefunden. Die Radioaktivität der Gase dieser Quellen betrug 4,10, bezw. 0,140 × 10<sup>-9</sup> CURIE. — Ferner wurde noch die Radioaktivität folgender Quellen bestimmt (die erste Zahl

gibt den Emanationsgehalt von 1 l W., die zweite Zahl den Gehalt von 1 l Gas an): La Bourboule (S. CHOUSSEY) 22,9, 141,5; Beaucens (S. DE LA GRANGE) 3,03, 10,36; Santenay (S. CARNOT) 1,35, 4,62; Audinac (S. CHAUDE) 0,14, 0,59 Millimikrocurie. — Von verschiedenen Quellen wurde der Radiumgehalt der Sinter ermittelt; von den Ergebnissen dieser Bestst. seien folgende Werte (Gramm  $\times 10^{-9}$  Ra pro g Sinter) angeführt: Vichy (CHOMEL) 0,25, (HÔPITAL) 0,70; Nérès 0,95; Luxeuil, Manganschlamm 0,66; Santenay (S. CARNOT) 1,5. In den Sintern und Verdampfungsrückständen der Quellen von Vichy konnte die Ggw. von Thorium nicht nachgewiesen werden (die von den Vf. benutzte Methode gestattete  $7 \cdot 10^{-4}$  g Thoriumoxyd pro g untersuchter Substanz zu entdecken). Im Manganschlamm von Luxeuil wurden  $5 \cdot 10^{-8}$  g, im Sinter von Nérès  $1 \cdot 10^{-8}$  g Thorium pro g gefunden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 1202—4. [2/12.\* 1912.])

BUGGE.

## Analytische Chemie.

E. Havas, *Eine einfache Schmelzpunktbestimmungsmethode für hochschmelzende Substanzen*. Die Methode der Schmelzpunktbest. auf der Oberfläche des Quecksilbers ist oberhalb 180—200° nicht mehr brauchbar, ersetzt man aber das Hg durch andere Metalle, am zweckmäßigsten durch gewöhnliches Weichlot, so kann man bequem FF. bis 360° bestimmen. Man füllt einen Porzellan- oder Nickeltiegel mit dem geschmolzenen Metall, stellt das Thermometer hinein, gibt ein Körnchen Substanz auf die Oberfläche und liest bei langsamer Erwärmung den Stand des Thermometers im Moment des Schmelzens ab. Bei Anwendung entsprechender Thermometer mit N-Füllung kann man Temp. bis 450° ablesen. (Chem.-Ztg. 36. 1438. 10/12. 1912. Organ. Lab. d. Städt. Höheren Chemieschule. Mühlhausen i. E.)

JUNG.

G. Satta und F. Vanzetti, *Untersuchungen über die Verwendbarkeit der Komplementablenkungsmethode zum Nachweis des Typhusbacillus in den Trinkwässern*. Vf. heben die Schwierigkeiten und Fehlerquellen hervor, unter den vom Wasser durch Filtration getrennten Keimen mittels der Komplementablenkungsmethoden, sei es unter Verwendung von Bakterienaufschwemmungen oder von Bakterienextrakten, Typhusbazillen sicher nachzuweisen. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 67. 289 - 307. 11/12. 1912. Turin.)

PROSKAUER.

Olav Skar, *Eine schnelle und genaue Methode zur Zählung von Bakterien und Leukocyten m. m.* Das Verf. besteht in einer direkten Zählung in demselben Präparat unter Anwendung eines besonderen Okularmikrometers (erhältlich bei der Firma CARL ZEISS, Jena). Dieses sowohl wie die Handhabung des ganzen Verfahrens wird eingehend beschrieben. Das Verf. kann außer bei der Milchkontrolle auch Anwendung finden bei der Zählung von Bakterien, Zellen u. a. unter verschiedenen Verhältnissen. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 41. 454—61. August. 705 bis 712. Dezember. 1912. Kristiania. Lab. d. Stadttierarztes. [Vorsteher ADOLF JACOBSEN].)

RÜHLE.

Francesco Nicola, *Guareschis neue Bromreaktion zum Nachweis von Bromat in Kaliumchlorat*. Vf. berichtet über seine Erfolge mit der Rk. von GUARESCHI (vgl. Atti R. Accad. delle Scienze di Torino 47; C. 1912. II. 635 u. 867 und 1913. I. 192.) Da bei dem Nachweis von Bromat in  $KClO_3$ , das sich reichlich bildende  $ClO_2$ , die Rk. leicht stören kann, so verfährt Vf. wie folgt: 5 g  $KClO_3$  werden in einem Porzellantiegel geglüht, das restierende Gemisch von  $KBr + KCl$  wird dann in gewohnter Weise mit 5 ccm 25%ig.  $CrO_3$ -Lsg. behandelt. Zum Nachweis klein-

ster Mengen  $KBrO_3$  in  $KBr$  werden 5 g des Salzes in 100 ccm W. gel., 20 ccm der Lsg. = 1 g Salz versetzt mit einigen Tropfen Fuchsinreagens. Beim Umschütteln zeigen sich Spuren von  $KBrO_3$  durch eine Blauviolettfröbung der Lsg. an. (Giorn. Farm. Chim. 61. 538—41. Dezember 1912.) GRIMME.

H. Zellner, *Modifikation des Stickstoffnachweises in organischen Substanzen*. Die zu untersuchende Substanz wird mit K geschmolzen, die Schmelze in W. gel., mit  $FeSO_4$  versetzt und nach schwachem Erwärmen filtriert. Das Filtrat schieftet man auf eine mit  $HCl$  angesäuerte  $FeCl_3$ -Lsg. Bei Ggw. auch ganz geringer Mengen N färbt sich die Zwischenschicht der Schichten schön blau. Die Färbung geht allmählich durch die ganze obere Schicht. Je nach Gehalt an N scheidet sich das Berliner Blau schneller oder langsamer aus. (Pharmaz. Ztg. 57. 979—80. 4/12. 1912. Öffentl. chem. Lab. von Dr. HERZFELD.) GRIMME.

Eugen R. E. Müller, *Die Reduktion des Mangansuperoxyds durch salpetrige Säure und die Anwendung dieser Reaktion bei der Phosphorbestimmung im Eisen und Stahl ohne Abscheidung des Siliciums*. Der Vf. hat die Wahrnehmung gemacht, daß bei Eisen-, namentlich Stahlsorten mit hohem Mangan- und gebundenem Kohlenstoffgehalt die Reduktion mittels Natriumsuperoxyds (vgl. Chem.-Ztg. 35. 1201; C. 1911. II. 1746) auffallend leicht erfolgte. Schon vor dem Einstreuen des Natriumperoxyds war in diesem Falle der größte Teil des zur Oxydation der phosphorigen S. zu Phosphorsäure zugesetzten Permanganats zu Mangansuperoxyd reduziert worden. Da bei verschiedenem Zusatz von Natriumsuperoxyd ein verschiedener Säuretiter nach der Reduktion, bezw. bei der Fällung des Phosphors mit Ammoniummolybdat vorhanden sein mußte, erschien eine Zerstörung des überschüssigen Permanganats nach der Oxydation ohne teilweise Neutralisation der  $HNO_3$  vorteilhaft. Bei den daraufhin angestellten Verss. wurde nach dem Kochen mit Permanganat gleich der sd. Fl. Alkohol zugesetzt, wobei Lsg. des Mangansuperoxyds eintrat. Die Reduktion mit A. ist wohl so zu erklären, daß sich zunächst der Salpetersäureester bildet, welcher sich bei Ggw. von  $MnO_2$  in den viel niedriger sd. Salpetersäureester verwandelt, indem dadurch das  $MnO_2$  gel. wird. Zur Reduktion des  $MnO_2$  bei der Phosphorbest. empfiehlt der Vf. folgende Arbeitsweise: Man nimmt nach dem Kochen mit Permanganat (2 ccm, 40 g im l) das Glas aus dem Herde, setzt  $\frac{1}{2}$  ccm A. und 1 ccm Natriumnitrit (10%ig. Lsg.) zu, schwenkt um, wobei sich das  $MnO_2$  glatt löst und oft die Entw. des Salpetersäureäthylesters einsetzt, dann gibt man 1 ccm konz. Ammoniak hinzu, kocht kurze Zeit und fällt mit Ammoniummolybdat. (Chem.-Ztg. 36. 1490. 21/12. 1912. Lab. von GUSTAV MÜGGE & Co. Leipzig-Plagwitz.) JUNG.

Georg Lockemann, *Zur Geschichte der Marshschen Arsenprobe*. Vortrag über die Entw. der Methoden zum Nachweis von Arsen unter besonderer Berücksichtigung des Marshschen Apparates und der sich an diese Methode anschließenden Kritiken. (Chem.-Ztg. 36. 1465—66. 17/12. 1912.) JUNG.

A. Eibner, *Nachweis von Schwerspat in Farben*. Der Vf. weist darauf hin, daß sowohl das aus Bariumsulfat bestehende Mineral Schwerspat, als auch das künstlich hergestellte, gefällte Bariumsulfat als Bestandteil von Farben in Frage kommt. Die Begriffe Schwerspat u. Bariumsulfat sind zwar im chemischen Sinne, nicht aber maltechnisch u. handelsrechtlich identisch. Ersterer ist großkristallinisch, letzteres amorph oder kryptokristallinisch. Ersterer deckt als Ölfarbe schlechter als letzteres; letzteres zeigt stärkere Lichtbrechung und erscheint in Schwefelkohlenstoff weit undurchsichtiger als ersterer. Die Frage, ob ein Farbmateriale „Schwerspat“

enthalte, ist nicht durch chemische Analyse, sondern durch mkr. Beobachtung lösbar. — Zu der gleichen Frage wird noch von anderer Seite Stellung genommen. (Farbenzeitung 18. 468—69. 30/11. 701—2. 28/12. 1912. München.) BLOCH.

**J. L. M. van der Horn van den Bos**, *Qualitative Trennung von Barium, Strontium und Calcium*. (Vgl. C. 1911. I. 1379.) Man löst einen Teil des mit Hilfe von  $\text{NH}_4$ -Carbonat gewonnenen Carbonatniederschlags in verd. Essigsäure, versetzt mit  $\text{NH}_4$ -Acetatlg., filtriert etwa ausgefälltes  $\text{NH}_4$ -Acetat ab und fällt das Ba durch Zusatz von  $\text{NH}_4$ -Dichromatlg. bei Siedehitze. Das Filtrat läßt man erkalten, macht schwach ammoniakalisch und fügt 96%ig. A. hinzu, wodurch Sr-Chromat ausgefällt wird. Das Filtrat vom Sr verd. man mit W. und fällt das in ihm enthaltene Ca durch Zusatz von  $\text{NH}_4$ -Oxalat. (Chemisch Weekblad 9. 1002—3. 21/12. 1912. Leiden. Anorg.-chem. Univ.-Lab.) HENLE.

**Karl Müller**, *Bestimmung des Chroms und Aluminiums in kohlefreien Ferrochrom-Legierungen*. Es werden die Verff. zur Oxydation des Chroms zu Chromsäure bei der *Chrombest.* im Stahl besprochen. Die Oxydation mit Permanganat in alkal. Lsg. eignet sich ausgezeichnet zur Best. von Cr in niederprozentigen Legierungen, versagt aber bei hochprozentigen Legierungen. Hierfür oder bei der Unters. von Chrom ist die Oxydation mit  $\text{KMnO}_4$  in saurer Lsg. vorzuziehen. Da bei der Unters. *kohlefreier Ferrochromlegierungen* neben dem Cr-Gehalt die Verunreinigungen mit Sicherheit bestimmt werden müssen und besonders der Gehalt von Al von großer Bedeutung ist, teilt der Vf. eine seit längerer Zeit in Hüttenlaboratorien bestens bewährte *Aluminiumbest.* ausführlich mit, die auf der Oxydation mit Natriumsuperoxyd und Trennung des entstandenen Aluminats und der Chromsäure durch Ammoniak beruht. (Stahl u. Eisen 32. 2049. 5/12. 1912.) JUNG.

**H. F. V. Little**, *Bestimmung des Mangans nach dem Wismutverfahren*. Ausgezeichnete Ergebnisse wurden mit dem Verf. (vgl. CAHEN u. LITTLE, The Analyst 36. 52; C. 1911. I. 1157) bei folgender Art der Ausführung erhalten: gemessene Mengen einer etwa  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{KMnO}_4$ -Lsg. wurden in salpetersaurer Lsg. mit einem geringen Überschusse an konz.  $\text{H}_2\text{O}_2$  reduziert und darauf wie üblich mittels Bi-Salzlsg. oxydiert. Darauf wurden gemessene überschüssige Mengen etwa  $\frac{1}{10}$ -n. Ferrosulfat oder  $\text{H}_2\text{O}_2$  zugefügt u. der Überschuß daran mit der ursprünglichen Lsg., die gegen diese beiden Lsgg. eingestellt war, zurücktitriert. Wurde die mit dem Bi-Salz oxydierte Lsg. filtriert u. dann zum Filtrate Ferrosulfat oder  $\text{H}_2\text{O}_2$  gefügt, so waren die Ergebnisse etwas niedriger, als wenn die filtrierende Lsg. unmittelbar in das Reduktionsmittel gelangte. Zur Berechnung diente der theoretische Faktor, kein empirischer. (The Analyst 37. 554—57. Dez. [6/11.]\* 1912.) RÜHLE.

**V. Fortini**, *Reagens zum Nachweis von geringen Mengen Nickel*. Der Vf. hat die Rk. von TSCHUGAJEW zum Nachw. geringer Nickelmengen, die auf der Wrkg. von Dimethylglyoxim beruht, dadurch vereinfacht, daß er als Reagens eine Mischung von 0,50 g *Dimethylglyoxim*, 5 ccm 98%-ig. A. und 5 ccm konz. *Ammoniak* verwendet. Man erhält eine klare, kaum gelblich gefärbte Fl., welche in einer Flasche mit Glasstopfen lange Zeit unverändert haltbar ist. Auf den sorgfältig entfetteten Gegenstand, der auf Ni zu prüfen ist, bringt man ein Tröpfchen des Reagenses; bei Anwesenheit von Ni zeigt sich nach einigen Sekunden ein rosa Fleck, der von Spuren Nickeloxyd herrührt. Noch empfindlicher wird die Rk., wenn man den Gegenstand vorher an einer Stelle mit einer kleinen Oxydationsflamme erwärmt u. die Rk. nach dem Erkalten anstellt. Die Rk. tritt so schnell ein, daß die Färbung

sichtbar wird, bevor das Ammoniak durch etwa vorhandenes Cu blau gefärbt wird. Die untersuchten Flächen werden durch die Rk. nicht beschädigt. (Chem.-Ztg. 36. 1461. 14/12. 1912. Lab. Chimico delle Gabelle, Genua.) JUNG.

**B. Gaze**, *Bemerkungen zur quantitativen Bestimmung des Platins durch Abscheidung als Sulfid*. Die Angaben von MURMANN (Monatshefte f. Chemie 19. 404; C. 98. II. 1035), daß bei der Best. des Zinks als Sulfid dieses sicherer und rascher zur Abscheidung gebracht wird, wenn der Zinklsg. etwas Quecksilberchloridlsg. zugefügt wird, werden vollauf bestätigt. Auch die Abscheidung des Platins als Platinsulfid, sowohl die qualitative als die quantitative, gelingt durch Zusatz von Quecksilberchlorid in wesentlich kürzerer Zeit. Zur qualitativen Umsetzung der organischen Platindoppelsalze wird die Lsg. derselben nach Zusatz einiger Tropfen  $\text{HgCl}_2$ -Lsg. auf  $80-90^\circ$  erwärmt,  $\text{H}_2\text{S}$  bis zur Sättigung eingeleitet und wieder auf dem Wasserbad erwärmt. Für quantitative Best. empfiehlt der Vf., den Zusatz von  $\text{HgCl}_2$  nicht unter 5% und nicht über 10% zu bemessen. Kommt gleichzeitig die Best. des Chlorgehalts in Frage, so wird an Stelle von  $\text{HgCl}_2$  Quecksilberoxydnitratlsg. zugesetzt. Bei anorganischen Salzen ist Bedingung, daß das Platin in der Lsg. in ionisierbarer Form vorhanden ist. — Zur Analyse von Bariumplatincyänür,  $\text{Ba}(\text{CN}_2) + \text{Pt}(\text{CN})_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ , wird das zerriebene Salz mit konz. Schwefelsäure vorsichtig auf der Asbestpappe bis zum Grauerwerden und dann unter Zusatz von Königswasser so lange erwärmt, bis die Graufärbung wieder verschwunden ist und Bariumsulfat sich rein weiß abgeschieden hat, dann wird nach dem Verdampfen des überschüssigen Königswassers auf dem Wasserbade das Ganze mit W. verd., aufgeköcht und zum vollständigen Erkalten beiseite gestellt. Aus dem Filtrat wird nach dem Eindampfen und Zusatz von  $\text{HgCl}_2$  das Platin als Sulfid zur Abscheidung gebracht. Eine weitere Platinbest. führte der Vf. in der Weise aus, daß er das Bariumplatincyänür im Tiegel erst schwach, dann stark, schließlich im Gebläse glühte, den Rückstand mit Salpetersäure befeuchtete, rauchende Salpetersäure hinzusetzte, auf dem Wasserbade erwärmte u. zur Trockne eindampfte. Aus dem Rückstand zog Vf. das Platin mit Königswasser aus, verjagte den Überschuß durch Eindampfen und fällte das Platin wie oben angegeben. (Apoth.-Ztg. 27. 959—60. 7/12. 1912. Marburg.) BLOCH.

**A. Massink**, *Analyse eines Salpetersäure-Harnstoff-Wassergemisches*. Der  $\text{HNO}_3$ -Gehalt eines solchen Gemisches läßt sich durch Titration mit  $\frac{1}{10}$ -n. KOH und Methylorange bestimmen. Zwecks Best. des Harnstoffgehaltes des Gemisches neutralisiert man einen aliquoten Teil desselben mit  $\frac{1}{10}$ -n. KOH und dampft auf dem Wasserbade unter Zusatz von 96%ig. A. ein; den Rückstand wägt man, zieht von dem Gewicht das aus der zugesetzten KOH-Menge berechnete  $\text{KNO}_3$ -Gewicht ab und erfährt so, wie viel Harnstoff im Verdampfungsrückstand enthalten ist. (Chemisch Weekblad 9. 1000—2. 21/12. 1912. Leiden. Anorg.-chem. Univ.-Lab.) HENLE.

**M. Berrár**, *Beiträge zur Chemie und quantitativen Bestimmung des Leimes*. Die Unters. befaßt sich mit dem Studium der Eigenschaften des Leimes, speziell der gereinigten Gelatine, unter besonderer Berücksichtigung der Methoden der quantitativen Fällung und der quantitativen Best. neben Eiweißkörpern. Die Ergebnisse lassen sich im Anschluß an die vom Vf. gegebene Zusammenfassung in folgenden Sätzen formulieren. Von gereinigter Gelatine sind in W. bei  $21^\circ$  0,62%, bei  $18^\circ$  0,60% und bei  $17^\circ$  0,56% löslich; die Menge des in k. W. l. Leimes ist also annähernd gleich der kleinsten Leimmenge, die zur Geleebildung nötig ist. Wenn eine kaltgesättigte Lsg. mit Leimstücken in Berührung bleibt, scheidet sich bei Erniedrigung der Temp. ein Teil des Leimes aus, es bildet sich also kein

Gelee. — Leim wird durch A. nicht quantitativ gefällt. Durch *Metaphosphorsäure* werden weder Leim noch Eiweiß vollkommen ausgefällt; in einem Überschuß dieser S. löst sich der Eiweiß-Nd. teilweise, der Leim vollständig. — In den durch *Pikrinsäure* gebildeten Ndd. und ebenso in Pikrinsäure selbst ergibt die Best. des N nach dem direkten KJELDAHL'schen Verf. zu niedrige Werte, die nur  $\frac{2}{3}$  des richtigen N-Gehalts entsprechen. Nach vorheriger Reduktion der  $\text{NO}_2$ -Gruppen durch Eisenspäne und Essigsäure gelangt man dagegen zu richtigen Werten. Die Pikrinsäurefällung des Leims ist bei Zimmertemp., selbst unter den günstigsten Konzentrationsverhältnissen, nicht quantitativ. Bei einer Temp. von  $8^\circ$  aber wird der Leim schon durch das gleiche Volumen einer gesättigten Lsg. von Pikrinsäure quantitativ gefällt. Durch kombinierte quantitative Fällung mittels Pikrinsäure u. Quecksilberjodidjodkali konnte erwiesen werden, daß der Leim, ähnlich wie das Eiweiß, sich mit der S. in einem konstanten Verhältnis vereinigt. In guter Übereinstimmung mit GUTTENBERG (Münch. med. Wchschr. 1896. 147), der das Säurebindungsvermögen mit Hilfe des GÜNZBURG'schen Reagens bestimmte, findet Vf., daß jedes g Leim sich mit 11,3 cem  $\frac{1}{10}$ -n. S. verbindet, daß also jedes Mol S. mit einer Leimmenge äquivalent ist, die 10 N-Atome enthält. Die gebundene Säuremenge ist vom Säureüberschuß unabhängig. Das Molekulargewicht des Leims läßt sich zu 823 berechnen. — Die Beobachtung, daß der mit Pikrinsäure erhaltene Nd. in einer NaCl-haltigen 2%igen Harnstofflsg. löslich ist, läßt die Fällung mit Pikrinsäure allein im Harn als nicht anwendbar erscheinen.

Eine verd. alkoh. Pikrinsäurelsg. von bestimmter Konzentration (1 Teil gesättigte wss. Pikrinsäurelsg. + 4 Teile A.) fällt Eiweißstoffe, Albumosen, Peptone, Mucin u. Kasein, dagegen keinen Leim; in der so gewonnenen alkoh. Pikrinsäureleimlsg. ist der Leim durch überschüssige wss. Pikrinsäure in der Kälte fällbar. Mit diesem Verf. gelang es, aus Gemischen von Milch und Eiereiweiß mit Leim Ndd. zu gewinnen, deren N-Gehalt mit dem des angewandten Leims bis auf 1% übereinstimmte. Das Verf. ist auch zum qualitativen Nachweis des Leims neben Eiweißkörpern gut geeignet. Durch alkoh. Pikrinsäure werden letztere ausgefällt und im Filtrat kann der Leim noch in einer Verdünnung von 1:100000 durch die auf Zusatz gesättigter Pikrinsäurelsg. entstehende weißgelbe Trübung, besonders bei Anstellung der Rk. als „Ringprobe“, gut erkannt werden. Der so entstandene Nd. ist weiterhin dadurch charakterisiert, daß er sich bei Erwärmen auf  $40^\circ$ , sowie auf Zusatz von überschüssigem A. wieder auflöst. Die Rk. ist auch im Harn anwendbar, mit der Maßgabe, daß man hier eines größeren Überschusses an Pikrinsäure zur Herbeiführung der Trübung bedarf. (Biochem. Ztschr. 47. 189 bis 214. 12/12. [24/10.] 1912. Budapest. Physiolog. Inst. der tierärztl. Hochschule.)  
RIESSER.

**K. Miyake**, *Eine Verbesserung der Methode zur Bestimmung von Galaktan*. Die übliche und vom Verbands der amtlichen Agrikulturchemiker der U. S. A. vorläufig benutzte Methode zur Best. von Galaktan mit Hilfe der Schleimsäure gibt recht unzuverlässige Resultate. Bessere Resultate erhält man mit folgender Abänderung, die auch einfacher in der Ausführung ist: Die zu untersuchende Substanz wird mit Ä. extrahiert und der Rückstand mit 60 cem  $\text{HNO}_3$  (D. 1,15) wie üblich auf dem Wasserbade auf  $\frac{1}{3}$  des Volumens eingedampft. Nach dem Eindampfen wird sofort heiß filtriert und mit h. W. gewaschen. Das Filtrat wird wieder auf  $\frac{1}{3}$  des Volumens der ursprünglichen Lsg. eingedampft, 24 Stdn. stehen gelassen, mit 10 cem W. versetzt und wieder 24 Stdn. oder länger stehen gelassen. Die auskristallisierte Schleimsäure wird abfiltriert, mit k. W., mit A. und mit Ä. gewaschen u. bei  $100^\circ$  getrocknet. Eine Reinigung der Schleimsäure mit einer Lsg. von Ammoniumcarbonat ist bei diesem Vorgehen unnötig. Die Menge der zur Analyse benutzten Substanz richtet sich nach ihrem Galaktangehalt. Bei einem

Galaktangehalt unter 16% der Trockenmasse benutzt man ca. 3 g, bei einem höheren Galaktangehalt entsprechend weniger. Bei einem geringfügigen Galaktangehalt muß das Filtrat auf  $\frac{1}{5}$  des ursprünglichen Volumens eingedampft werden u., wenn nötig, mehrere Tage stehen bleiben. Die relative Ausbeute an Schleimsäure bezogen auf den ursprünglichen Galaktangehalt ist um so geringer, je niedriger letzterer ist. Man müßte daher zur Berechnung des Galaktans verschiedene Faktoren, je nach der gefundenen Schleimsäuremenge benutzen. Aus Zweckmäßigkeitsgründen benutzt Vf. nur den üblichen Faktor 1,33. (Journ. of the College of Agricult. Tohoku Univ. 4. 337—45. 1912. Sapporo. Japan. Sep. v. Vf.) KEMPE.

**A. van Raalte**, *Bestimmung von Salicylsäure und Benzoesäure in Fruchtsäften, Marmeladen und Limonaden.* Man extrahiert 50 ccm Fruchtsaft oder 25 g der mit Hilfe von etwas W. in Lsg. gebrachten Marmelade 5 Stdn. lang mit Dichloräthylen, versetzt den Extrakt mit etwas W. und titriert mit  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH und Phenolphthalein. Nach dem Titrieren bringt man die Fl. in einen Scheidetrichter, entfernt das Dichloräthylen und untersucht einen Teil der Fl. auf Benzoesäure, einen andern Teil auf Salicylsäure. (Chemisch Weekblad 9. 1004—5. 21/12. 1912. Dordrecht.) HENLE.

**Robert Cohn**, *Über die Untersuchung von Himbeersaft.* Bezugnehmend auf die Arbeit BOHLMANN'S (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 24. 516; C. 1912. II. 1882) bespricht Vf. die Schwierigkeit des Nachweises einer Wässerung von Himbeersaft auf Grund der SPAETH'Schen Grenzzahlen, sowie nach seinem Verf. des Nachweises der  $\text{HNO}_3$  (Ztschr. f. öffentl. Ch. 17. 361; C. 1911. II. 1613). Eine Entscheidung der Frage, ob ein Himbeersaft gewässert ist oder nicht, ist in vielen Fällen überhaupt nicht ohne weiteres zu fällen. (Pharmaz. Ztg. 57. 1017—18. 18/12. 1912. Berlin W. 15. Chem. Lab.) RÜHLE.

**A. Geiger**, *Zur Untersuchung von Käsen.* Ergebnisse vergleichender Bestst. der Trockensubstanz in Käse (114 Proben) nach dem gewichtsanalytischen Verf. (Trocknen bei 103°) und dem Verf. von MAI und RHEINBERGER (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 24. 125; C. 1912. II. 962). Danach gab letzteres in Übereinstimmung mit MAI (l. c.) meist niedrigere Werte; der größte Unterschied betrug 2,20%, zumeist bewegte er sich innerhalb 1%. Die Vorteile des letzteren Verf. gegenüber dem ersteren (Schnelligkeit, Vereinfachung, Verbilligung) werden besprochen und empfohlen, die Einteilung der Meßröhre so zu gestalten, daß noch  $\frac{1}{100}$  ccm abgelesen werden können. Ein Überdestillieren von 75 ccm hat stets genügt; die Übereinstimmung von Doppelbestst. nach dem Verf. von MAI und RHEINBERGER war durchweg gut. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 41. 737—41. 15/12. 1912. Memmingen (Allgäu). Milchw. Unters.-Anst.) RÜHLE.

**W. D. Kooper**, *Neues Käsefettbestimmungsverfahren nach der Säuremethode ohne Anwendung von Amylalkohol.* Das Verf. ist sehr einfach u. genau. Letzteres, weil infolge Wegfallens des Amylalkohols B. von in das Fett übergehenden Stoffen ausgeschlossen wird, und weil  $\text{H}_2\text{SO}_4$  von geringer Konzentration verwendet und hohe Temp. vermieden wird. Als Butyrometer dienen die von WENDLER bei dem Neusalverf. zur Fettbest. in Käse verwendeten neuen Butyrometer (vgl. nachf. Ref.). Zum Abwägen der Käsemasse dienen kleine, etwa  $2\frac{1}{2}$  g fassende Glasschiffchen. Ein solches, mit  $2\frac{1}{2}$  g Käse beschicktes Schiffchen wird in das Butyrometer eingeführt, letzteres verschlossen u. durch die entgegengesetzte Öffnung 6,5 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (D. 1,54) eingeführt. Durch Erwärmen in einem fast sd. Wasserbade u. Schütteln erfolgt Lsg. der Eiweißstoffe, nun werden 6,5 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (diesmal D. 1,82) zugefügt

und zentrifugiert. Die saure Lsg. soll eine hellbräunlichviolette, leicht bewegliche Fl. sein. Bei Vergleichsbest. zwischen diesem u. dem Verf. von SCHMID-BONDZYNSKI, abgeändert von RATZLAFF, betragen die größten Unterschiede nur 0,40%. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 41. 753—57. 15/12. 1912.) RÜHLE.

Hammerschmidt, *Neue acidbutyrometrische Methode zur Bestimmung des Fettes in Käsen und Molkereiprodukten*. Vf. weist zunächst darauf hin, daß bei dem bisherigen GERBERSchen Verf. Amylalkohol als solcher und eine Verb., die sich durch die Einw. der Schwefelsäure auf den Amylalkohol bildet, in das Fett übergehen und somit die Ergebnisse erhöhen. Bei dem Verf. von BURSTERT (vgl. Vf., Milchwirtschaftl. Zentralblatt 5. 253 u. 291; C. 1909. II. 151 u. 658) geht Essigsäure in das Fett. Vf. verfährt deshalb wie folgt: Das neue Käsebutyrometer (vgl. Abbildung im Original) ist zweiseitig offen und mit einer Skala bis 35%, in  $\frac{1}{3}$ % geteilt, versehen. In die untere weite Öffnung werden  $2\frac{1}{2}$  g Käse mittels eines Wägelöffels, der im Gummistopfen befestigt ist, eingeschoben und die Öffnung mit dem Stopfen verschlossen. Dann führt man durch die obere enge Öffnung 9 ccm einer Löseflüssigkeit und 1 ccm Amylalkohol ein, schließt ab und bewirkt durch Schütteln und Erwärmen auf 40° Lsg. Dann kühlt man bis fast auf den E. des Fettes ab, fügt von oben 10 ccm  $H_2SO_4$  zu, schüttelt kräftig bis zur Lsg. und zentrifugiert. Bei Vergleichsbest. zwischen diesem u. dem Verf. von BONDZYNSKI-RATZLAFF ergab sich sehr gute Übereinstimmung (vgl. vorst. Ref.). (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 41. 757—63. 15/12. 1912. Lab. d. Firma PAUL FUNKE & Co., G. m. b. H.) RÜHLE.

O. Wendler, *Käsefettbestimmungsverfahren nach der Neusalmethode*. (Vgl. vorst. Ref.) Das neue Butyrometer gestattet eine schärfere Ablesung, als bei den bisherigen, gleichen Zwecken dienenden Butyrometern möglich ist; der Bauch dieses Butyrometers besitzt eine weite, zur Einführung eines gläsernen Wägeschiffchens dienende Öffnung; er läuft auf der anderen Seite in ein Prismenrohr mit Marken und Teilstrichen aus, die noch eine Schätzung von 0,1% ermöglichen dürften, das sich am Ende kugelartig erweitert und in einen kurzen, abdichtbaren Robrstutzen ausläuft. Abgewogen werden stets 2,5 g Substanz. Nach der Einführung des mit Substanz beschickten Schiffchens in das Butyrometer wird mit Gummistopfen verschlossen; durch die andere Öffnung werden dann 12 ccm des Eiweißlösemittels eingeführt und durch Erwärmen im fast sd. Wasserbade und Schütteln Lsg. herbeigeführt. Ist die Fl. völlig durchsichtig geworden, fügt man 1 ccm des Neusalalkohols zu, mischt, zentrifugiert und liest bei 70° und geöffneter oberer Öffnung ab. Als Eiweißlösemittel dient eine Lsg. von *salicylsauren* und *unterschwefelstigsäuren Salzen*, als fettklärendes Mittel ein besonders zubereiteter *Butylalkohol* (Neusalalkohol). Die Salze werden von Dr. N. GERBERS Co. m. b. H. in Leipzig in Packungen zu 25 und 50 Proben geliefert und sind in 200, bzw. 400 ccm klaren Brunnenwassers zu lösen; auch der Alkohol wird in der Probenzahl entsprechender Menge fertig mitgeliefert (vgl. auch nachfolg. Ref.). (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 41. 763—65. 15/12. 1912. Leipzig. Lab. d. Dr. N. GERBERS Co. m. b. H.) RÜHLE.

Jaenicke, *Über Harnsäurebestimmungen im Blut*. Bei Blutunters. ist es von größter Bedeutung, daß das Blut noch nicht geronnen ist. Nach Vf. läßt sich dies leicht bewerkstelligen durch Zugeben einer Messerspitze voll Fluornatrium in das Auffanggefäß. Zur qualitativen Best. der Harnsäure eignet sich am besten die Dialysiermethode von GUDZENT u. APOLANT, welche wie folgt ausgeführt wird: Nachdem der Patient 2—3 Tage purinfrei ernährt wurde, wird die

Blutprobe entnommen. 20 ccm gibt man in eine dichte Fischblase (bei weniger füllt man mit frischem Rinderblut auf) und hängt letztere so in einen mit 40 ccm W. beschickten und mit Ablaufvorrichtung versehenen Dialysierzylinder, daß das Niveau des Blutes das des W. um einige mm überragt. Der Zylinder wird mit einem Kork verschlossen. Man dialysiert 2 Stdn. bei Zimmertemp., läßt das Dialysat in eine Abdampfschale fließen und versetzt mit 6-8 ccm verd. HCl. Das Blut wird in gleicher Weise noch zweimal mit je 40 ccm W. dialysiert. Die vereinigten Dialysate werden auf dem Wasserbade verdampft, der Rückstand mit wenig 3%ig. HNO<sub>3</sub> abgedampft. Erhält man einen gelbroten Rückstand, dessen Farbe durch Zusatz von NH<sub>3</sub> in Purpurrot oder durch NaOH in Violett umschlägt, so ist der Nachweis von Harnsäure erbracht. Der quantitative Nachweis wird nach AUFRECHT oder KOWARSKY geführt. (Pharmaz. Ztg. 57. 958-59. 27/11. 1912. Aachen.) GRIMME.

Umberto Pazienti, *Über die Anwendung von Meyers Reagens*. Die Rk. von MEYER beruht auf der Oxydation von Phenolphthalin zu Phenolphthalein u. dient hauptsächlich zum Nachweis von Katalasen. Vf. bringt eine ausführliche Literaturzusammenstellung über die Verwertung der Rk. Ihre Empfindlichkeit zum Nachweis von Blut ist 1:1000000. Der Blutnachweis im Harn gelingt am besten, wenn man 3 ccm des zu untersuchenden Harnes mit 3 ccm einer 2%ig. alkob. Essigsäure versetzt und darauf 1 ccm Reagens und 3 Tropfen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zugibt. (Boll. Chim. Farm. 51. 661-66. Oktober [Juli] 1912. Padua. Chem.-pharm. u. toxikol. Inst.) GRIMME.

A. Chaston Chapman, *Die Prüfung chinesischen und japanischen Holzöles*. Chinesisches Holzöl. Es wird gewonnen aus den Samen von *Aleurites cordata*, einem in China und anderen Teilen des Ostens in großer Verbreitung einheimischen Baume. Öle von anderen Arten, z. B. von *Aleurites Fordii*, werden in Handelsölen auch öfter zum Teil enthalten sein. Bei 17 Proben Öl wurden gefunden im Mittel für Jodzahl (nach WIJS, etwa 0,1 g Öl gel. in 20 ccm CCl<sub>4</sub> und mit 30 ccm der Jodlsg. 3 Stdn. im Dunkeln stehen lassen) 170,6; D.<sup>15</sup><sub>15</sub> 0,9425; VZ. 194,2; Brechungsexponent bei 20° 1,5179; Viscosität bei 15,5° im REDWOODSchen App. 1850 Sekunden. Reines Öl wird beim Erhitzen auf 280 bis 285° während 9 Minuten oder auf 250° während 1 Stde. hart und läßt sich schneiden; bei einer Verfälschung mit 5% eines fremden Öles bleibt das erhitze Öl weich und bei mehr als 12% vollständig fl. Weitere Prüfungsverff. sind die Trockenprobe, die Jodprobe nach MC ILBINEY (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 496, C. 1912. II. 1947), die Best. der optischen Aktivität und des Verhaltens beim Behandeln mit Brom. — Japanisches Holzöl. Zum größten Teile aus den Nüssen von *Paulownia imperialis* gewonnen; fast die ganze Menge des erzeugten Öles wird im Lande selbst verbraucht. Bei 3 Proben wurden gefunden für: Jodzahl 149,0-158,0; D.<sup>15</sup><sub>15</sub> 0,9349-0,9400; VZ. 193,4-196,3; Brechungsexponent bei 20° 1,5034-1,5083; Viscosität bei 15,5° 1230 und 1620 Sekunden. (The Analyst 37. 543-53. Dezember [6/11.\*] 1912.) RÜHLE.

Arnold Politzer, *Die quantitative Bestimmung des Fuselöls*. Der Vf. hat, um die Fuselölbst. im Branntwein nach der RÖSEschen Methode zu vereinfachen, eine Tabelle ausgearbeitet, mit deren Hilfe man den zu untersuchenden Branntwein durch zwei Wägungen genau auf die D. 0,965575 bringt, die Tabelle ist für die Gradstärken 75-99,99 Vol.-% zusammengestellt. Man bestimmt mittels Pyknometers die D. des Branntweins und nach der Alkoholtafel von HEHNER den entsprechenden Gehalt in Volumprozenten. Aus der Tabelle des Vfs. liest man darauf ab, wieviel W. zu 50 g des zu untersuchenden Branntweins zuzusetzen ist. Man

wägt 50 g genau ab, ebenso die Menge W., und mischt beide. Das Gemisch muß bei richtigem Arbeiten die D. 0,965575 haben. (Chem.-Ztg. 36. 1438. 10/12. 1912. Smiritz a. E.)

JUNG.

**P. J. Kruyse**, *Gewichtsanalytische Bestimmung von Chinin als Nitroprussid-salz*. Man füllt die neutrale salzsaure Lsg. der Alkaloide aus 5 g Chinapulver mit W. auf 50 ccm auf, erwärmt auf ca. 90°, versetzt mit 0,5 g  $\text{NH}_4$ -Oxalat, läßt 1 bis 2 Stdn. stehen, filtriert die ausgeschiedenen Krystalle ab, wäscht mit etwas W. nach, löst die Krystalle auf dem Filter in 5 ccm 2%ig. HCl, neutralisiert die Lsg. derart, daß die B. eines Nd. eben noch vermieden wird, fügt einige Tropfen konz.  $\text{CaCl}_2$ -Lsg. hinzu, filtriert vom Ca-Oxalat ab, neutralisiert das Filtrat genau mit  $\frac{1}{2}$ n.  $\text{NH}_3$ , füllt auf 70 ccm auf, erhitzt zum Sieden, fügt 0,5 g Nitroprussidnatrium hinzu und läßt erkalten. Man filtriert die ausgeschiedenen Krystalle ab, wäscht mit etwas W. nach, trocknet bei 100° und wägt. Multipliziert man das Gewicht der Krystalle mit 1,03 und addiert zu der resultierenden Zahl 0,05 (Korrektion), so erfährt man, wieviel g Chininsulfat in 5 g Chinapulver enthalten war. (Pharmaceutisch Weekblad 49. 1117—21. 7/12. 1135—36. 14/12. 1912. Amsterdam.) HENLE.

**W. Harrison Martindale**, *Digitalisprüfung. Ein Vergleich der physiologischen und chemischen Methoden mit einer einfachen, annähernd genauen chemischen Wertungsmethode*. Nach einer Besprechung der bekannteren physiologischen und chemischen Wertungsmethoden beschreibt Vf. seine neue Methode: 10 ccm der Tinktur werden mit 10 ccm verd., mit 3 ccm 10%ig. Bleiacetat u. etwas Kieselgur gefällt und nach  $\frac{1}{4}$  Stde. filtriert. Das Filtrat wird durch Zugabe von 2 ccm 10%ig. Natriumphosphatlg. annähernd entbleit und filtriert. Das Filtrat wird mit 0,2 g  $\text{CaCO}_3$  auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand mit 2 g Sand verrieben u. fünfmal mit je 10 ccm Chlf. extrahiert. Der Rückstand der Chlf.-Lsg. wird mit 10 und 5 ccm W. auf dem Wasserbade ausgezogen, der Rückstand dieser Lsg. wiederum mit Chlf. behandelt und nach dem Abdampfen der Lsg. der Rückstand in 4 ccm Eg. gel. 0,1 ccm der essigsäuren Lsg. werden mit 1 ccm Ammoniumsulfatmolybdatreagens in einem  $5 \times 1$  cm-Colorimeterglase gemischt u. die Färbung nach 5 Min. mit einer vom Vf. hergestellten Farbskala verglichen. Die erhaltenen Werte drücken „aktives, wasserlösliches Glucosid“ aus. Weitere 0,1 ccm werden nach dem Verdünnen mit 0,5 ccm Eg. mit 1 ccm des Reagens überschichtet. Ein blauer Ring zeigt Digitoxin an. (Pharmaceutical Journ. [4] 35. 745—48. 14/12. 778—80. 21/12. 1912.)

GRIMME.

**H. R. Zeuthen**, *Die Wasserbestimmung im Degras*. Hartnäckiges Stoßen und Spritzen bei der Wasserbest. war durch festgebrannte Gewebeteilchen verursacht worden und konnte durch Umrühren während des Erhitzens, während die Flamme nicht bewegt wurde, vermieden werden. (Collegium 1912. 689. 7/12. [30/10.] 1912.)

RÜHLE.

**Raoul Massy**, *Der Thermoterpentometer von M. Tortelli und der Nachweis von Petroleum im Terpentinöl von Pinus Pinaster*. Das von TORTELLI zur Prüfung der Terpentinöle vorgeschlagene Verf. beruht auf der Best. der Temperatursteigerung beim Zusatz von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu dem fraglichen Terpentinöl. In einen DEWARschen Kolben von ca. 70 ccm Rauminhalt gibt man 10 ccm des betreffenden Terpentinöles, stellt dessen Temp.  $t$  fest, setzt 10 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , D. 1,722, zu, rührt mit dem Thermometer um und ermittelt die hierbei sich entwickelnde Höchsttemp.  $T$ . Die Differenz  $T - t$  gibt den Thermoterpentingrad des Öles an; derselbe soll nach TORTELLI bei guten Terpentinölen zwischen 100 und 105° liegen. Vf. hat diese Methode nachgeprüft und festgestellt, daß sie nur dann brauchbar ist, wenn man

das fragliche Terpentinöl zuerst rektifiziert und die Probe an  $\frac{1}{8}$  des Destillats anstellt. Die Thermoterpentingrade von 15 Proben guten Terpentinöles von Pinus Pinaster lagen zwischen 96,2 und 100,6°. Ein Zusatz von 10% Lampenöl drückte diesen Wert auf 91,3°, ein solcher von 10% rektifiziertem Mineralöl auf 84,6°, ein solcher von 10% Lg. auf 82,2°, ein solcher von 10% white-spirit auf 88,3° herab. Ein Zusatz von  $\text{CCl}_4$  und Bzl. erniedrigt den Thermoterpentingrad ebenfalls, während zugesetztes Kolophonium u. schweres Mineralöl im Rückstand verbleiben. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 6. 484—91. 1/12. 1912.) DÜSTERBEHN.

**Stephanie Rosenblat-Lichtenstein**, *Über die Differenzierung von Algen mit Hilfe spezifischer Agglutinine*. I. Mitteilung. Vier auf Traubenzucker-Peptonagar gezüchtete Algenkulturen wurden Kaninchen intravenös injiziert; das von den wiederholt in dieser Weise behandelten Kaninchen stammende Immuneserum ließ man alsdann auf die verschiedenen Kulturen einwirken u. beobachtete, ob Agglutination erfolgte. Die Resultate sprechen für die Möglichkeit einer Differenzierung verschiedener Algenstämme mit Hilfe der Agglutinationsreaktion. (Arch. f. Anat. u. Phys. [WALDEYER-ENGELMANN]. Physiol. Abt. 1912. 415—20. Berlin. Physiol. Inst. d. Univ.) HENLE.

## Technische Chemie.

**Frédéric Reverdin**, *Die chemische Industrie in der Schweiz*. Bericht über den Stand im Jahre 1911. (Chem. Ind. 35. 839—43. 15/12. 1912.) BLOCH.

**E. E. Basch**, „Luminator“ gegen Kesselstein. Der Vf. teilt eine Reihe von Gutachten über das *Luminator*verf. mit und bespricht die seither über das Verf. erschienene Literatur. (Chem.-Ztg. 36. 1435. 10/12. und 1461—62. 14/12. 1912.) JUNG.

**Josef Roubínek**, *Über die Reinigung von Abfallwässern mit Humin, Ton und Kalk*. (Vgl. CZERNÝ, Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 35. 577; C. 1911. II. 1277.) Zu den Verss. zur Prüfung dieses Verf. im großen diene Abwasser, das ein Gemisch war von Abwässern aus einer Rohzuckerfabrik und Raffinerie, einer Brauerei und Mälzerei und zum Teil noch Fäkalien aus der städtischen Kanalanlage aufgenommen hatte. Die Reinigung mit Humin und Kalk war befriedigend; das W. lief klar und geruchlos ab. Bei Laboratoriumsverss. wurde versucht, einen Teil des Humins durch Ton bestimmter Eigenschaften zu ersetzen, und es zeigte sich hierbei, daß es mit einem Gemische von 90% Ton und 10% Humin gelang, eine gute Reinigung zu erzielen. Das Humin dient hauptsächlich zum Entfernen kolloidaler Eiweißstoffe, während die sedimentierende Wrkg. von dem Tone gleich gut erzielt wird. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 37. 128—31. Dezember 1912. Dobrovic. Zuckerfabrik.) RÜHLE.

**Wagner**, *Allgemeines über die Versalzung der Flußläufe durch Abwässer aus Kalifabriken und Kalischächten*. (Vortrag auf der 17. ordentl. Hauptversammlung des Verbandes selbständiger öffentl. Chemiker Deutschlands, e. V., am 27., 28. und 29/9. 1912 in Düsseldorf.) Zusammenfassende Besprechung der einschlägigen Verhältnisse, von Vorschlägen über die bei der Ableitung der Kaliabwässer in den betreffenden Flüssen zuzulassende Härte und Chlormenge und der Ausübung der Kontrolle mittels des PLEISSNERSchen (vgl. LANGE, Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1912. 979; C. 1912. II. 1159) automatisch registrierenden App. (vgl. nachfolg. Ref.) (Ztschr. f. öffentl. Ch. 18. 441—52. 15/12. 1912. Sondershausen.) RÜHLE.

**Otto Wendel**, *Korreferat zu dem Vortrage des Hofrat Dr. Wagner, Sondershausen*. Vf. zeigt im Anschlusse an die allgemeinen Ausführungen WAGNERS (vgl. vorst. Ref.) und unter Hinweis auf seine eigenen Veröffentlichungen (Ztschr. f. öffentl. Ch. 18. 122; C. 1912. I. 2082), wie bei der Elbe die diesbezüglichen Verhältnisse tatsächlich liegen. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 18. 452—58. 15/12. 1912. Magdeburg.) RÜHLE.

**Alexandre Bayer und Léonce Fabre**, *Die aufwärts gerichtete Versprühung von Flüssigkeiten zwecks Reinigung und zur Carburierung von Gas*. Beschreibung der gebräuchlichsten App. an der Hand von 3 Bildern. Zwecks Einzelheiten wird auf das Original verwiesen. (Revue générale de Chimie pure et appl. 15. 401—8. 1/12. 1912.) GRIMME.

**R. Jaffé**, *Untersuchungen über die Möglichkeit eines neuen Aufbereitungsprinzips*. (Vorläufige Mitteilung.) Vf. fand, daß bei demselben Mineral und der gleichen Schaumschicht die Zeit der Durchdringung von Schaum mit abnehmender Korngröße wächst, daß benetztes Korn schneller wie das gleiche unbenetzte, ebenso glattes, scharfkantiges oder rundes schneller wie raubes, flaches wandert, daß spez. schwere Mineralien schneller als leichte den Schaum durchdringen; auch die chemische Zus. ist von Bedeutung durch ihren Einfluß auf die Benetzbarkeit. Die Verwendung von Schäumen gestattet auf diese Weise *technische Trennungen von Mineralgemengen*, die bisher der Aufbereitungstechnik Schwierigkeiten bereiteten oder teure Apparaturen erforderten. (Metall u. Erz, Neue Folge der „Metallurgie“ 10. 76—77. 8/11. 1912. Breslau. Inst. f. Metallhüttenwesen der Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

**A. Lißner**, *Beiträge zur Kenntnis der Temperkohlebildung im Kupolofentemperguß*. Der Zerfall des Eisencarbids beim Erhitzen unterhalb 1130° ist nach technisch-thermischen Verss. mit einer Wärmeentw. verbunden. Bei einem Temperguß mit 0,25% S und ca. 3,3% C setzt die B. von Temperkohle im günstigsten Fall erst bei 760° ein. Die den Carbidgefall hemmende Wrkg. von 0,05% S wird durch etwa 0,28% Si aufgehoben. (Ferrum, Neue Folge der „Metallurgie“ 10. 44 bis 54. 8/11. 1912. Brünn. Lab. der Stahlhütte und Gießereien IG. STOREK.) GROSCHUFF.

**A. Dufay**, *Galvanische Verkupferung von Gips*. Der Gipsgegenstand wird in einem gut ventilierten Ofen auf 50° erhitzt, dann in ein Paraffinbad von 50—60° gebracht, und wenn sich kein Gas mehr entwickelt, herausgenommen u. abgekühlt. Dann wird die Oberfläche mit einer dünnen Schicht von photographischem Kolloidum, das frei von Silbersalzen und mit 9 Vol. einer Alkohol-Äthermischung verd. sein muß, überzogen. Nach dem Trocknen überstreicht man den Gegenstand mit Graphit, befestigt die Zuleitungen, überstreicht zum zweiten Male mit Graphit u. taucht das Ganze in eine 10%-ig. Lsg. von *Aluminiumsulfat* oder Alaun. Nun verbindet man den Gipsguß mit dem negativen Pol einer Elektrizitätsquelle von 3 Volt, 1 Amp. pro qdm und taucht ihn in ein Bad von *Kupfersulfat* mit 5—8% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Der Stromkreis wird durch eine Kupferanode geschlossen. Es scheidet sich sehr rasch eine dünne Schicht ab. Dabei finden zwei Rkk. statt. Erstens werden die Aluminiumsalze zu Metall reduziert, und zweitens legiert sich das Aluminium mit dem Kupfer. Die Rk. kann zur *elektrolytischen Best. von Aluminium* verwendet werden, denn wenn man auf die Platinanode reines Kupfer von bekanntem Gewicht bringt und das Bad aus Aluminiumsulfat, dem etwas Salpetersäure hinzugefügt ist, herstellt, kann Aluminium aus der Differenz bestimmt werden,

da die Gewichtszunahme der Kathode sich aus dem Gew. des Aluminiums u. dem bekannten Gew. des Kupfers zusammensetzt. (Chem. News 106. 225 8/11. 1912.)

JUNG.

H. Pellet, *Über den in der frischen Rübe enthaltenen reduzierenden Zucker und seinen Einfluß auf die direkte Bestimmung des Zuckers in der Rübe. Woher kommt die reduzierende Substanz, die gewisse Zuckerfabrikprodukte einschließen können?* Die wichtigsten Ergebnisse der Erörterungen u. mitgeteilten Erfahrungen des Vfs., ob die Zuckerrübe tatsächlich reduzierenden Zucker enthält, sind: Die Zuckerrübe enthält in frischem Zustande immer eine bestimmbare Menge reduzierenden Zuckers; diese wurde in einigen Fällen zu 0,05—0,27 in 100 cem Saft gefunden. Zur Best. des reduzierenden Zuckers darf die Lsg. nur mit neutralem Bleiacetat geklärt werden, da basisches Bleiacetat und HERLESSches Reagens einen Teil des reduzierenden Zuckers fällen können. Durch die oben angegebenen Mengen wird die direkte Best. des Rohrzuckers nicht beeinflußt, wohl aber bei Ggw. von Mengen von 0,30—0,60. Hierdurch wird beim Arbeiten bei gewöhnlicher Temp., da der reduzierende Zucker beim Klären weder gefällt noch verändert wird, eine geringe Verminderung der Rechtsdrehung bewirkt, dagegen beim Arbeiten in der Wärme eine Erhöhung, da auch hierbei der reduzierende Zucker nicht gefällt, wohl aber seine Linksdrehung in Rechtsdrehung verwandelt wird. Genaue Ergebnisse können in solchen Fällen nur durch das neue Verf. des Vfs. mittels Inversion erhalten werden. Beim Einmieten der Rüben bildet sich eine wahrnehmbare Menge reduzierenden Zuckers, der sich meist auf 0,15—0,25 in 100 cem Saft hält. Bei verletzten Rüben, die während des Einmietens einer Erhitzung ausgesetzt waren, kann diese Zunahme 0,30—0,35, bei kranken Rüben 0,40—0,50 in 100 cem Saft erreichen. Während der Diffusion bildet sich unter den gewöhnlichen Verhältnissen kein reduzierender Zucker, wohl aber kann dies im weiteren Verlaufe der Fabrikation geschehen. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 30. 239—53. November 1912)

RÜHLE.

L. Brancourt, *Einfluß der Diffusion auf die Art des Saftes und der Scheidung auf die organischen Substanzen. Bemerkungen über die Saturation und Sulfitation.* Anknüpfend an den Vortrag von NAUDET (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 29. 733; C. 1912. II. 560) bespricht Vf. die Ausführung der Scheidung und die sich dabei abspielenden Vorgänge, und gelangt zu folgenden Anforderungen: es soll die Diffusion so schnell wie möglich ausgeführt werden; auch die Scheidung soll möglichst schnell ausgeführt werden und die Saturation sich so schnell wie möglich anschließen. Das Verf. von NAUDET (l. c.) ist als ein tatsächlicher technischer Fortschritt zu betrachten. (Vgl. auch Vf. Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 29. 739; C. 1912. II. 560.) (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 30. 254—57. November 1912)

RÜHLE.

J. Marcusson und A. v. Skopnik, *Die Destillate des Wollfetts.* Die früheren Unterss. über Wollfettolein (vgl. MARCUSSON, Mitt. K. Materialprüfungs-Amt Groß-Lichterfelde West 22. 96; C. 1904. II. 962) werden durch neue Untersuchungen ergänzt und den erst in letzter Zeit ausgeführten Untersuchungen über salbenartige und feste Wollfettdestillate gegenübergestellt. Wollfettoleine. Bestandteile. Sie bestehen aus 40—60% flüssiger Fettsäuren, im übrigen aus unverseifbaren Stoffen; letztere sind frei von Cholesterin und bestehen im wesentlichen aus KW-stoffen, die zum großen Teile ungesättigt sind; ihre Jodzahl ist 51—79, D.<sub>4</sub><sup>15</sup> 0,900—0,917. Neben Olefinen sind Grenzkohlenwasserstoffe zugegen; es konnten aus einem deutschen Wollfettolein 9% festes Paraffin abgetrennt werden. Die KW-stoffe geben die LIEBERMANNsche Cholesterolrk. u. die

HAGER-SALKOWSKISche Rk.; ihr Drehungsvermögen in 4%-ig. Benzollsg. ist:  $\alpha_D = +18$  bis  $+28^\circ$ ; sie sind im luftverd. Raume unzersetzt flüchtig. Die Destillate zeigen mit steigendem Kp. erhöhtes Drehungsvermögen ohne wesentliche Änderung der Jodzahl. Die verseifbaren Bestandteile enthalten hochmolekulare, zum Teil noch wenig bekannte SS., wie *Cerotinsäure*, *Carnaubasäure*, *Lanocerin*- und *Lanopalminsäure*; zum Teil bilden sie in Bzn. l. Kaliumsalze, weshalb die Trennung vom Unverseifbaren nicht nach SPITZ und HÖNIG, sondern über die Kalksalze zu erfolgen hat, und nicht mit Bzn. sondern mit Aceton zu extrahieren ist. Bei der Wasserdampfdest. spalten sich außer den höheren Alkoholen zum Teil auch die SS. des Wollfettes; deshalb sind die in Wollfettölein und in Wollfettdestillaten enthaltenen SS. nach SPITZ und HÖNIG leicht vom Unverseifbaren zu trennen. Zum Nachweis von Mineralöl in Wollfettöleinen genügt häufig die Löslichkeitsprobe von WINTERFELD und MECKLENBURG (Mitt. K. Materialprüfungs.-Amt Groß-Lichterfelde West 28. 471; C. 1910. II. 1953); damit lassen sich auch noch 20% Harzöl nachweisen. Zur weiteren Stütze der Ergebnisse kann das Drehungsvermögen des Unverseifbaren benutzt werden.

Salbenartiges Wollfettdestillat. Es besteht zu 16–33% aus Unverseifbarem, im übrigen aus freien Fettsäuren; weiße bis hellgelbe M., E. unter  $45^\circ$ . Bei 2 französischen und 1 englischen Probe ergab das Unverseifbare:  $\alpha_D$  bei Zimmertemp.  $+12,5$ – $19,6^\circ$ , Jodzahl 60–74; die festen Fettsäuren: % 41–59,7, F. 41–47,5°, Jodzahl 9,9–15,1, Mol.-Gew. (berechnet aus VZ.) 258–267; flüssige Fettsäuren: % 18,6–25,4, Jodzahl 42,8–48, Mol.-Gew. 270–302. Nachweis von Verfälschungen mit Mineralöl, Harzöl oder Harz wäre ähnlich wie bei Wollfettölein zu erbringen. — Festes Wollfettdestillat (Wollfettstearin). F. 39 bis  $65,5^\circ$ . Unverseifbares: % 32,5–42, Jodzahl 47,3–55,9,  $\alpha_D$  bei Zimmertemp.  $+23,6$  bis  $+30,5^\circ$ ; Fettsäuren: % 58–67,5, F. 60–67°, Jodzahl 9,5 und 10,2, Mol.-Gew. (berechnet aus VZ.) 318–382. (Ztschr. f. angew. Ch. 25. 2577–80. 13/12. [5/8.] 1912. Berlin-Lichterfelde, Kgl. Materialprüfungsamt.) RÜHLE.

H. R. Procter, Über „Cockle“-Wollfett. Eine geringe Menge eines solchen Fettes ergab: D. 1,0548, Jodzahl 57,6, VZ. 53,1, Unverseifbares 4,1, Fettsäuren 60,5%, Mol.-Gew. der SS. 514,7. Solches Fett scheidet sich auf der Wolle aus, wenn die Schafe von der „Cockle“ genannten Hautkrankheit befallen werden. (Collegium 1912. 686. 7/12. [28/10.] 1912.) RÜHLE.

A. Reyckler, Beiträge zur Kenntnis der Seifen. II. Die Mutterlaugen der sauren Palmitate. III. Extraktion von Natriumpalmitat und -oleatlösungen mittels Tohuol. IV. Der Mechanismus der Entfettung. (Bull. Soc. Chim. Belgique 26. 485–95; Handelingen van het XVI. Vlaamsch Natuur- en Geneeskundig Congres. Leuven. 21–23. Sept. 1912. — C. 1912. II. 1752.) MEYER.

Rohland, Über Ton- und Talkfarben. Tone (auch Kaolin) und Talk haben die Eigenschaft, Farbstoffe zu adsorbieren (vgl. auch Farbenzeitung 18. 82; C. 1912. II. 1950). Die Deckkraft der Talkfarben scheint geringer zu sein als die der Ton- und Kaolinfarben. Die Adsorptionsfähigkeit beruht auf der B. kolloider Substanzen, der Hydroxyde des Siliciums und Magnesiums. Nur die kompliziert zusammengesetzten Farbstoffe, die Farbstoffe mit großen Molekülen, werden adsorbiert. Von den pflanzlichen Farbstoffen scheint nur der in der Abfallauge der Sulfitzellulosefabrikation enthaltene nicht von solchen Tönen adsorbiert zu werden. — Wertvoll ist die erhöhte Lichtechtheit der Ton-, Kaolin- u. Talkfarben, welche wahrscheinlich darauf beruht, daß die kolloiden Substanzen der Tone und Kalke die Farb-

stoffmoleküle umhüllen und so gegen die bleichende Wirkung der Sonnenstrahlen schützen. (Farbenzeitung 18. 522—23. 7/12. 1912. Stuttgart.) BLOCH.

**Bertelsmann und Hörmann**, *Die festen Brennstoffe im Jahre 1911*. Zusammenfassende Darst. der Arbeiten über die Chemie des Holzes, des Torfs, der Braunkohle, Steinkohle, des Koks u. der Briketts. (Chem.-Ztg. 36. 1433—34. 10/12. u. 1454—55. 12/12. 1912.) JUNG.

**M. M. Richter**, *Über die elektrische Erregbarkeit des Benzins. Ein neues Gutachten*. Anlässlich des Rummelsburger Benzinbrandes im Jahre 1910 hat Prof. DOLEZALEK, Charlottenburg, ein Gutachten abgegeben, welches besagt, daß Benzin beim Durchströmen durch Röhren elektrisch erregt wird, daß bei Erdung des Druckgefäßes höhere Potentiale auftreten, ebenfalls bei gleichzeitigem Durchpressen von Luft, und daß die Entflammung in der Weise gedacht wird, daß die negativ geladenen Benzintropfen beim Auftreffen an die Tankwand sich mit der influenzierten positiven Erdelektrizität unter Funkenbildung ausgleichen. Aus den Verss. des Vfs. geht hervor, daß die Beobachtung von DOLEZALEK richtig, aber die Deutung derselben irrtümlich ist. Sie findet aber in folgender Weise eine befriedigende Erklärung. Benzin ist kein Isolator, wohl aber ein schlechter Leiter, u. die auf seiner Oberfläche befindliche Elektrizität kann daher nur durch größere Metallflächen schnell abgeleitet werden. Daß die an die Tankwänden geschleuderten Benzintropfen die Explosionen verursachen sollen, ist durchaus unbewiesen u. steht mit den Tatsachen direkt im Widerspruch. Der Vf. betont die Harmlosigkeit der *Benzinelektrizität* und bezeichnet es als einen Grundirrtum, die Funkenbildung der Benzinelektrizität zuzuschreiben. Nicht die *negative Benzin-elektrizität*, sondern die *positive Woll- oder Metallelektrizität* ist die Ursache der *Benzinbrände*. Es ist dem Vf. in keinem Falle gelungen, mittels geerdeter Kugel oder Spitzensonden so kräftige Öffnungs- oder Schließungsfunken zu erzeugen, daß die Entzündung des Benzins zustande kam. Benzin ist nicht fähig, Volumladung anzunehmen, u. ist demnach auch nicht zu den Isolatoren zu zählen. Auch andere elektrisch erregbare Fl., wie Äther, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Petroleum, Tetrachlorkohlenstoff, besitzen diese Eigenschaft nicht. Flüssige Isolatoren sind also zurzeit noch nicht bekannt.

Daß die elektrisch erregbaren Fl. beim Erden der Metalltrichter oder anderer Metallteile eine unwesentliche höhere Spannung annehmen, ist völlig belanglos. Das gefahrdrohende Moment ist die Metallelektrizität. Bis auf 5000 Volt aufgeladenes Benzin gibt beim Berühren mit der Hand auch im Dunkeln keine sichtbaren Funkenstrecken. Die Vorschriften, sämtliche Metallteile zu erden und in Sonderfällen Trichter aus Glas, Porzellan oder Steingut ungeerdet zu verwenden, sind durchaus zweckentsprechend. Nichtmetallische Trichter sind aber immer nur als Notbehelf zu betrachten, da auch hier Entflammungen zu gewärtigen sind. Die Gefahr ist allerdings einem Metalltrichter gegenüber geringer. Es sollten überall, wo es nur irgendmöglich ist, nur geerdete Metalltrichter zur Verwendung kommen. (Chem. Ind. 35. 833—35. 15/12. [26/10.] 1912. Karlsruhe i. B.) JUNG.

**Henry R. Procter**, *Ein Beitrag zum Verständnis des Pickelns*. Die bei dem Studium der Einw. verd. SS. und Salzlagg. auf Gelatine früher (vgl. Kolloidchem. Beihefte 2. 243; C. 1911. I. 1594) gewonnenen Ergebnisse haben auch für tierische Haut Geltung. Vf. führt dies weiter aus, weist auf die technische Bedeutung der Ergebnisse hin und zeigt, daß im Lichte dieser Erkenntnisse die Vorteile des Pickelverfahrens mittels Ameisensäure (SEYMOUR-JONES, Collegium 1904. 186), abgesehen von der antiseptischen Wirkung der Ameisensäure und ihrer Salze,

darauf beruhen, daß irgend ein Überschuß einer starken S. vermieden wird und daß dasselbe Ergebnis wohlfeiler erreicht werden würde, durch vorherige Behandlung mit einer zum völligen Pickeln unzureichenden Menge HCl und anschließendes Behandeln mit gesättigter Salzlsg., die eine geringe Menge Ameisensäure enthält. (Coll. 1912. 687—89. 7/12. [6/11.] 1912.) RÜHLE.

## Patente.

**Kl. 6b. Nr. 255300** vom 8/11. 1911. [10/1. 1913].

**Maschinenbau-Aktiengesellschaft Golzern-Grimma**, Grimma i. Sa., *Verfahren und Vorrichtung zum Ausscheiden und Wiedergewinnen von Alkoholdämpfen oder ähnlichen flüchtigen Stoffen aus der Luft oder anderen Gasen.* Einem Faserstoff o. dgl. wird nur so viel Lösungsmittel zugeführt als er aufzusaugen vermag, und letzteres wird nach der Einw. der Luft oder der Gase ausgepreßt.

**Kl. 12e. Nr. 255535** vom 8/12. 1911. [11/1. 1913].

**Jacob Lütjens**, Hannover, *Flugstaubkammer mit aus beiderseits offenen Siebblechröhren o. dgl. bestehenden Filtern und mit seitlichen Gaseinlaß-, bzw. Gasauslaßöffnungen, insbesondere zur Reinigung von Röstofengasen für die Schwefelsäurefabrikation.* Die Siebblechröhren sind nur an ihrer oberen Platte frei aufgehängt und sonst von allen Seiten den Gasen frei zugänglich; sie ragen über die seitlichen Gaseinlaßöffnungen hinaus.

**Kl. 12g. Nr. 255348** vom 2/2. 1911. [7/1. 1913].

**Alfred Heinrich**, Charlottenburg, *Verfahren zur Herstellung aktiver Kohlenmasse durch Glühen geeigneter Träger in kohlenstoffhaltigen Destillationsgasen* unter Luftabschluß, dadurch gekennzeichnet, daß das Trägermaterial in einem u. demselben beheizten Raum nacheinander mehrere Beheizungszone durchsinkt, deren Temp. scharf voneinander abgegrenzt u. so geregelt ist, daß in der obersten Zone die Destillationsgase sich auf dem Träger kondensieren, in der mittleren das beladene Material behufs Kohlenstoffabscheidung ausgeglüht und KW-stoffe abdestilliert werden, und in der untersten Zone die Abkühlung stattfindet.

**Kl. 12h. Nr. 255732** vom 14/5. 1911. [17/1. 1913].

**Badische Anilin- & Soda-Fabrik**, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Erzeugung beständig brennender langer Lichtbogen, insbesondere zur Ausführung von Gasreaktionen*, dadurch gekennzeichnet, daß man auf den Lichtbogen ein magnetisches Feld einwirken läßt und gleichzeitig dem eingeführten Gas eine wirbelartige Bewegung erteilt.

**Kl. 12k. Nr. 255291** vom 24/1. 1909. [3/1. 1913].

**Nicodem Caro**, Berlin, *Verfahren zum Vergasen von Torf und anderen an Sauerstoff, Wasser und Stickstoff reichen organischen Stoffen und zur Gewinnung von Ammoniak aus ihnen* in Generatoren unter Zuführung beschränkter Mengen von Luft und eines Überschusses von Wasserdampf, gekennzeichnet durch die Zuführung des Luftdampfgemisches in überhitztem Zustande oder die Vergrößerung der Verbrennungszone im Generator derart, daß in der Entwässerungszone eine Temp. von mindestens 250° aufrechterhalten wird und infolgedessen der Zerfall des Materials und seine Hydrolysierung (Ammoniakbildung) räumlich und zeitlich mit seiner Entwässerung zusammenfallen.

**Kl. 12k. Nr. 255439** vom 13/6. 1911. [3/1. 1913].

**Albert Stutzer**, Königsberg i. Pr., *Verfahren zur Herstellung von Ammoniumsulfat aus Ammoniumsulfid*, dadurch gekennzeichnet, daß man atmosphärische Luft, bezw. Sauerstoff unter höherem als dem gewöhnlichen atmosphärischen Druck u. bei höheren Temp. auf *Ammoniumsulfid* oder dessen Bestandteile Ammoniak und Schwefligsäuregas einwirken läßt. Bei starkem Druck und höherer Temp. erfolgt die Oxydation des Sulfids zu Sulfat viel schneller als bei geringem Druck und niedriger Temp. Die Oxydation von Ammoniumsulfid ist insbesondere dort lohnend, wo man ohnehin verflüssigte Luft zur Gewinnung von Stickstoff nötig hat.

**Kl. 12k. Nr. 255440** vom 9/11. 1911. [3/1. 1913].

**Deutsche Gold- und Silber-Scheide-Anstalt vorm. Rössler**, Frankfurt a/M., *Verfahren zur Gewinnung von Cyan und Ammoniak durch Überhitzen der beim Vergasen von Schlempe o. dgl. erhaltenen stickstoffhaltigen Verbindungen*. Unter Vermeidung von Füllkörpern als Überhitzer werden die Gase durch hochoverhitzte Kanäle geleitet, deren Innenwände aus auch bei der herrschenden hohen Temp. glatt, dicht und unporös bleibendem Material bestehen. Als geeignetes Material kommen geschmolzener Quarz oder geschmolzene Zirkon-Quarzmischung in Betracht. Die Gesamtstickstoffausbeute ist fast theoretisch, und zwar wird in erster Linie Blausäure, in zweiter Linie Ammoniak gewonnen.

**Kl. 12i. Nr. 255688** vom 31/10. 1911. [16/1. 1913].

**Julius Kersten**, Dellbrück, Bez. Cöln a. Rh., *Verfahren zur unmittelbaren Herstellung der Alkalihydroxyde durch Umsetzung von Alkalichloriden mit Schwermetalloxyden*. Die Alkalichloride setzen sich fast quantitativ mit Bleihydroxyd um. Das Verf. wird zweckmäßig in der Weise ausgeführt, daß man die verd. wss. Lsg. der Alkalichloride mit dem darin suspendierten Bleihydroxyd kurze Zeit unter stetem Umrühren bis zum schwachen Sieden erhitzt. Auf rund 150 Teile Chlorkalium, bezw. rund 120 Teile Steinsalz werden rund 1500 Teile Bleihydroxyd zur Einw. gebracht. Das entstandene basische Chlorblei wird von der Alkalilauge getrennt, ausgewaschen und dann in Salpetersäure gelöst. Diese Lsg., welche Bleinitrat u. Salzsäure gelöst enthält, wird zur Trockne eingedampft, wobei die Salzsäure entweicht, u. alsdann wird aus der wss. Bleinitratlsg. mit Ammoniak das Bleihydroxyd ausgefällt, welches nun wieder eine neue Menge Alkalichlorid in das Hydroxyd überzuführen vermag.

**Kl. 12o. Nr. 255894** vom 21/2. 1912. [3/1. 1913].

**Wilhelm Steinkopf** und **Georg Lützkendorf**, Karlsruhe i. B., *Verfahren zur Darstellung von Mononitrothiophen aus Thiophen*. Es wurde gefunden, daß sich *Thiophen* in einfacher Weise mit guten Ausbeuten in *Mononitrothiophen* überführen läßt, wenn man es mit einem Gemisch von starker Salpetersäure und Essigsäureanhydrid nitrirt. Das Mononitrothiophen soll als Ausgangsmaterial für pharmazeutische Prodd. Verwendung finden.

**Kl. 12o. Nr. 255519** vom 15/3. 1911. [3/1. 1913].

**Badische Anilin- & Soda-Fabrik**, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Diolefinen*. Es wurde gefunden, daß man Diolefine von großer Reinheit u. in guter Ausbeute erhält, wenn man Dihalogenparaffine oder Monohalogenalkylene oder auch Halogenalkohole u. deren Ester mit Substanzen erhitzt, welche aus genannten Verbb. katalytisch Halogenwasserstoff oder bei Verwendung der Halogenalkohole, bezw. deren Ester Halogenwasserstoff und W., bezw. die in den Estern enthaltenen SS. abspalten. Als solche Mittel sind Bariumchlorid, Nickel-

chlorid, Bleichlorid und Tonerde genannt. Um eine Wiedervereinigung des entstandenen Diolefins und des frei entweichenden Halogenwasserstoffs möglichst zu vermeiden, arbeitet man zweckmäßig unter vermindertem Druck und entzieht den aus dem Kontaktraum entweichenden Dämpfen den Halogenwasserstoff durch Absorption mit Lauge, Kalkmilch oder dergl. Die Patentschrift enthält Beispiele für Darst. von *Isopren* aus *Trimethyläthylenbromid*,  $(\text{CH}_3)_2\text{CBr}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CH}_3$ , aus *Trimethyläthylenchlorid*, aus *2,4-Dibrom-2-methylbutan*,  $(\text{CH}_3)_2\text{CBr}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Br}$ , aus *3,4-Dibrom-2-methylbutan*,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CH}_2\text{Br}$ , aus *3-Brom-2-methylbuten-(2)*,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{C}:\text{Br}\cdot\text{CH}_3$ , aus *Trimethyläthylenglykolchlorhydrin*,  $(\text{CH}_3)_2\text{CCl}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_3$ , und aus *3-Brom-2-methylbutanol-(1)*,  $\text{CH}_3(\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2)\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CH}_3$ . — *2,3-Dibrombutan*,  $\text{CH}_3\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CH}_3$ , liefert *Divinyl*, ein Gemisch von *Hexylen-dibromiden* (aus Petroleumfraktionen) gibt ein rohes *Hexadien*, Kp. 68—77°; aus *Dichlor-n-pentan* entsteht *1-Methyl-1,3-butadien*, Kp. 38—45°.

**Kl. 12o. Nr. 255536** vom 6/12. 1911. [4/1. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 240760; C. 1911. II. 1842.)

**Richter & Richter**, Frankfurt a. M., *Verfahren zum Reinigen von flüssigen Kohlenwasserstoffen*. Es wurde festgestellt, daß bessere Reinigungsergebnisse als bei dem Verf. des Hauptpat. erzielt werden, wenn vor der katalytischen Behandlung eine solche mit geringen Mengen alkal. Lauge stattfindet, durch welche die SS., zum Teil unter Mitwirkung von Luft, in Salze übergeführt werden, welche ohne Schädigung der Struktur der aktiven Oberfläche von dieser absorbiert werden und auf ihr mit aktiviertem Sauerstoff in innigste Berührung gelangen. In der Patentschrift ist die Reinigung von *Petroleum*, *Benzin*, *Benzol* und von *Kienöl* näher erläutert.

**Kl. 12o. Nr. 255537** vom 25/10. 1911. [10/1. 1913].

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.**, Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung des wirksamen Prinzips der Apocynen*, dadurch gekennzeichnet, daß man diese Drogen mit organischen Lösungsmitteln unter möglichstem Ausschluß der Nachbehandlung mit sd. W. oder Wasserdampf, gegebenenfalls nach vorheriger Neutralisation der in der Pflanze vorhandenen SS., extrahiert. Die gewonnene Substanz kristallisiert mit Krystalllösungsmittel in farblosen, glänzenden Prismen von außerordentlich bitterem Geschmack, die bei 130° zu sintern beginnen und bei 135—140° zu einer klaren Fl. schm. Die Verb. löst sich schwer in k. W., leichter in h. und in organischen Lösungsmitteln. Die Analyse ergab einen durchschnittlichen Gehalt von 63,5% C und 8,4% H.

**Kl. 12o. Nr. 255538** vom 23/1. 1912. [3/1. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 254473; C. 1913. I. 346.)

**Badische Anilin- & Soda-Fabrik**, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von partiell hydrierten, cyclischen Kohlenwasserstoffen* dadurch gekennzeichnet, daß man zum Zwecke der Darst. von anderen partiell hydrierten, cyclischen KW-stoffen als Tetrahydroverbb. der Benzolreihe (vgl. Patent 254473; C. 1913. I. 346), welche die Doppelbindung im Kern enthalten, hier — außer Monohalogen-substitutionsprodd. völlig hydrierter Benzolkohlenwasserstoffe, welche das Halogen im Kern enthalten — ganz allgemein Halogen-substitutionsprodd. von monocyclischen Cycloparaffinen verwendet. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. von *Dihydrobenzol* aus *Dichlorcyclohexan* u. Ätzkalk bei 350—450° und 15—20 mm Druck, von *Cyclopenten* aus *Chlorpentamethylen* und Bariumchlorid bei 300—400° u. 15 bis 20 mm Druck, sowie von *1,3-Dihydrobenzol* aus *1,2-Dibromcyclohexan*.

**Kl. 12o. Nr. 255724** vom 3/2. 1911. [18/1. 1913].

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Darstellung von Sulfosäuren der Benzol- und Naphthalinreihe**, darin bestehend, daß man elektrolytisch erzeugte Amalgame der Alkalien u. Erdalkalien in einem besonderen, vom Elektrolyseur getrennten und mit diesem durch eine Quecksilberschicht kommunizierenden Raum auf die entsprechenden Polysulfosäuren einwirken läßt, wobei das Quecksilber zweckmäßig in Zirkulation gehalten wird. — Aus *1-Naphthylamin-3,8-disulfosäure* erhält man *1-Naphthylamin-3-sulfosäure*, aus *Anilin-3,6-disulfosäure* die *Anilin-3-monosulfosäure*, aus *1-Naphthylamin-4,8-disulfosäure* die *1-Naphthylamin-4-sulfosäure*, aus *2-Naphthylamin-4,8-disulfosäure* die *2-Naphthylamin-8-sulfosäure*, aus *2-Naphthylamin-5,7-disulfosäure* die *2-Naphthylamin-7-sulfosäure*, aus *1-Naphthylamin-3,5,7-trisulfosäure* die *1-Naphthylamin-3,7-disulfosäure*, aus *1-Naphthylamin-2,4,6-trisulfosäure* die *1-Naphthylamin-2,4-disulfosäure*, aus *1-Naphthylamin-2,5,7-trisulfosäure* die *1-Naphthylamin-2,7-disulfosäure*, aus *1-Naphthol-3,8-disulfosäure* die *1-Naphthol-3-sulfosäure*, aus *1-Naphthol-2,4,8-trisulfosäure* die *1-Naphthol-2,4-disulfosäure*, aus *2-Naphthol-3,6,8-trisulfosäure* die *2-Naphthol-3,6-disulfosäure*.

**Kl. 12p. Nr. 255772** vom 8/2. 1912. [17/1. 1913.]

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh., u. Elberfeld, Verfahren zur Darstellung eines Dichlorisatins**, das ein Chloratom locker gebunden enthält, darin bestehend, daß man *Isatin* oder *5-Monochlorisatin* in wss. Suspension oder als Bisulfitverb. gelöst, in Ggw. oder Abwesenheit von Chlorüberträgern, bei gewöhnlicher Temp. mit Chlor oder Chlor entwickelnden Mitteln behandelt. Das neue *Dichlorisatin* ist ll. in Ä., A., Bzl. oder Eg. Aus Eg. umkrystallisiert, bildet es derbe, rote Prismen, F. 155°. Durch Umlösen des Körpers aus Bisulfitlg. und Ausfällen mit Mineralsäuren wird das locker gebundene Chloratom wieder abgespalten, und es bildet sich *5-Monochlorisatin*, F. 247°. Behandelt man den Körper in der Wärme mit konz. Schwefelsäure, so wandert das locker gebundene Chlor in den Kern, und es bildet sich glatt *5,7-Dichlorisatin*, F. 221°.

**Kl. 12p. Nr. 255774** vom 8/2. 1912. [17/1. 1913].

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh. u. Elberfeld, Verfahren zur Darstellung von 5,7-Dichlorisatin**, darin bestehend, daß man das nach dem Verf. des Patents 255772 (s. vorst. Ref.) erhälliche, ein locker gebundenes Chloratom enthaltende *Dichlorisatin* mit konz. Schwefelsäure in Ggw. oder Abwesenheit eines Chlorüberträgers behandelt.

**Kl. 12q. Nr. 255672** vom 17/8. 1911. [15/1. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 253924; C. 1913. I. 84.)

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Darstellung des Calciumsalzes der Acetylsalicylsäure**, durch Einw. von Calciumsalzen, wie Calciumchlorid, -nitrat, -acetat, auf in Alkoholen gelöste *Acetylsalicylsäure* in Ggw. organischer Basen, wie Pyridin, Anilin usw.

**Kl. 12q. Nr. 255673** vom 17/8. 1911. [15/1. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 253924; früheres Zus.-Pat. 255672; s. vorst. Ref.)

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Darstellung des Calciumsalzes der Acetylsalicylsäure**, durch Einw. von Calciumsalzen organischer SS. auf freie *Acetylsalicylsäure* unter Verwendung von Aceton als Lösungsmittel.

**Kl. 15i. Nr. 255586** vom 13/10. 1910. [13/1. 1913].

**Heinrich Troske und Karl Höfler**, Hannover, *Verfahren zum Schleifen von Zink- und Aluminiumdruckplatten, lithographischen Steinen u. dgl. unter Verwendung von Kaliumbioxyalat und Schleifmehl*. Die Platten werden mit einer pulverisierten M., bestehend aus 30 Teilen Kaliumbioxyalat, 30 Teilen Schleifmehl, 20 Teilen wasserlöslichem Farbstoff und 20 Teilen Holzsägemehl bearbeitet, zu dem Zwecke, das Druckbild von der Druckplatte leicht und schnell zu entfernen.

**Kl. 16. Nr. 255385** vom 21/2. 1911. [3/1. 1913].

**Dagobert Landenberger**, Berlin, *Verfahren zur Herstellung eines Stickstoff-phosphorsäurelösungsmittels*. Es werden *Kalkstickstoff* und *Rohphosphat* gemeinschaftlich in entsprechenden Mengen mittels Schwefelsäure aufgeschlossen. Die Menge der zuzusetzenden Schwefelsäure ist so zu bemessen, daß der vorhandene freie Ätzkalk des Kalkstickstoffes gebunden, das Rohphosphat in Monocalcium- oder auch Dicalciumphosphat übergeführt wird u. ein kleiner Überschuß zur B. freier Phosphorsäure bleibt.

**Kl. 17g. Nr. 255488** vom 18/10. 1910. [10/1. 1913].

**Julius Edgar Lillienfeld**, Leipzig, *Verfahren und Vorrichtung zum Trennen von Gasgemischen*. Es wird die tiefer siedende abziehende Komponente zuerst im Wärmeaustausch mit sich selbst und dann mit den nächst wärmeren Gemengen vom oberen nach dem unteren Teil der Kolonne geleitet, so daß der Trennungsprozeß unter stetigem, durch Wandungen von genügend großer Oberfläche erfolgendem Wärmeaustausch zwischen den abziehenden Trennungsprodd. und dem den Trennungsprozeß durchmachenden Gemisch stattfindet, u. daß die Gase, bezw. Fl. in jeder Höhengschicht der Kolonne mit tunlichst geringem Temperaturunterschied in Wärmeaustausch miteinander treten.

**Kl. 21b. Nr. 255624** vom 13/9. 1910. [10/1. 1913].

**Emilio Schramm**, Reinbek b. Bergedorf, *Verfahren zur Herstellung von harten, in Alkalien unlöslichen Elektroden für Primärelemente*. Aus einer Mischung von Kupferoxyd und gesättigter Zinkchloridlsg. werden Platten geformt, welche vor ihrer Verwendung keinerlei weiterer Behandlung (Formierung, Ausglühen) unterworfen zu werden brauchen.

**Kl. 21r. Nr. 255315** vom 7/12. 1911. [4/1. 1913].

**Quarzlampen-Gesellschaft m. b. H.**, Hanau, *Säurefeste, luftdicht geschlossene Laterne für elektrische Starklichtquellen*. Die zur luftdichten Befestigung der Glocke am Lampenkörper dienenden mechanischen Hilfsmittel, z. B. Kipphebel mit Federn, liegen innerhalb der Laterne und werden von außen mittels durch den Laternenkörper luftdicht hindurchgeführter Hebel, Zugstangen u. dgl. aus säurefestem Material verstellt.

**Kl. 21g. Nr. 255353** vom 17/1. 1912. [7/1. 1913].

**Siemens & Halske, Akt.-Ges.**, Berlin, *Verfahren zur Neutralisierung der sich in Faserstoffen bei deren Herstellung oder Bearbeitung ansammelnden elektrischen Ladungen*, dadurch gekennzeichnet, daß der zu neutralisierende Stoff, in dessen Nähe eine zweckmäßig geerdete Elektrode angeordnet ist, der Einw. eines in Ruhe befindlichen oder strömenden, durch ultraviolette Strahlen ionisierten Mediums (Gas, Luft) ausgesetzt ist, welches die elektrische Ladung des Faserstoffes nach der Elektrode hin ableitet.

Kl. 22a. Nr. 255590 vom 16/12. 1911. [10/1. 1913].

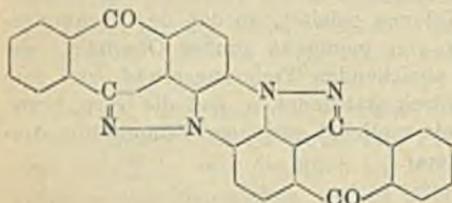
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh. u. Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Wollazofarbstoffen der Anthracenreihe*. Es wurde gefunden, daß man gelbe Wollfarbstoffe von großer Echtheit erhält, wenn man die Diazoverbb. aus den Aminosulfosäuren von *Anthraiso-thiazolen* mit Acetessigester oder dessen Amid, bezw. Aryliden kuppelt. — Die Patentschrift enthält ein Beispiel für die Anwendung der Diazoverb. aus *4-Amino-1-anthraiso-thiazol-8-sulfosäure*.

Kl. 22b. Nr. 255340 vom 24/11. 1910. [3/1. 1913].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Herstellung von Kondensationsprodukten der Anthrachinonreihe*, darin bestehend, daß man die *Diazoniumverbb.* von  $\beta$ -, bezw.  $\alpha$ -Aminoanthrachinon oder deren Substitutionsprodd. mit  $\beta$ -, bezw.  $\alpha$ -Amino- oder Diaminoanthrachinon oder den entsprechenden Anthranolen, sowie deren Substitutionsprodd. zur Einw. bringt. Die Verb. sind teils Küpenfarbstoffe, teils dienen sie zur Herst. von Anthrachinon-deriv. oder -farbstoffen.

Kl. 22b. Nr. 255641 vom 30/3. 1912. [15/1. 1913].

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung eines gelben Küpenfarbstoffes der Anthracenreihe*, durch Erhitzen von *Pyzolanthron* mit Ätzalkalien. Der Farbstoff besitzt wahrscheinlich die nebenstehende Konstitution. Er ist ein gelbrotes Pulver, unl. in W., sl. in hochsiedenden organischen Lösungsmitteln, z. B. Nitrobenzol, l. in Anilin mit rötlichgelber Farbe, in konz. Schwefelsäure



mit gelbroter Farbe, in rauchender Schwefelsäure von 20% mit roter Farbe. Er färbt Baumwolle aus der Hydrosulfitküpe in blauen Tönen an, die nach dem Waschen und Säuren in ein chlorechtiges Gelb übergehen.

Kl. 22b. Nr. 255591 vom 12/5. 1910. [10/1. 1913].

Irma Ullmann-Goldberg, Charlottenburg, *Verfahren zur Darstellung des 2-Anthrachinonsulfids*, durch Behandeln von  $\beta$ -Chloranthrachinon mit xanthogensaurem Alkali. Das *2-Anthrachinonsulfid* bildet, aus Xylol umkrystallisiert, orange-gelb gefärbte Prismen, F. 275—276°; fast unl. in A., sl. in Eg., ll. in sd. Bzl., Toluol und Xylol; in konz. Schwefelsäure löst es mit schöner violetter Farbe. Es färbt Baumwolle aus der Hydrosulfitküpe in klaren, gelben Tönen von guter Echtheit an.

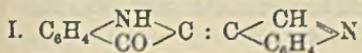
Kl. 22c. Nr. 255642 vom 7/11. 1911. [15/1. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 253091; früheres Zus.-Pat. 253761; C. 1913. I. 87.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a/M., *Verfahren zur Darstellung von Derivaten des Benzochinons*. Es werden an Stelle der Dinaphthylaminobenzochinonderivate andere Diarylaminoderivate von halogenierten Benzochinonen in Ggw. von geeigneten Lösungsmitteln mit oder ohne die Ggw. von Metallchloriden erhitzt. — Die Patentschrift enthält Beispiele für die Anwendung von *Dianilinodichlorbenzochinon*, von *Dichlordianilinochinon* und von *Di-o-anisidindichlorchinon*.

Kl. 22c. Nr. 255691 vom 19/12. 1911. [17/1. 1913].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von indigoiden Farbstoffen*. Es wurde gefunden, daß Indoxyl oder Indoxylcarbonsäure, deren Homologe und Derivate, welche bekanntlich gegenüber wasserfreien Alkalien außerordentlich beständig sind, durch alkal. Mittel in Ggw. von W. beim Erhitzen in Leukoverbb. von Farbstoffen übergeführt werden. Die daraus erhältlichen Farbstoffe sind als Küpenfarbstoffe oder als Ausgangsmaterialien für Farbstoffe verwendbar. Der aus Indoxyl entstehende Farbstoff bildet dunkelrote, unter Zers. bei 212° schm. Nadelchen, ist unl. in W., l. in h., verd. Natronlauge mit blaugrüner, in h., verd. S. mit roter Farbe; Wolle wird aus der Küpe in rotvioletten Tönen angefärbt. Der Farbstoff besitzt die Zus.  $C_{16}H_{10}ON_2$  und wahr-



scheinlich die Konstitution I., da er durch starke Alkalilauge aufgespalten die S. II. liefert, welche durch Kochen mit Alkalicarbonatlg. in  $\beta$ -Indolaldehyd (ELLINGER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2518) und Anthranilsäure zerfällt.

Kl. 22g. Nr. 255448 vom 29/5. 1912. [3/1. 1913].

Willy Th. Sauter, Schorndorf, Württ., *Verfahren zur Rückfärbung abgeblaster oder erloschener Schriftzeichen von Eisentinten auf Papier, Pergament oder anderen Schreibstoffen*, dadurch gekennzeichnet, daß nach Vorbehandlung mit dem bekannten EBERTSchen Palimpsestenreagens und einem Oxydationsmittel in den Schriftzeichen eine der ursprünglichen Tintensubstanz ähnliche Eisenverb. durch eine fermentierte Lsg. von Gallussäure allein oder in Verb. mit Gerbsäuren oder Gerbstoffen neu gebildet wird, u. diese Eisenverb. durch eine Beize in Form einer basischen Aluminiumverb. stabil gemacht wird. Gleichzeitig kann eine Festlegung der Schreibstoffe, z. B. des Pergaments, durch Pflanzenschleime mit oder ohne Zuhilfenahme von Formaldehyd vorgenommen werden.

Kl. 23a. Nr. 255693 vom 6/8. 1911. [18/1. 1913].

Alfred Willard French, Piqua, Ohio, V. St. A., *Verfahren zum Kochen von Ölsamenmehlen o. dgl., bezw. zum Regeln ihres Feuchtigkeitsgehaltes* in zwei übereinander angeordneten Heizkammern, die das Gut von oben nach unten im fortlaufenden, sich selbsttätig regelnden Arbeitsgang durchströmt, dadurch gekennzeichnet, daß das Gut in der obersten Heizkammer mittels regelbarer Mengen fein zerstäubten W., wenn nötig, angefeuchtet wird, während in den darunter liegenden Kammern etwa überschüssige Wassermengen aus dem Gute durch Absaugen, gegebenenfalls durch einen Luftstrom, der zweckmäßig erwärmt sein kann, entfernt werden.

Kl. 26a. Nr. 255432 vom 4/12. 1910. [8/1. 1913.]

C. Still, Recklinghausen, Westf., *Verfahren zur Gewinnung des Ammoniaks aus Destillationsgasen der Steinkohle, wobei die gekühlten ammoniakhaltigen Gase und die durch Destillation aus dem Kondenswasser des Gases gewonnenen ammoniakhaltigen Dämpfe je getrennt für sich in einem besonderen Sättigungsgefäß mit Säure behandelt werden*. Um bei der Sättigung der ammoniakhaltigen Dämpfe eine klare Lsg. zu erhalten, welche kein festes Salz ausscheidet, wird in dem ersten, für die Behandlung der Dämpfe bestimmten Sättigungsgefäß die ganze, zur Bindung des gesamten Ammoniaks aus den Gasen und Dämpfen erforderliche S. zugesetzt, von welcher also zunächst ein Teil in dem ersten, danach der Rest in dem zweiten Sättigungsgefäß verbraucht wird. In diesem zweiten, zur Behandlung der ammo-

niakhaltigen Gase bestimmten Sättigungsgefäß wird sämtliches Ammoniak in fester Form gewonnen.

**Kl. 26a. Nr. 255593** vom 24/8. 1910. [14/1. 1913].

**Ludwig Bergfeld**, Karlsruhe i/B., *Verfahren zur gleichzeitigen Abscheidung von Schwefelwasserstoff, Ammoniak und Cyan aus rohen Kohlendestillationsgasen durch entwässerten Kupfervitriol oder eine Mischung von Salzen, die wie Erdalkalisulfate oder -chloride zwar Ammoniak, aber nicht an sich Schwefelwasserstoff binden, mit Schwefelwasserstoff bindenden Oxyden.* Die Reinigungsmasse wird vor der Benutzung mit Ammoniakgas behandelt und nach der Erschöpfung unter Luftzutritt u. unter Kühlung der entwickelten Gase mäßig erhitzt, wobei unter Regeneration der M. ein Sublimat von schwefligsaurem Ammonium erhalten wird, das sich bei Ggw. von Kristallw. an der Luft weiter zu Sulfat oxydiert.

**Kl. 29b. Nr. 255549** vom 14/10. 1911. [4/1. 1913].

**Hanauer Kunstseidefabrik, Akt.-Ges.**, Groß Auheim b. Hanau a. M., *Verfahren zur Herstellung künstlicher Seidenfäden aus in Kupferoxydammoniak gelöster Cellulose unter Verwendung von Ätzalkalilauge als Fällmittel*, dadurch gekennzeichnet, daß man die Celluloselg. vor ihrem Eintritt in das erwärmte oder nicht erwärmte Fällbad selbst vorwärmt.

**Kl. 39b. Nr. 255679** vom 1/4. 1910. [13/1. 1913].

(Zusatz zum Pat. 250690; früheres Zus.-Pat. 254672; C. 1913. I. 361.)

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.**, Leverkusen b. Cöln a. Rh. und Elberfeld, *Verfahren zur Herstellung von künstlichem Kautschuk*, darin bestehend, daß man anstatt Isopren Mischungen aus Erythren, seinen Homologen u. Analogen mit oder ohne Zusatz von die Polymerisation befördernden Mitteln verwendet. Die Verwendung von solchen Mischungen hat den Vorteil, daß man direkt homogene, kautschukartige Massen erhält, was durch nachträgliches Mischen der verschiedenen Arten dieser kautschukähnlichen Prodd. nicht möglich ist.

**Kl. 39b. Nr. 255680** vom 8/8. 1911. [13/1. 1913].

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.**, Leverkusen b. Cöln a. Rh. und Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung eines dem vulkanisierten Kautschuk nahe- stehenden Produktes.* Es wurde gefunden, daß sich das gemäß Patent 250920 (C. 1912. II. 1172) erhältliche Einwirkungsprod. von basischen Agenzien auf das von KONDAKOW im Journ. f. prakt. Ch. 64. 109—10 beschriebene Polymerisationsprod. des  $\beta, \gamma$ -Dimethylbutadiens in vorzüglicher Weise vulkanisieren läßt.

**Kl. 39b. Nr. 255703** vom 4/4. 1911. [18/1. 1913].

**Rubber Substitute (1910) Limited**, London, *Verfahren zur Herstellung eines Gummiersatzes aus Ölen und Chlorschwefel unter Mitwirkung geeigneter Harze und Neutralisationsmittel*, gekennzeichnet durch den Zusatz von in Buttersäure eingeweicherter Cellulose.

**Kl. 39b. Nr. 255704** vom 13/9. 1911. [15/1. 1913].

**Knoll & Co.**, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung nicht brüchig werdender, geformter Massen, Films, Tülle u. dgl. aus Acetylcellulose.* Man kann auch nach sehr langem Lagern nicht brüchig werdende Prodd. unmittelbar aus primärer Acetylcelluloselg. erhalten, wenn man ein langsames Erhärten der Acetylcellulose ermöglicht, und zwar hat sich zur Erreichung dieses Zweckes die Zugabe von in Essigsäure, bezw. der primären Lsg. klar l. Stoffen, die das Einschrumpfen

der Acetylcellulose verhindern, als vorteilhaft erwiesen. Diese Stoffe, wie z. B. Chlorzink, sind kurz vor der Verarbeitung der Acetylcellulose lsg. unter guter Durchrührung zuzusetzen. Man erhält auf diese Weise nach Verdunsten eines Teiles der Essigsäure weiche, aber zusammenhängende Massen, die man zweckmäßig lange Zeit hindurch in diesem Zustande bei mäßiger Temp. aufbewahrt. Hierbei verdunstet der Rest der Essigsäure allmählich, u. das Prod. bleibt elastisch und geschmeidig. Nach dieser langen Lagerung der Ware wird sie in fließendem W. gewaschen, dem man vorteilhaft geringe Mengen basischer Stoffe zur Abstumpfung etwa noch vorhandener freier Essigsäure hinzufügen kann.

**Kl. 40 a. Nr. 255453** vom 12/1. 1912 [8/1. 1913].

**Alex. Roitzheim**, Cöln a. Rh., und **Wilhelm Remy**, Aachen, *Verfahren zur ununterbrochenen Entnahme der Erzurückstände in stehenden Retorten bei der Zinkgewinnung durch Beseitigung der an der unteren Mündung erhärteten Schlacken.* Mittels eines aufsteigenden, sich drehenden Bohrers oder Fräasers werden die an der unteren Mündung der Retorten sich ansetzenden Schlackenkrusten zwecks Offenhaltens der unteren Mündung entfernt.

**Kl. 40 a. Nr. 255648** vom 21/1. 1911. [15/1. 1913].

(Die Priorität der amerikan. Anmeldung vom 20/1. 1910 ist anerkannt.)

**Utley Wedge**, Ardmore-Montgomery, Penns., V. St. A., *Verfahren zur Entschwefelung von Erzen durch Vorrösten und darauffolgendes Fertigrösten unter Zuschlag von reduzierenden Materialien.* Es wird das Vor- u. Fertigrösten in einem einzigen ununterbrochenen Verf., und zwar unter Benutzung eines mehretagigen mechanischen Röstofens ausgeführt, indem in den oberen Etagen des Röstofens das Vorrösten u. in den unteren Etagen das Fertigrösten des Gutes nach Zumischung eines reduzierenden Stoffes (z. B. Kohlenstoff) vorgenommen wird.

**Kl. 40 a. Nr. 255748** vom 3/10. 1911. [18/1. 1913].

**Paul Bergsøe**, Kopenhagen, *Verfahren zur Reinigung von Zinn von Unreinigkeiten, die in so kleinen Mengen vorkommen, daß dieselben innerhalb der eutektischen Grenze liegen,* gekennzeichnet durch eine systematische fraktionierte Krystallisation des Metalles, indem aus der erstarrenden Legierung Krystalle ausgeschöpft werden, welche aus reinem Zinn bestehen, während diejenigen Metalle, die mit Zinn nicht Mischungskrystalle bilden, zurückbleiben.

**Kl. 40 c. Nr. 255454** vom 26/1. 1911. [9/1. 1913].

**Otto Spinzig**, Zellerfeld i. Harz, und **Arthur Wannag**, Kongsvold, Norwegen, *Verfahren und Vorrichtung zur Elektrolyse von Kiesabbrandlaugen u. dgl.* Der Elektrolyt wird mechanisch durch den Raum zwischen der Anode u. einer diese zylindrisch umgebenden Kathode u. sodann durch das zu extrahierende Gut hindurchgepreßt, zum Zwecke, während der Elektrolyse schädliche Nebenwrkkg. auf das niedergeschlagene Metall zu vermeiden und die Extraktion des Rohmaterialies gleichzeitig durchzuführen.

**Kl. 55 b. Nr. 255659** vom 1/3. 1911. [18/1. 1913].

**Viggo Drewsen**, Brooklyn, V. St. A., *Verfahren zur Herstellung von Zellstoff für die Fabrikation von Papier, Textilstoffen und für andere Zwecke aus Holz oder anderem pflanzlichen Material durch Aufschließen mit Hilfe von Sulfiden.* Die Aufschließung erfolgt mit Hilfe von Polysulfiden in der Weise, daß das pflanzliche Fasermaterial mit den Polysulfiden in wss. Lsg. zweckmäßig unter Druck erhitzt

wird, bis das Fasermaterial zerteilt und eine geschwefelte pflanzliche Faser gebildet wird.

**Kl. 85a. Nr. 254882** vom 28/12. 1910. [17/12. 1912].

**Victor Henri, André Helbronner, Paris, und Max von Recklinghausen, Bas Meudon, Frankr., Verfahren zum Sterilisieren von Wasser mittels einer ultraviolette Strahlen aussendenden, in einem von der in Umdrehung versetzten Flüssigkeit selbst gebildeten und evakuierten Hohlraum angeordneten Lichtquelle.** Die Luftverdünnung in dem Hohlraume wird durch die Drehbewegung des einen allseitig geschlossenen Hohlkörper bildenden W. erzielt.

**Kl. 85b. Nr. 254893** vom 10/9. 1909. [20/12. 1912].

**Robert Reichling, Königshof-Krefeld, Verfahren zum Enthärten von Wässern mittels Doppelsilicate.** Es wird das W. mit den *Magnesiumdoppelsilicaten* der Alkalien, bezw. alkalischen Erden in Berührung gebracht. Nach Erschöpfung des Präparates kann man es durch Behandeln mit verd. Natriumsalzlsgg., z. B. Kochsalzlsgg., Glaubersalzlsgg. u. dgl., regenerieren.

**Kl. 85b. Nr. 255383** vom 20/4. 1912. [7/1. 1913].

**Martin Deacon und William Gore, London, Einrichtung zum Zusetzen von Reagenzien zu Flüssigkeiten, insbesondere zur Wasserreinigung, bei der ein Teil der Flüssigkeit durch eine mit Reagens gefüllte Kammer fließt, dadurch gekennzeichnet, daß eine zweite Kammer vorgesehen ist, die mittels eines Hahnes oder Ventiles so mit der ersten Kammer in Verb. steht, daß die bei der Auffüllung der ersten Kammer mit Reagens nach der zweiten Kammer gedrängte Fl. dort eine nicht mit Reagens gesättigte Fl. verdrängt.**

## Bibliographie.

- Cassuto, L., Lo Stato colloidale della Materia. Pisa 1912. 8. 286 pg. Mark 6,80.
- Cross, C. F., and Bevan, E. J., Researches on Cellulose. Part III. London 1912. 8. cloth. Mark 7,80.
- Parts I and II. 1895—1901. with plates. cloth. Mark 19.
- Handbuch der Mineralchemie. Bearbeitet von G. D'ACHIARDI, M. BAUER, A. LA-CROIX, J. H. L. VOGT u. a., herausgegeben von C. Dölter. (4 Bände.) Bd. I. Abteilung G. Dresden 1912. gr. 8. SS. I—XIV und 801—1008 mit Figuren. Mark 9,10.
- Band I (Allgemeine Einleitung; Kohlenstoff; Carbonate; Silicate I), jetzt vollständig, 1022 SS. mit 125 Fig. Mark 41,60.
- Hoffmann, F., Atomprozente und Gewichtsprozente sowie die Methoden zu ihren gegenseitigen Umwandlungen. Halle 1912. 4. 24 SS. mit 18 Figuren. Mark 1,80.
- Holtz, H. C., La composition des principaux Minerais de Platine de l'Oural. Genève 1911. 8. 78 pg.
- Hühn, F., Bestimmung der Cellulose in Holzarten und Gespinnstfasern. Berlin 1911. 4. 63 SS. Mark 2.
- Jones, H. C., Electrical Nature of Matter and Radioactivity. 2. edition completely revised. New York 1912. 8. 219 pg. Mark 10.