

Chemisches Zentralblatt.

1913 Band I.

Nr. 24.

11. Juni.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Robert Kremann, *Chemische Dynamik und Kinetik*. Bericht über den Stand von Juli bis Dezember 1912. (Fortschr. der Chemie, Physik u. physik. Chemie 7. 97—112. 1/5.)
FÖRSTER.

F. H. Loring, *Atomgewichtsbestimmung aus speziellen Gruppierungen der Hydride*. Die Zus. des Hydrids eines Elements läßt sich im Zweifelsfalle zur Fixierung seiner Stellung im periodischen System verwenden. Setzt man wegen der nahen Verwandtschaft des Ra mit dem Ba u. des Ac mit dem La voraus, daß ihre Hydride die Zus. RaH_2 und AcH_3 haben, so ergibt sich für Actinium ein in der Nähe von 230 liegendes Atomgewicht. (Chem. News 107. 193. 25/4.)
HÖHN.

R. D. Kleeman, *Die Atomkonstanten und die Eigenschaften der Stoffe*. (Vgl. S. 1383.) Das Molekularvolumen eines Stoffes ist sehr angenähert, vor allem beim kritischen Punkt, proportional der Summe der Atomvolumina. Es werden für mehrere organische Verbb. die Molekularvolumina $\frac{m}{\rho_c}$ und die Größe $K \cdot \sum c_v$, wo K eine Proportionalitätskonstante 14,06 u. c_v das scheinbare Volumen eines Atoms der Verb. ist, bezogen auf Wasserstoff, miteinander verglichen. Es treten zwischen beiden Zahlenreihen unregelmäßige Abweichungen auf.

Es ist sowohl die Attraktionskonstante eines Atoms c_a wie auch das scheinbare Volumen eines Atoms c_v proportional der Quadratwurzel aus dem At.-Gew. m_1 , also $c_a = \gamma_1 \cdot \sqrt{m_1}$ und $c_v = \gamma_2 \cdot \sqrt{m_1}$. Für mehrere Elemente werden die Konstanten γ_1 und γ_2 berechnet und miteinander verglichen.

Einige schon früher abgeleitete Beziehungen werden jetzt in der Form $p = M_1^2 \frac{(\sum c_a)^2}{(\sum c_v)^{1/2}}$ und $T = M_2^2 \frac{(\sum c_a)^2}{(\sum c_v)^{1/2}}$ geschrieben, wo p der Druck der Substanz bei der Temp. T , M_1^2 und M_2^2 Mengen bedeuten, die für alle Stoffe bei korrespondierenden Zuständen denselben Wert haben. Die mit Hilfe dieser Formel berechneten Werte für T_c stimmen bei den verschiedenen Substanzen mit den experimentell gefundenen nicht völlig überein. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 17. 175—79. 22/4. [27/1.*] EMMANUEL College.)
MEYER.

N. von Kolosowski, *Thermochemische Untersuchungen über die Auflösung und theoretische Betrachtungen über die Beziehungen zwischen den chemischen Eigenschaften der Salzlösungen*. (Ztschr. f. physik. Ch. 83. 79—97. — C. 1913. I. 1382.)
FISCHER.

A. Portevin, *Über die Elastizitätsgrenze der Legierungen*. (Vgl. S. 981.) Um die Elastizitätsgrenze von verschiedenen Punkten einer Legierung bestimmen zu können, unterwirft man pyramidenförmige Probestücke einem bestimmten Druck und untersucht eine Schnittfläche, die normal zur Druckrichtung steht, auf Gleit-

streifen (slip-bands). Zur besseren Erkennung kann man diese Schnitte noch anätzen. Bei Legierungen, die aus einer einzigen, chemisch homogenen, festen Lsg. bestehen, kann man so eine obere und eine untere Elastizitätsgrenze bestimmen, indem man die Drucke aufsucht, bei denen nur einzelne oder sämtliche Körner deformiert sind u. Gleitstreifen aufweisen. Bei Legierungen, die aus einer chemisch heterogenen, festen Lsg. bestehen, enthalten die einzelnen Metallkörner einen schwerer schmelzbaren Kern, dessen Zus. stetig in die Zus. der äußeren Partien des Kernes übergeht. Dementsprechend wird die Elastizitätsgrenze des Kernes eine andere sein als die der Kernperipherie, wie auch die photographischen Belege zeigen. Bei Legierungen, die aus zwei Phasen aufgebaut sind, werden die Körner der einen Phase bei anderem Druck als die der zweiten Phase die charakteristischen Gleitstreifen aufweisen.

Es ist demnach im allgemeinen vergeblich, für derartige Legierungen die Elastizitätsgrenze durch eine einzige, bestimmte Zahl angeben zu wollen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 1237—40. [21/4.*].) MEYER.

M. Hasselblatt, *Über die lineare Krystallisationsgeschwindigkeit isomorpher Mischungen*. Durch die Arbeit von BOGOJAWLENSKI u. SSACHAROW (Berichte der Naturforschergesellschaft an der Universität JURJEV [Dorpat] 15. 4) ist die Frage der *Krystallisationsgeschwindigkeit isomorpher Gemische* an der Hand mehrerer Beispiele in vieler Hinsicht klargestellt worden, es erschien jedoch wünschenswert, die Frage an einigen weiteren Beispielen zu studieren. Dies ist in der vorliegenden Arbeit geschehen; außerdem wurden mehrere Schmelzdiagramme ausgearbeitet, um Anhaltspunkte zur Beurteilung der Temp. an der Krystallisationsgrenze zu erhalten. Die Messungen der Krystallisationsgeschwindigkeit wurde nach der meist angewandten Methode der U-förmigen Röhren von ungefähr 0,7—1,7 mm Durchmesser ausgeführt, die an einer in mm geteilten Glasskala in einem mit Rührung versehenen Wasserbade befestigt waren. Die *Schmelzdiagramme* wurden auf Grund eines volumetrischen Verfahrens ausgearbeitet. Es wurde die Schmelze in dem zur Messung der Krystallisationsgeschwindigkeit benutzten U-Rohres bei möglichst großer Unterkühlung von einer Seite geimpft. Da unter diesen Umständen der weitaus größte Teil der Schmelze gleich an der Krystallisationsgrenze erstarrte, und die Krystallisationsgeschwindigkeit die ganze Zeit stationär blieb, so muß auch die Zus. der entstehenden Krystalle im ganzen Rohr dieselbe sein, d. h. die Schmelze erstarrt zu einem Bündel parallel gerichteter, nahezu homogener Krystalle. Wird das U-Rohr mit den so gebildeten Krystallen in einem Bade allmählich erwärmt, so wird bei beginnendem Schmelzen die Fl., welche bei den untersuchten Systemen stets ein größeres Volumen besaß als die Krystalle, zuerst die bei der Krystallisation gebildeten Hohlräume ausfüllen. Dann wird durch die immer vorhandenen feinen Kanäle zwischen den einzelnen Krystallen des Krystallbündels ein Teil der Schmelze emporgetrieben und wird über den Krystallen sichtbar. Bei weiter fortschreitender Schmelzung heben sich die beiden Flüssigkeitsmenisken, und der Krystallfaden wird immer dünner. Die U-Röhre wurde, wie bei der Messung der Krystallisationsgeschwindigkeit, an einer Glasskala befestigt, und die Höhe der Krystalle auf beiden Seiten, später aber die Höhe der Flüssigkeitsmenisken, sowie die zugehörigen Badtemp. notiert. Die Schmelze selber wurde als Dilatometerflüssigkeit verwendet. Die so erhaltene Abhängigkeit des Volumens von der Temp. gestattet, die Temp. des Beginnes und des Endes der Schmelzung zu ermitteln. Der Hauptvorteil des beschriebenen Verfahrens liegt im geringen Stoffverbrauch: meist genügt für eine v, t -Kurve 0,1 g Substanz. Die Einzelheiten der umfangreichen Arbeit lassen sich im Referat nicht wiedergeben, u. es muß die Zusammenfassung genügen. „Es wurden die Schmelzdiagramme folgender Systeme mit lückenloser

Mischkrystallbildung bestimmt: *Cadmiumnitrat-Calciumnitrat*; *m-Chlornitrobenzol-m-Bromnitrobenzol*; *m-Chlornitrobenzol-m-Jodnitrobenzol*, *m-Bromnitrobenzol-m-Jodnitrobenzol*, *m-Bromnitrobenzol-m-Fluornitrobenzol* und *m-Chlornitrobenzol-m-Fluornitrobenzol*“. Die Systeme *Azobenzol-Benzalanilin* und *Benzalanilin-Benzylanilin* haben entgegen früheren Literaturangaben keine kontinuierlichen Schmelzkurven mit Minima, sondern eutektische Punkte. Die Werte der Krystallisationsgeschwindigkeit sind ermittelt worden für die Systeme: $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O + Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$; *m-Chlornitrobenzol-m-Jodnitrobenzol*; *m-Bromnitrobenzol-m-Jodnitrobenzol*; *m-Bromnitrobenzol-m-Fluornitrobenzol*, *m-Chlornitrobenzol-m-Fluornitrobenzol*, *Azobenzol-Benzylanilin*, *Azobenzol-Benzalanilin*, *Benzylanilin-Benzalanilin*; teilweise auch für das System *m-Jodnitrobenzol-m-Fluornitrobenzol*. Es wurde ebenso, wie von BOG-JAWLENSKI u. SSACHAROW, eine stetige Änderung der Krystallisationsgeschwindigkeit mit der Zus. gefunden; auch konnte die Beobachtung dieser Autoren, daß die Krystallisationsgeschwindigkeit im heterogenen Gebiet sehr klein ist, bestätigt werden, ebenso die Folgerung, daß die Krystallisationsgeschwindigkeit ihren maximalen Wert ebenso wie die reinen Stoffe bei etwa 20–30° Unterkühlung erreicht. Die Abhängigkeit der Krystallisationsgeschwindigkeit von der Badtemp. ist für isomorphe Stoffe dieselbe, wie für die reinen Stoffe. Verhält sich eine der Komponenten anomal, so nimmt das Gemisch in seinem Verhalten eine Mittelstellung zwischen den Komponenten ein. Die maximale Krystallisationsgeschwindigkeit isomorpher Gemische zeigt in einigen Fällen einen ausschlaggebenden Einfluß der Temp. an der Krystallisationsgrenze; in anderen Fällen war ein solcher nicht zu bemerken, und die Krystallisationsgeschwindigkeit verhielt sich additiv, wobei die Kurven mehr oder weniger unter der Geraden blieben. Bei den Gemischen mit einer Lücke der Mischkrystallbildung nimmt die Krystallisationsgeschwindigkeit von den reinen Stoffen zur Mitte zu stark ab, wenn auch weniger, wie bei den Stoffen ohne Mischkrystallbildung. Bei der Krystallisation der an beiden Stoffen konzentrierteren Gemische bilden sich Konzentrationsdifferenzen aus; infolgedessen weisen die einzelnen Werte der Krystallisationsgeschwindigkeit starke Schwankungen auf. (Ztschr. f. physik. Ch. 83. 1–39. 15/4. [Januar] Göttingen. Inst. f. Physikal. Chem.)

FISCHER.

G. A. Perley und Alan Leighton, *Vorläufige Studien über direkte photographische Positive*. Nach WATERHOUSE (Proc. Asiatic Soc. of Bengal, Aug. 1890) werden direkte Positive mit Eikonogenentw. unter Zusatz von Phenylthiocarbamid erhalten. Vff. untersuchen diesen Prozeß näher, wobei sie als Entwickler Hydrochinon mit Zusatz von *Thiocarbamid* verwenden. Das Erscheinen eines Positives hängt, wenn die übrigen Bedingungen, insbesondere die Konzentration des Entwicklers fixiert wird, außerordentlich stark von der Temp. ab. Schon 2° Temperaturänderung bringen das Positiv vollständig zum Verschwinden. Untersucht wurde außerdem der Einfluß folgender Umstände: Expositionsdauer, Entwicklungsdauer, Plattengröße, Konzentration des Thiocarbamids, des Hydrochinons, Na_2CO_3 , Na_2SO_3 u. des W. Es wurde stets die gleiche Emulsion verwendet und die gleiche Lichtquelle. Die optischen Bedingungen waren: Lichtquelle COOPER-HEWITTSche Hg-Lampe; Temp. 12°; 0,0030 g Thiocarbamid, 0,0378 g Hydrochinon, 0,2837 g Na_2SO_3 , 0,0567 g Na_2CO_3 u. 12,7627 g W. pro Quadratzoll der Platte. Ein Überschuß der Bestandteile, die die Entw. des latenten Bildes fördern, ergibt ein teilweises Negativ statt des gewünschten Positives. Eine unzureichende Menge gibt gleichmäßige Entw. u. Schleier. Ein Überschuß von Thiocarbamid wirkt lösend auf die Emulsion; bei unzureichender Qualität wird das n. dünne Negativ nicht merklich beeinflußt. Auch für 18° werden brauchbare Bedingungen angegeben. Thiocarbamid gibt bläuliche, *Allylthiocarbamid* rote Positive. Als Nachteile des Verf. sehen die Vff.

an: die bläuliche Farbe des Positives, das anfängliche Erscheinen eines dünnen Negatives, ein gelber Schleier infolge von reflektiertem Licht. (Journ. of Physical. Chem. 17. 235—48. März 1913. [Sept. 1912.] 8. Internat. Kongreß f. angewandte Chem. New York. New Hampshire College. Durham.) BYK.

E. G. Goldberg, *Das Auflösungsvermögen von photographischen Platten*. Das Vermögen der photographischen Platten, feine Details wiederzugeben, kann nicht, wie man wohl angenommen hat, durch Angabe einer einzigen Zahl, des Auflösungsvermögens, bestimmt werden. Es müssen 2 voneinander unabhängige Eigenschaften unterschieden werden: der Trübungsfaktor, der als Maß der optischen Trübung der empfindlichen Emulsion angesehen werden kann, und die Auflösungsgrenze, die wahrscheinlich von dem Grade der Verschiedenheit in der Lichtempfindlichkeit von einzelnen Körnern der Emulsion abhängt. Vf. hat Methoden zur zahlenmäßigen Best. des Trübungs-faktors u. zur relativen Ermittlung der Auflösungsgrenze ausgearbeitet. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 12. 77—92. April 1913. [4/11. 1912.] Leipzig. Kgl. Akad. f. graphische Künste.) BYK.

Karl Schaum, *Über Photodromie*. Unter Photodromie versteht Vf. die die Adsorption an Gefäßwänden entweder fördernde oder störende Wrkg. des Lichtes. Er unterscheidet neben der eigentlichen photodromen Adsorption die Beeinflussung der Krystallisation u. der Konzentration, die ebenfalls indirekt den Grad der Abscheidung an den Gefäßwänden beeinflussen. Die Änderung der Konzentration folgt theoretisch aus dem Strahlungsdruck. Dabei können photodrome Effekte durch photochemische, kolloidchemische, Temperatur- und Verdunstungswirkungen überlagert werden. Einige Verss. wurden von **H. Stintzing** ausgeführt. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 12. 93—100. März. [Februar.] Leipzig. Photochem. Abt. d. Physikal.-Chem. Inst.) BYK.

W. Friedrich, *Eine neue Interferenzerscheinung bei Röntgenstrahlen* (vgl. S. 1387). Auch nichtkrystallinische Körper wie Klebwachs, Canadabalsam, Paraffin, Paraffinöl, Bernstein und Meerschaum geben Interferenzerscheinungen mit Röntgenstrahlen, besonders deutlich das Klebwachs. Vf. faßt die Erscheinungen als Beugung am Atom, bezw. Molekül auf. (Physikal. Ztschr. 14. 317—19. 15/4. [10/3.] München. Inst. f. theoretische Physik d. Univ.) BYK.

J. Stark, *Zur Diskussion des Verhaltens der Röntgenstrahlen in Krystallen*. Vf. deutet die von **FRIEDRICH** (vorst. Ref.) als Interferenz aufgefaßte Erscheinung durch das größere Durchdringungsvermögen der Röntgenstrahlen in gewissen bevorzugten Richtungen (Physikal. Ztschr. 14. 319—21. 15/4. [10/3.] Aachen. Physikal. Inst. d. Techn. Hochschule.) BYK.

G. Polya, *Über Molekularrefraktion*. Vf. untersucht mathematisch die elektrische und thermodynamische Bedeutung des Ausdrucks $\frac{M}{d} \frac{D-1}{D}$ (M Mol.-Gew., d Dichte, D DE. = Quadrat des Brechungsexponenten. (Physikal. Ztschr. 14. 352—55. 15/4. [21/2.]) BYK.

Thomas Stewart Patterson, *Ein Versuch zur Ableitung einer qualitativen Beziehung zwischen Temperatur und Drehung für Licht aller Brechbarkeiten einiger aktiven Stoffe im homogenen und gelösten Zustande*. (Vgl. S. 235.) Die Tatsache, daß einige opt.-akt. Stoffe bei bestimmten Temp. Maxima oder Minima der

Rotation zeigen, die bei nahe verwandten Stoffen nicht sehr fern voneinander auf ähnlichen Temperaturrotationskurven liegen, aber bei größeren Unterschieden sich weiter voneinander entfernen, erklärt das Auftreten entgegengesetzter Temperaturkoeffizienten der Rotationen analoger Stoffe dadurch, daß das empirisch erreichbare Temperaturintervall vor oder hinter dem Maximum der Drehung liegt, das selbst nicht beobachtet werden kann. Bei dem in der Regel zu kleinen zugänglichen Temperaturbereich ist es auch nicht möglich, die Gestalt der Kurven mathematisch zu bestimmen, doch kann man aus dem Zusammenhang zwischen Lage und Wert des Maximums bei analogen Verbb. und aus dem in einzelnen Fällen beobachteten Auftreten von Wendepunkten in den Kurven schließen, daß die Rotation eine in Phase u. Amplitude variable periodische Funktion der Temp. ist. An zahlreichen, der Literatur entnommenen Daten, die sich alle auf Derivate der d-Weinsäure beziehen, wird gezeigt, daß diese Vorstellungen ausreichen, um in die Fülle der anscheinend regellosen Drehungswerte dieser Klasse von Verbb. eine zunächst allerdings nur qualitative Ordnung zu bringen. Sie ermöglichen auch eine Erklärung des Verhaltens opt.-akt. Stoffe in Lsgg., wenn man annimmt, daß der *Einfluß von Lösungsmitteln* in einer Verschiebung des Maximums des d-Weinsäureäthylesters zu tieferen Tempp. unter gleichzeitiger größerer oder kleinerer Änderung der Amplitude und meist nur geringer Änderung der Periode besteht.

Eine einzelne Verb. hat für die verschiedenen Farben typisch ähnliche Kurven, die für Violett eine etwas größere Amplitude, als für Rot haben, während gleichzeitig die Kurven für kürzerwelliges Licht etwas hinter denen für längerwelliges Licht in der Phase zurückbleiben, woraus sich als notwendige Folge das Auftreten der *abnormalen Rotationsdispersion* in demjenigen Temperaturbereich ergibt, in welchem sich die Kurven der verschiedenen Farben schneiden, was in der Nähe der Schwingungsknoten erfolgt; Verbb. mit normaler Dispersion befinden sich in Temperaturbereichen, in denen die Kurven parallel laufen, also Schwingungsbäuche bilden. Hiermit ist auch erklärt, daß oft abnormale Dispersion und großer Temperaturkoeffizient zusammenfallen. Wenn nun verschiedene Lösungsmittel die Rotationskurven längs der Temperaturachse verschieden stark verschieben, so ist ohne weiteres verständlich, daß dieselbe opt.-akt. Substanz in einem Lösungsmittel normale, in einem anderen aber abnormale Dispersion zeigt.

Experimentelles. *d-Weinsäure-n-propylester*, $K_{p_{17}}$ 173–174°, $D_{15,36}$ 1,1420, $D_{75,8}$ 1,0836, $D_{187,0}$ 0,9927, $[\alpha]_D^{16,5} = +12,22^\circ$, $[\alpha]_D^{147,3} = +17,82^\circ$, $[\alpha]_D^{173,0} = +17,70^\circ$. — *d-Weinsäureisopropylester*, $K_{p_{16}}$ 157–158°, $D_{13,60}$ 1,1162, $D_{70,75}$ 1,0513, $D_{155,0}$ 0,9734, $[\alpha]_D^{15,3} = +20,55^\circ$, $[\alpha]_D^{136,0} = +24,82^\circ$, $[\alpha]_D^{173,0} = +24,63^\circ$. — *d-Weinsäureallylester*, aus d-Weinsäure beim wiederholten Kochen mit Allylalkohol, $K_{p_{20}}$ 191°, $K_{p_{16}}$ 182°, $K_{p_{10}}$ 171°, $D_{26,8}$ 1,1874, $D_{48,75}$ 1,1654, $D_{80,0}$ 1,1350, $D_{148,5}$ 1,0669, $[\alpha]_D^{15,6} = +15,28^\circ$, $[\alpha]_D^{131,6} = +18,82^\circ$, $[\alpha]_D^{168} = +18,44^\circ$. — *d-Weinsäureisobutylester*, $F. 73-74^\circ$, $K_{p_{21}}$ 185°, $D_{75,2}$ 1,0309, $D_{88,2}$ 1,0206, $D_{97,7}$ 1,0105, $[\alpha]_D^{68,1} = +19,83^\circ$, $[\alpha]_D^{97,5} = +20,44^\circ$. — *l-Weinsäureisobutylester*, $D_{98,2}$ 1,0107, $D_{108,6}$ 1,0075, $D_{130,2}$ 0,9809, $D_{146,0}$ 0,9649, $[\alpha]_D^{78,8} = -20,01^\circ$, $[\alpha]_D^{121,3} = -20,57^\circ$, $[\alpha]_D^{148,7} = -20,29^\circ$. — *d-Weinsäureisoamylester*, $K_{p_{16}}$ 195°, $D_{14,75}$ 1,0631, $D_{77,0}$ 1,0080, $D_{187,0}$ 0,9278, $[\alpha]_D^{15,6} = +11,32^\circ$, $[\alpha]_D^{157,0} = +16,79^\circ$, $[\alpha]_D^{178,0} = +16,69^\circ$. — *d-Weinsäure-sec-octylester*, aus d-Weinsäure und sec-Octylalkohol bei 4-tägigem Durchleiten von HCl bei 100°, $K_{p_{15}}$ 239°, K_{p_3} 194°, $D_{18,6}$ 1,0006, $D_{53,1}$ 0,9727, $D_{100,1}$ 0,9353, $[\alpha]_D^{16,4} = +10,25^\circ$, $[\alpha]_D^{74,4} = +12,54^\circ$, $[\alpha]_D^{159,0} = +13,75^\circ$, $[\alpha]_D^{176,0} = +13,64^\circ$. — *d-Weinsäurebenzylester*, aus d-Weinsäure und Benzylalkohol bei mehrstdg. Kochen, $F. ca. 50^\circ$, K_{p_4} 250–270° (kann nur in kleinen Mengen destilliert werden), $D_{72,2}$ 1,2036, $D_{96,8}$ 1,1808, D_{152} 1,1322, D_{167} 1,1184, $[\alpha]_D^{21,2} = +19,50^\circ$, $[\alpha]_D^{116,0} = +22,0^\circ$, $[\alpha]_D^{170,8} = +21,49^\circ$. (Journ. Chem. Soc. London 103. 145–77. Februar. Glasgow. Univ. Org. Chem. Department.)

J. F. Sirks, *Messungen über die ultraviolette magnetische Drehung in Gasen*. Die Messung erfolgt mit einer Halbschattenmethode für O_2 , CO_2 , H_2 . Das Meßgebiet ist etwa 250–400 μ . Die Dispersion steigt in der Reihenfolge O_2 , CO_2 , H_2 . Da die Methode nur relative Werte gibt, so wurde mit der bekannten Drehung das W . geeicht. Die Kenntnis der Absolutwerte der VERDETSCHEN Drehungskonstanten ermöglicht den Anschluß an die Messungen von SIERTSEMA im sichtbaren Gebiet. Die aus den Dispersionskurven gefundenen Werte der spezifischen Ladung des Elektrons stimmen mit der Annahme eines einzigen Elektrons im Wasserstoff nicht überein. (Physikal. Ztschr. 14. 336–343. 15/4. [Oktober 1912.] Delft. Physikal. Inst. d. Techn. Hochschule.) BYK.

O. v. Baeyer, O. Hahn und L. Meitner, *Das magnetische Spektrum der β -Strahlen des Radioaktiniums und seiner Zerfallsprodukte*. Vff. stellen kräftige Aktiniumpräparate in dünner Schicht auf dünnen Drähten her. Sie nehmen das magnetische β -Strahlspektrum von Radioaktinium u. Aktinium X + dem aktiven Niederschlag auf, wobei sie die Geschwindigkeit der einzelnen β -Strahlen bestimmen. Sie weisen ferner nach, daß die früher beim Radioaktinium aufgefundenen Strahlen, bei denen die Frage, ob sie schnelle β - oder weiche γ -Strahlen sind, offen gelassen worden war, in der Tat γ -Strahlen sind. (Physikal. Ztschr. 14. 321–23. 15/4. [10/3.] Berlin. Physikal. und Chemisches Inst. d. Univ.) BYK.

Georg Wulff, *Grundlagen der Krystallröntgenogrammetrie*. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1913. 260–61. — C. 1913. I. 1388.) BYK.

N. Botez und H. Hertenstein, *Einige Beobachtungen über Wärmeleitung in Kristallen*. Vff. bestimmen nach der von W. VOIGT angegebenen Methode der Zwillingplatten die relativen Wärmeleitfähigkeiten von Quarz, Beryll, Kalkspat, Eisenglanz, Apatit, Baryt, Zinnstein, Rutil. (Physikal. Ztschr. 14. 332–36. 15/4. [Januar.] Göttingen. Physikal. Inst. d. Univ.) BYK.

A. Eucken, *Über das Wärmeleitvermögen, die spezifische Wärme und die innere Reibung der Gase*. (Vgl. Physikal. Ztschr. 12. 1101; C. 1912. I. 318.) Unter der Annahme eines vollständigen Energieaustauschs der Moleküle beim Zusammenstoß beträgt in der Formel $k = Kc_v\eta$ (k = Wärmeleitvermögen, c_v = spezifische Wärme bei konstantem Volumen, η = innere Reibung, K = ein Zahlenfaktor), K für die Translationsenergie der Gasmolekeln 2,5, für die Rotationsenergie 1; für die Schwingungsenergie liegt der Faktor k zwischen 1 und 1,5; für die Gesamtenergie ergibt sich daher ein entsprechender Mittelwert. Die Ergebnisse einer Anzahl neuer Messungen des Wärmeleitvermögens sind bei 273,1° absol., für: He $3365 \cdot 10^{-7} \frac{\text{cal.}}{\text{cm grad sec.}}$; H_2 3980; CO 542,5; NO 554,5; Cl_2 183,0; CO_2 336,0; N_2 0

Gas	$k \cdot 10^7$	T	$k \cdot 10^7$	T
He	1484	81,4	518	20,9
H_2	1324	81,6	325	21,1
CO	402,0	198,4	165,0	82,1
NO	416,0	201,4	—	—
N_2O	271,0	201,3	—	—
NH_3	441,0	237	382,0	215,5
CH_4	494,0	197,5	224,8	91,5
C_2H_4	323,5	235,8	257,2	202,0
C_2H_6	343,2	239,5	272,7	202,7

351,5; H_2S 304,5; SO_2 195,0; CS_2 161,5; NH_3 513,5; C_2H_2 440; CH_4 714,5; C_2H_4 407,0; C_2H_6 426,0. Bei tiefen Temp. wurden die in der Tabelle auf S. 1950 angegebenen Werte erhalten.

Die beobachteten Werte für K stimmen in einer Anzahl von Fällen mit den berechneten überein, was auf vollständigen Energieaustausch hindeutet; von Interesse ist, daß sich K bei H_2 bei sehr tiefen Temp. dem für einatomige Gase gültigen Werte 2,5 nähert. In einigen Fällen sind die beobachteten Werte für K erheblich kleiner als die berechneten, wohl infolge unvollkommenen Energieaustausches. Beim He ist der Energieaustausch der Translationsenergie insbesondere bei tiefen Temp. unvollständig; bei H_2S , H_2O , NH_3 , CO ist die Abweichung zwischen dem berechneten und beobachteten Wert von K vermutlich durch die Unvollständigkeit des Austausches der Rotationsenergie zu erklären. Bei N_2 , O_2 und CO sprechen die Beobachtungen für einen Abfall der Molekularwärme von etwa 5–10% zwischen 273 und 80° absol.; beim CH_4 tritt offenbar kein Abfall ein. Die Berechnung der AVOGADROSCHEN Zahl führt auf Grund der Theorie CHAPMANS (Proc. Royal Soc. London, Serie A. 86. 411; C. 1912. I. 1878) bei den Gasen N_2 , O_2 , Ar, CO_2 im Mittel zu dem Werte $63 \cdot 10^{22}$. (Physikal. Ztschr. 14. 324–32. 15/4. [10/3.] Berlin. Physikal.-chem. Inst. d. Univ.)

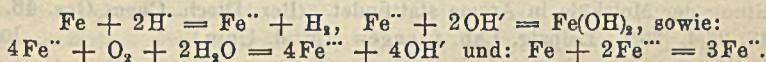
BYK.

Anorganische Chemie.

F. Sommer, *Anorganische Experimentalchemie im Jahre 1912*. Bericht über die Forschungsergebnisse. (Fortschr. der Chemie, Physik u. physik. Chemie 7. 113–25. 1/5.)

FÖRSTER.

Gino Gallo, *Über Rostbildung*. Es wird ein Überblick gegeben über die bisherigen Theorien über diesen Gegenstand. Auf Grund seiner Unterss. über die verschiedene Potentialspannung eines *Kohle-Eisen-Elementes* bei Verwendung verschiedener Elektrolyte schließt sich Vf. der *elektrolytischen Theorie über das Rosten des Eisens* (vgl. WHITNEY, Journ. Americ. Chem. Soc. 25. 391) an im Sinne der folgenden Ionengleichungen:



Zum Schluß bestätigt Vf., daß die Ggw. von S als Eisen-, bezw. Mangansulfür ein erheblich beschleunigenden Einfluß auf das Rosten ausübt, da dasselbe wegen seiner ungleichmäßigen Verteilung an der Oberfläche des Eisens zu elektrischen Spannungsdifferenzen mit der Umgebung und damit zu elektrolytischen Prozessen Anlaß gibt. (Gazz. chim. ital. 43. I. 288–98. 11/3. Rom. Chem. Lab. z. Unters. von Konstruktionsmaterialien d. Ingenieurschule.)

CZENSNY.

Georges Charpy und André Cornu, *Über die Umwandlungen der Eisen-Siliciumlegierungen*. Um den Einfluß eines Gehaltes an Silicium auf die kritischen Punkte des Eisens festzustellen, wurde nicht die Erhitzungs- u. Abkühlungskurve festgelegt, sondern die Dilatation bei verschiedenen Temp. gemessen. Bei einem Eisen mit 0,10 C, 0,30 Mn und 0,20–4,5% Si wurde der Dilatationskoeffizient zwischen 0 u. 700° nur unmerklich durch den Si-Gehalt beeinflußt. Die Anomalie des Ausdehnungskoeffizienten, die man bei kohlenstoffarmem Eisen zwischen 800 und 900° findet, verschwindet mit wachsendem Si-Gehalt und ist bei einem Gehalt von 1,30% Si nicht mehr zu bemerken. Demnach erhält man für Eisen mit mehr als 1,30% Si zwischen 0 und 900° eine fast geradlinige Ausdehnungskurve, wie

man sie aus anderen Ursachen auch bei den Fe-Ni-Legierungen antrifft. Bei einer zweiten Eisenprobe mit 0,35% C und 0,80% Mn wurden dieselben Beobachtungen gemacht. Die Rekaleszenzkurven dieser Eisenproben zeigen einen kritischen Punkt in der Nähe von 700°, dessen Bedeutung noch nicht klargestellt ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 1240—43. [21/4.*]) MEYER.

A. Simon, *Bleibaum im Kieselsäuregel*. (Vgl. HATSCHKE und SIMON, Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 10. 265; C. 1912. II. 592.) Durch Reduktion von Blei mittels Zink aus einem bleiacetathaltigen Kieselsäuregel erhielt Vf. einen im Gel befindlichen Bleibaum. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 12. 171. April. [13/3.] London.) GROSCHUFF.

A. Sieverts und H. Oehme, *Die Dampfdrucke flüssiger Zinnamalgame mit niedrigen Quecksilbergehalten*. Bei den Verss., die Löslichkeit der einatomigen Gase He und Ar in festen und fl. Metallen festzustellen (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2576; C. 1912. II. 1424) gelang es in keinem Falle, eine sicher meßbare Absorption nachzuweisen. Man wählte deshalb ein einatomiges Gas, dessen Löslichkeit in Metallen sicher bekannt ist, nämlich den *Quecksilberdampf*. Als lösendes Metall diente *Zinn*, weil dieses leicht schmelzbar ist, praktisch keinen Dampfdruck hat und mit Hg keine chemischen Verbb. bildet. An Hand von Skizzen beschreiben Vf. die benutzte Apparatur, sowie die Ausführung der Verss.; die Daten sind in Tabellen zusammengestellt. Vf. fassen die Ergebnisse folgendermaßen zusammen. Die Dampfdrucke fl. Zinnamalgame von 0,8—8% Quecksilber sind bei einer gegebenen Temp. zwischen 300 u. 360° und für Drucke von 2—70 mm Quecksilbersäule der Konzentration des gelösten Hg annähernd proportional. Zwei einzelne Versuchsreihen mit 2 und 10% Hg ergaben die gleiche Gesetzmäßigkeit für 515 und 528° und ein Druckintervall von 173—886 mm Hg. Die Auflösung des einatomigen Hg-Dampfes in fl. Zinn gehorcht also dem HENRYschen Gesetz, während bei den metallischen Lsgg. zweiatomiger Gase die gelöste Menge der Quadratwurzel aus dem Gasdruck proportional ist. Das Ergebnis spricht dafür, daß die Anwendung des Verteilungssatzes auf die Lsgg. von Gasen in Metallen zulässig ist, und daß bei der Absorption zweiatomiger Gase (H_2, O_2, N_2) in dem Metall eine Aufspaltung der Moleküle in Atome stattfindet. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1238 bis 1246. 26/4. [26/3.] Leipz. Lab. f. angew. Ch. d. Univ.) JOST.

Oechsner de Coninck und Ducelliez, *Bestimmung des Atomgewichts des Kupfers*. Die Best. erfolgte durch Überführung von reinem metallischen Cu in CuO durch Glühen des aus ersterem dargestellten Nitrats. Das reine Cu wurde nach VIGOUROUX durch Fällen einer Kupferchlorürlsg. mit Al und Reduktion des gefällten Metalles im H-Strom erhalten. Gefunden wurde das At.-Gew. des Cu im Mittel zu 63,549. (Revue générale de Chimie pure et appl. 16. 122—23. 13/4.) DÜSTERBEHN.

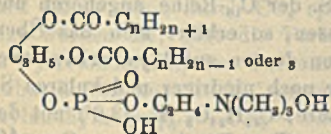
H. Copaux, *Die Basizität der komplexen Wolframate*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 324—32. 5/4. — C. 1913. I. 689.) DÜSTERBEHN.

Organische Chemie.

A. Windaus und C. Resau, *Methylisohexylketon, ein Abbauprodukt des Cholesterins*. (Zur Kenntnis des Cholesterins XVI.) (15. Mitteilung siehe: WINDAUS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2421; C. 1912. II. 1340.) Das Auftreten einer wohlriechenden Substanz unter den Oxydationsprodukten des Cholesterins ist u. a. von

DORÉE und GARDNER, Journ. Chem. Soc. London 93. 1330; 95. 638; C. 1908. II. 676; 1909. I. 1427) und von DIELS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2597; C. 1908. II. 766) beobachtet worden. Später fand WINDAUS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3773; C. 1909. II. 1631), daß nur solche Cholesterinverb., welche die Isopropylgruppe des Cholesterins unverändert enthalten, diesen Körper geben. Die Vff. haben durch Oxydation des Cholesterylacetats in sd. Eg. mittels CrO_3 in 50%ig. Essigsäure die wohlriechende Verb. in einer zur Unters. hinreichenden Menge dargestellt, und als das von DARZENS (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 152; C. 1905. I. 589) dargestellte *Methylisohexylketon* mit Hilfe des Semicarbazons identifiziert. — *p*-Nitrophenylhydrazon des *Methylisohexylketons*, $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}_2$. Tiefgelbe Krystalle; F. 83° ; ist sehr zersetzlich. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1246—48. 26/4. [3/4.] Freiburg i. B. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

C. Paal und Hermann Oehme, Über katalytische Wirkungen kolloidaler Metalle der Platingruppe. IX. Die Hydrogenisation des *Eilecithins*. Anschließend an frühere Verss. über die Hydrogenisation von Fetten (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1541; C. 1909. I. 1800) haben Vff. jetzt die *Lecithine* (Formel nebenstehend) in den Kreis ihrer Unterss. gezogen. Diese Stoffe enthalten neben gesättigten auch ungesättigte Fettsäurereste. Die gleiche Erscheinung wie bei den Fetten, eine beträchtliche Erhöhung des F. durch die Hydrogenisation, beobachtete man auch beim *Eilecithin*. Denn diese amorphe, halbfeste Substanz lieferte eine weiße, pulverisierbare, krystalinische M.



Durch Verseifung mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ zerfällt das Hydrolecithin in Glycerin, Phosphorsäure, Cholin und Barytseife, aus der sich ein Gemisch von festen, krystalisierten Fettsäuren abscheiden ließ. Neben hauptsächlich Stearin- und Palmitinsäure enthält das Gemisch Myristinsäure (oder Laurin-, bezw. Caprinsäure). — Aus der hohen Jodzahl 55,3 des untersuchten *Eilecithins* geht hervor, daß in ihm neben oder an Stelle von Ölsäure, $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$, noch ungesättigtere SS., wie Linolsäure, $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_2$, oder Linolensäure, $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_2$, vorhanden sein müssen, die bei der Hydrogenisation sämtlich in Stearinsäure, $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$, übergehen. — Aus der Auffindung von mindestens drei verschiedenen gesättigten Fettsäuren unter den Verseifungsprodd. des Hydrolecithins ersieht man, daß dieses, ebenso wie das Ausgangsprod., keine einheitliche Substanz sein kann, sondern mindestens aus zwei Lecithinen bestehen muß.

Das verwendete Lecithin. puriss. ex ovo, bildete eine rotbraune, wachsähnliche, amorphe M.; ll. in Methyl- und Äthylalkohol, Chlf., CS_2 und Bzl.; fast unl. in Aceton. Unter der Annahme, daß Palmityllinolylecithin, $\text{C}_{42}\text{H}_{82}\text{O}_6\text{NP}$, vorliegt, zeigt das Handelsprod. einen zu hohen Gehalt an N und P. — Ausgeführt wurde die Reduktion in dem schon früher benutzten, mit Gasbürette verbundenen Schüttelgefäß; das Lecithin wurde in absol. A. gelöst u. mit der wss. Lsg. des kolloidalen Pd vermischt. Anfangs wurde der H_2 ziemlich rasch aufgenommen; das in A. schwerer l. Hydrolecithin begann nach einiger Zeit sich abzuscheiden. In mehreren Verss. zeigte sich übereinstimmend, daß mehr H_2 aufgenommen wurde, als die Jodzahl erwarten ließ; die Ursache ist noch nicht aufgeklärt. — Das *Hydrolecithin* (Ausbeute ca. 80—90% vom Gewicht des Ausgangsmaterials) bildet ein weißes Krystallmehl, das u. Mk. würfelförmig ausgebildete Kryställchen zeigt; derbe Krystalle aus wss. A. bei langsamer Krystallisation, sintert bei $83\text{--}84^\circ$, zers. sich über 150° unter Schwärzung; erheblich schwerer l. als Lecithin; unl. in W., fast unl. in Aceton, wl. in Ä., zwl. in Methyl- u. Äthylalkohol, CS_2 und Bzl. in der Kälte,

ll. in der Wärme; reichlich l. in k. Chlf., noch mehr in w. Chlf. Die Jodzahl war noch 3,13.

Bestand das verwendete Lecithin im wesentlichen aus Palmityllinolylecithin, $C_{41}H_{83}O_9NP$, so mußte es durch Hydrogenisation in Palmitylstearyllecithin, $C_{41}H_{86}O_9NP$, übergehen, was auch durch die Analyse bestätigt wurde. Die Hydrogenisation der Lecithine bietet somit die Möglichkeit, aus unreinen, nicht krystallisierenden Ausgangsmaterialien zu Lecithinen zu gelangen, die sich vermöge ihrer schwereren Löslichkeit u. ihrer Krystallisationsfähigkeit leicht frei von Zersetzungs- u. Nebenprodd. erhalten lassen. — Die Verseifung des Hydrolecithins geschah in Methylalkoholsg. mit konz., wss. $Ba(OH)_2$ in geringem Überschuß durch 2-stünd. Sieden. Dabei scheiden sich die Barytseifen neben tertiärem Bariumphosphat ab. Das gebildete *Cholin* isolierte man als Cholingoldchlorid, $HO \cdot C_2H_4 \cdot N(CH_3)_3 \cdot AuCl_4$; gelbe Nadeln aus A.; F. 243–244°. Zur Isolierung der Fettsäuren zersetzte man die Barytseifen mit warmer HCl; das Gemisch bildet eine weiße, krystallinische M. Durch wiederholte Krystallisation aus A., wobei die Mutterlaugen vereinigt, verdunstet und der Rückstand wieder fraktioniert umkrystallisiert wurde, erhält man drei Fraktionen, eine Hauptfraktion vom F. 64–65°, eine Mittelfraktion vom F. 56–59° und eine Endfraktion vom F. 53–54°. Die Menge der beiden letzteren war gering. Die Hauptfraktion muß nach der Analyse aus Stearinsäure bestehen. Da die im Eilecithin vorhandenen ungesättigten SS. der C_{18} -Reihe angehören und bei der Reduktion in Stearinsäure übergehen müssen, so erklärt sich das Überwiegen dieser S. — F. und C-Gehalt der Endfraktion deuten auf Myristinsäure, $C_{14}H_{28}O_2$, hin; doch kann auch ein Gemisch einer noch niedriger molekularen S., z. B. Caprinsäure, $C_{10}H_{20}O_2$ (F. 30°) oder Laurinsäure, $C_{12}H_{24}O_2$ (F. 43,6°) mit der höher schm. Palmitin- oder Stearinsäure vorliegen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1297–1304. 26/4. [31/3.] Leipzig. Lab. f. angew. Ch. d. Univ.) JOST.

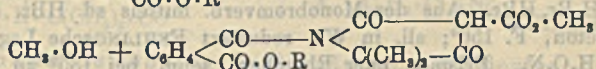
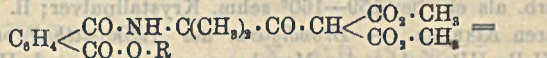
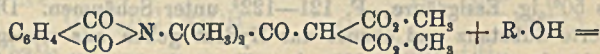
Erich Benary, *Einwirkung von Äthylenbromid, Methylenjodid und Jod auf Aminocrotonsäureester*. Durch Erwärmen von Aminocrotonsäureester mit Äthylenbromid in A. + Pyridin entsteht *Dihydrokollidindicarbonsäureester*, $C_{14}H_{21}O_4N$; bläulich fluoreszierende Nadeln aus h. A. Äthylenbromid wirkt demnach hier wie Acetaldehyd. — Aus Aminocrotonsäureester u. Methylenjodid bildet sich *Lutidin-dicarbonsäureester*, $C_{13}H_{17}O_4N$; weiche Nadeln aus A.; F. 73°. Zunächst dürfte Dihydrolutidindicarbonsäureester entstehen, der unter den Versuchsbedingungen oxydiert wird. — Läßt man auf die Na-Verb. des Aminocrotonsäureesters in Ä. Jod einwirken, so erhält man *Jodaminocrotonsäureester*, $CH_3 \cdot C(NHJ) : CH \cdot COOC_2H_5$; weiche Blättchen aus A. durch W.; F. 83–84°. Der Ester ist gegen verd. Alkali ziemlich beständig, dagegen äußerst empfindlich gegen SS. Übergießt man ihn mit verd. H_2SO_4 , so tritt sofort Verflüssigung der Krystalle ein. Beim Ausäthern erhält man ein braunes Öl, das hauptsächlich aus α -*Jodacetessigester* besteht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1375–77. 26/4. [3/4.]) JOST.

S. Gabriel, *Einwirkung von Arylaminosäurechloriden auf Natriummalon- und -cyanessigester*. I. Bei der Umsetzung von Phthalylglycylchlorid, $C_8H_4O_2 : N \cdot CH_2 \cdot COCl$, bzw. seinen Homologen $C_8H_4O_2 : N \cdot CXY \cdot COCl$ (X resp. Y = H oder Alkyl) mit Na-Malonester in Bzl. sind zunächst substituierte Malonester zu erwarten. Die entstandenen Körper zeigen nach den vorliegenden Beobachtungen (GABRIEL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1238; C. 1909. I. 1691; GABRIEL, COLMAN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1243; C. 1909. I. 1693; GABRIEL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 62; C. 1911. I. 468) eine verschiedene Beständigkeit gegen siedendes Wasser. Während nämlich nach erfolgter Umsetzung beim Abblasen des Bzl. u. überschüssigen Malonesters aus Phthalimidoisobutrylchlorid der Phthalimidoisobutryl-

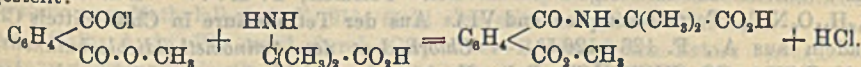
malonester, $C_6H_4O_2 : N \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot CH(CO_2R)_2$, hinterbleibt, gewinnt man aus Phthalylglycylchlorid unter gleichen Bedingungen statt des Malonesterabkömmlings das Essigesterderivat, d. i. den Phthalylglycyllessigester, $C_6H_4O_2 : N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2R$. In den unten beschriebenen Fällen haben sich stets die Malonesterderivate isolieren lassen. Es sind dargestellt worden: I. Malonesterderivate: aus Glykokoll: $C_6H_4O_2 : N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CO_2R)_2$ (1); aus α -Alanin: $C_6H_4O_2 : N \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot CH(CO_2R)_2$ (2); aus Phenylglykokoll: $C_6H_4O_2 : N \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot CH(CO_2R)_2$ (3); aus α -Aminoisobuttersäure: $C_6H_4O_2 : N \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot CH(CO_2R)_2$ (4); aus α -Aminoäthylmethyllessigsäure: $C_6H_4O_2 : N \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot CO \cdot CH(CO_2R)_2$ (5); aus α -Amino-diäthyllessigsäure: $C_6H_4O_2 : N \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CO \cdot CH(CO_2R)_2$ (6); aus β -Alanin: $C_6H_4O_2 : N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CO_2R)_2$ (7); II. Cyanessigesterderivate: aus Glykokoll: $C_6H_4O_2 : N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CN) \cdot CO_2R$ (8); aus α -Aminoisobuttersäure: $C_6H_4O_2 : N \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot CH(CN) \cdot CO_2R$ (9); aus Aminomethyläthyllessigsäure: $C_6H_4O_2 : N \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot CO \cdot CH(CN) \cdot CO_2R$ (10), und zum Vergleich: aus Phenoxyessigsäure: $C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot HC(CO_2R)_2$ (11), u. aus Phenoxyisobuttersäure: $C_6H_5 \cdot O \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot CH(CO_2R)_2$ (12).

— Die Ester (1), (7), (8), (9) und (10) nehmen eine Sonderstellung ein, da sie beim Kochen mit angesäuertem W. unter Abspaltung von CO_2 zers. werden und ferner den Charakter starker SS. tragen. Sie geben nämlich mit NH_3 oder Alkalien neutrale Salze, die durch CO_2 nicht zerlegt werden, während aus den anderen Estern stark alkal., schon durch CO_2 spaltbare Salze erhalten werden. — Wie früher gezeigt worden ist, gibt die Verb. (4) bei der Einw. von Na (bzw. Na-Malonester) ein Pyrrolonderivat, den Carbonester des Benzoylendimethylpyrrolons (I.). Analoge Verbb. liefern nur die Malonesterderivate, die zwischen N und CO eine gem.-Dialkylmethylengruppe — CX_2 — oder — CXY — enthalten, also die Körper (4), (5), (6). Die Ringbildung ist nicht durch die Anwesenheit des Malonesterrestes, — $CH(CO_2R)_2$, bedingt; sie erfolgt auch bei Verbb., die an seiner Stelle den Komplex $CH_2 \cdot CN$, bzw. $CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$, bzw. CH_3 enthalten, z. B. beim Phthalimidoisobutyrylacetonitril. Auch der Benzoylrest ist zu der Rk. befähigt; so gibt der *Benzoylmethylaminoisobutyrylmalonester*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3)_2$, bei der Einw. einer S. das *Phenyltrimethylpyrrolon* (II.).

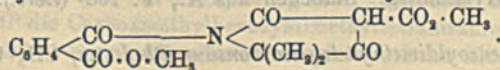
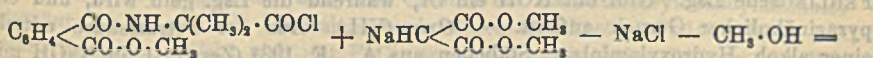
Löst man die Na-Salze der Verb. (4), (5) und (6), die zwischen N und CO ein gem.-Dialkylmethylen enthalten, in A. oder versetzt ihre alkoh. Lsg. mit Na-Alkylat, so entstehen Tetramsäurederivate, deren B. für den Phthalimidoisobutyrylmalonester nach folgendem Schema aufzufassen ist:



Die Konstitution dieser Tetramsäurederivate ist durch folgende Synthese sichergestellt:



Das Chlorid dieser Carboxymethylbenzoylaminoisobuttersäure reagiert dann mit Na-Malonester:

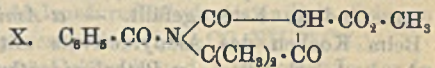
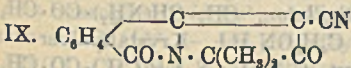
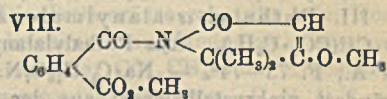
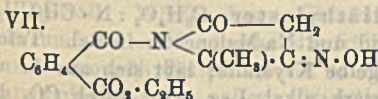
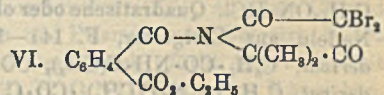
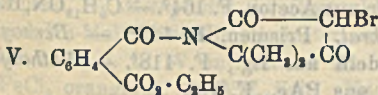
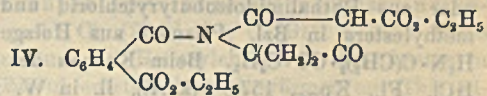
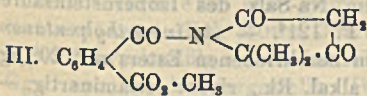
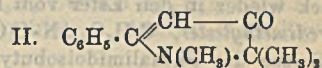
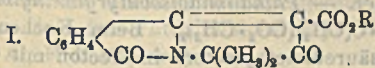


Isomere, strukturverschiedene Verb. erhält man, wenn man einerseits auf den Phthalimidoisobutyrylmalondimethylester Natriumäthylat und andererseits auf den Phthalimidoisobutyrylmalonensäurediäthylester Natriummethylat einwirken läßt. Im ersteren Falle entsteht der Ester $C_2H_5 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NC_6H_7O \cdot CO_2 \cdot CH_3$, in letzterem der Ester $CH_3 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NC_6H_7O \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Alle diese Tetramsäurederivate spalten beim Kochen mit angesäuertem W. die am Tetramsäure ring haftende Carboxalkylgruppe unter B. von Carboxalkylbenzoyldimethyltetramsäure (III.) ab. Beim Kochen mit KJ werden diese Tetramsäurederivate in Phthalsäure, Alkyljodid, CO_2 und Aminomethylbutanon, $H_2N \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot CH_3$, gespalten. — Über die oben erwähnten Verb. (1), (3), (5) bis (8) u. (10) wird später berichtet werden.

I. Phthalimidoisobutyrylmalonensäurediäthylester, $C_8H_8O : N \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. Nach der früher mitgeteilten Darstellungsvorschrift ist die Umsetzung zwischen dem Na-Malonester und dem Phthalimidoisobutyrylchlorid unvollständig, da sich bei der Rk. das gelbe Na-Salz des Phthalimidoisobutyrylmalonesters ausscheidet, daher ein großer Teil des Na dem Na-Malonester entzogen, in dem gelben Na-Salze festgelegt wird und der Einw. des Säurechlorids entgeht. Dieser Übelstand wird durch Verdopplung der Menge des Na-Malonesters beseitigt. Man erhält das Na-Salz des obigen Esters, wenn man Na-Malonester (hergestellt aus 9,4 g Na, 550 ccm Bzl. und 100 ccm Malonester) mit der Lsg. von 50 g Chlorid in 250 ccm Bzl. bis zur B. einer klaren Lsg. schüttelt und 4—5 Tage stehen läßt. Man gewinnt aus dem sich ausscheidenden Na-Salz den freien Ester durch Neutralisieren mit HCl. — $Na \cdot C_{19}H_{20}O_7N$. Gelbliche Nadeln, zll. in W. mit gelber Farbe und alkal. Rk.; beim Einleiten von CO_2 in die Lsg. des Salzes scheidet sich der freie Ester aus. — *Carboxyäthylbenzoyldimethyltetramcarbonsäureäthylester* (IV.). Aus dem Phthalimidoisobutyrylmalonester in A. mittels Na-Äthylatlg. oder aus dem Na-Salz des genannten Esters beim Stehen seiner alkoh. Lsg. Prismen, F. 81°, l. in ziemlich viel k. W. mit saurer Rk., gibt mit $FeCl_3$ eine orangerote Färbung. — $Na \cdot C_{19}H_{20}O_7N$. Weißes Krystallpulver (aus A. + Aceton mittels Ä. gefällt). — *Carboxäthylbenzoyldimethyltetramsäure*, $C_2H_5 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NC_6H_7O_3$ (vgl. Formel III.). Beim Erwärmen des eben beschriebenen Esters mit W. und etwas konz. HCl. Weißes Krystallpulver aus A., F. 198—199° (Zers.); wl. in sd. W. mit saurer Rk., ll. in Alkalien und NH_3 . Färbt sich mit alkoh. $FeCl_3$ kirschrot. — *Ammoniumsalz*, $NH_4 \cdot C_{19}H_{20}O_7N$. Nadeln, l. in W. — *Monobromierter Ester*, $C_{16}H_{16}O_6NBr$ (V.). Aus der Tetramsäure mittels 1 Mol. Br in Chlf. Nadeln mit 1 Mol. W. aus 50%ig. Essigsäure, F. 121—122° unter Schäumen. Die durch Erhitzen entwässerte Substanz und ebenso das Hydrat geben aus wenig sd. Eg. die wasserfreie Verb. als ein bei 159—160° schm. Krystallpulver; ll. in Alkalien, NH_3 und kohlen sauren Alkalien. — *Bromhydrat des Aminomethylbrombutanons*, $H_2N \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot CH_2Br$, HBr. Aus der Monobromverb. mittels sd. HBr. Blättchen u. Tafeln aus Aceton, F. 156°; sl. in W., reduziert FEHLINGSche Lsg. — *Pikrat*, $C_6H_{10}ONBr$, $C_6H_5O_3N_3$. Prismen oder Rhomben, schm. bei 135° zu einer trüben Fl., die bei 147° klar wird. — *Dibromprod.*, $C_{16}H_{16}O_6NBr_2$ (VI.). Aus der Tetramsäure mittels überschüssigem Br in Bzl. Prismen, F. 155°. — *Dichlorderivat*, $C_{16}H_{16}O_6NCl_2$ (Formel entsprechend VI.). Aus der Tetramsäure in Chlf. mittels Cl. Nadeln aus A., F. 126—126,5°. — *Chlorhydrat des Aminomethyldichlorbutanons*, $H_2N \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot CHCl_2 \cdot HCl$. Beim Kochen des Dichlorkörpers mit rauchender HCl und Eg. Nadeln aus Aceton + Ä., F. 203° (Zers.), ll. in W., reduziert FEHLINGSche Lsg. Gibt mit KOH ein Öl, während die Lsg. gelb wird, und ein pyrazinähnlicher Geruch auftritt. — *Oxim* (VII.). Aus der Tetramsäure mittels einer alkoh. Hydroxylaminlg. Stäbchen aus A., F. 193° (Zers.); l. in NaOH mit gelber Farbe.

Carboxmethylbenzoyldimethyltetramcarbonsäureäthylester, $CH_3 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO$.

$\text{NC}_6\text{H}_4\text{O}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$. Aus dem Phthalimidoisobutyrylmalonsäurediäthylester in Methylalkohol mittels Na-Methylat oder aus dem Na-Salz des genannten Esters in Methylalkohol. Nadeln aus Aceton, F. 133–134°; II. in Methylalkohol und Essigester, I. in Alkalien, NH_3 und Na_2CO_3 . — $\text{Na} \cdot \text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_7\text{N}$. Weißes Krystallpulver aus W. — $\text{Cu}(\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_7\text{N})_2$. Hellblaue Krystalle. — $\text{Ag} \cdot \text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_7\text{N}$. Körnige Krystalle. — *Carboxymethylbenzoyldimethyltetramsäure*, $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{NC}_6\text{H}_5\text{O}_2$. Aus dem Ester vom F. 133–134° mittels HCl-haltigen W. Nadeln aus Methylalkohol, F. 210–211°; gibt mit FeCl_3 eine dunkelkirschrote Färbung; ist unzers. destillierbar. — $\text{NH}_3 \cdot \text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{N}$. Krystalle, II. in W. — *Methyläther* (VIII). Aus der Tetramsäure mittels Holzgeist und HCl. Krystalle aus Methylalkohol, F. 103 bis 104°; unl. in Alkalien u. NH_3 . — *Monobromderivat des Methyläthers*, $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_5\text{NBr}$. Nadeln aus Methylalkohol, F. 140°. — *Acetylderivat der Verb. vom F. 210–211°*, $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{NC}_6\text{H}_7\text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$. Krystallkörner aus Methylalkohol, F. 119–120°. — *Oxim*, $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_5\text{N}_2$ (Formel entsprechend VII.). Aus der S. vom F. 210–211° und Hydroxylaminlg. Prismen aus Methylalkohol, F. 210° (Zers.); I. in NaOH mit gelber Farbe. — *Hydrazon*, $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}_3$. Aus der S. vom F. 210 bis 211° mittels Hydrazinlg. Prismen aus Methylalkohol, F. 222–223°; I. in Alkalien mit gelber Farbe. — *Monobromderivat*, $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{NBr}$ (Formel analog V.). Aus der S. vom F. 210–211° mittels 1 Mol. Br in Chlf. Prismen aus Eg. oder Methylalkohol, F. 221° (Zers.). — $\text{NH}_3 \cdot \text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{NBr}$. Nadeln, II. in W. — *Dibromderivat*, $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{NBr}_2$ (Formel analog VI.). Nadeln aus Methylalkohol, F. 193°. — *Dichlorderivat*, $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{NCl}_2$. Prismen aus Methylalkohol, F. 172–173°; unl. in NH_3 .



II. Phthalimidoisobutyrylmalonsäuredimethylester, $\text{C}_9\text{H}_4\text{O}_2 : \text{N} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3)_2$. Analog dem Äthylester bei Verwendung von Malonsäuredimethylester (80 g) statt des Malonsäurediäthylesters. Rhomboederähnliche Krystalle aus Methylalkohol, F. 91°; färbt sich mit FeCl_3 dunkelkirschrot. — *Na-Salz*. Gelb; I. in W., wird durch CO_2 unter B. des freien Esters zerlegt. — *Carboxymethylbenzoyldimethyltetramcarbonsäuredimethylester*, $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{NC}_6\text{H}_7\text{O}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$. Aus dem eben beschriebenen Dimethylester in Methylalkohol mittels Na-Methylatlg. oder aus dem Chlorid der Carboxymethylbenzoylaminoisobuttersäure in Bzl. mittels Na-Malonester. Säulen aus Aceton, F. 155°; II. in Bzl., Aceton, Essigester; färbt sich mit FeCl_3 orangerot. Gibt beim Erhitzen mit HCl-haltigem W. auf 100° die Carboxymethylbenzoyldimethyltetramsäure. Liefert, ebenso wie der Phthalimidoisobutyrylmalonsäuredimethylester, beim Kochen mit HJ das

Aminomethylbutanon. — $\text{Na} \cdot \text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_7\text{N}$. Farbloses Pulver, ll. in W. mit neutraler Rk. — $\text{Ag} \cdot \text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_7\text{N}$. Prismen. — *Carboxymethylbenzoylaminoisobuttersäure*, $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$. Aus α -Aminoisobuttersäure in wss. Aceton mittels Phthalsäuremethylesterchlorid in Aceton in Ggw. von Pyridin. Tafeln aus Essigester, F. 168°; wl. in W. mit saurer Rk.; gibt mit Thionylchlorid das entsprechende Säurechlorid. — *Ag-Salz*. Nadeln. — *Carboxäthylbenzoyldimethyltetram-carbonsäuremethylester*, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{NC}_6\text{H}_7\text{O}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$. Aus dem Phthalimidoisobutyrylmalonsäuredimethylester in A. mittels Na-Äthylatlg. Pulver aus HCl-haltigem W., F. 99°; gibt beim Erhitzen mit HCl-haltigem W. die Carboxäthylbenzoyldimethyltetramsäure. — $\text{Na} \cdot \text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_7\text{N}$. Prismen aus W., wl. in W. — $\text{Cu}(\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_7\text{N})_2$. Hellgrünlichblaues Pulver. — *Methylester der Benzoylendimethylpyrroloncarbonsäure*, $\text{C}_5\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}$ (Formel I.: $\text{R} = \text{CH}_3$). Beim Kochen von Phthalimidoisobutyrylmalonsäuredimethylester mit Na-Malonsäuredimethylester in Bzl. Gelbliche Nadeln aus A., F. 165°. — Während Phthalimidomethylbutanon in Bzl. unter Anwendung von Na sich nicht zu einem Pyrrolonderivat kondensieren läßt, entsteht beim Erhitzen seiner methylalkoh. Lsg. mit Na-Methylatlg. auf 100° im Rohr das von GABRIEL beschriebene *Benzoylendimethylpyrrolon*. — *Phthalimidoisobuttersäuremethylester*, $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2 : \text{N} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$. Beim Kochen des Phthalimidoisobuttersäurechlorids mit Methylalkohol. Tafeln aus Methylalkohol, F. 78°. — *Phthalaminsäureester* $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$. Aus dem eben beschriebenen Ester in Methylalkohol mittels Na-Methylat bei 100° im Rohr. Nadeln aus Aceton + PAe., F. 116—117°, geht bei der Dest. unter gewöhnlichem Druck wieder in den Ester vom F. 78° über. — *Phthalimidoisobutyrylmalonsäuredimethylester*, $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2 : \text{N} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)(\text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3)_2$. Beim Kochen des Na-Salzes des Phthalimidoisobutyrylmalonsäuredimethylesters in Aceton mit CH_3J oder aus Phthalimidoisobutyrylchlorid und dem Na-Salz des Isobernsteinsäuremethylesters in Bzl. Prismen aus Holzgeist, F. 121°. — *Aminomethylpentanon*, $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$. Beim Kochen des eben beschriebenen Esters mit 20%ig. HCl. Fl., Kp.₇₆₂ 157,5° (korr.), ll. in W. mit alkal. Rk., riecht fettaminartig. — $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{ON} \cdot \text{HCl}$. Quadratische oder oblonge Tafeln aus Aceton, F. 164°. — $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{ON}$, HJ. Nadeln aus Essigester, F. 141—142°. — *Pikrat*. Prismen, F. 145°. — *Benzoylderivat*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$. Nadeln aus Lg., F. 118°. — *Phthalylderivat*, $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2 : \text{N} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$. Tafeln aus PAe., F. 70°.

III. Phthalyl- α -alanylmalonsäurediäthylester, $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2 : \text{N} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$. Aus Phthalylalanylchlorid und Na-Malonester in Bzl. Tafeln aus A., F. 73—74°. — $\text{Na} \cdot \text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_7\text{N}$. Hellgelbe Krystalle; läßt sich aus A. unverändert umkrystallisieren; aus der wss., stark alkal. Lsg. wird durch CO_2 der unveränderte Ester gefällt. — α -Aminoäthylmethylketon, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$. Beim Kochen des Alanylderivats mit HJ. — $\text{C}_4\text{H}_9\text{ON}$, HJ. Krystallpulver aus A. + Ä., F. 89°. — α -Phthalimidoäthylmethylketon, $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2 : \text{N} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$. Beim Erwärmen des Alanylderivats mit rauchender HBr auf 80°. Blätter (aus A.), F. 85—86°.

IV. Phenoxyacetylmalonsäuredimethylester, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3)_2$. — *Phenoxyacetylchlorid*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COCl}$. Aus Phenoxyessigsäure und PCl_5 . Öl, Kp.₃ 109°. — Das Chlorid gibt mit Na-Malonsäuredimethylester in Bzl. das *Na-Salz* des obigen Esters, $\text{Na} \cdot \text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_7$. Weiße Nadeln aus A.; l. in W. mit alkal. Rk.; aus der Lsg. wird durch CO_2 der nicht krystallisierende Ester erhalten.

V. α -Phenoxyisobutyrylmalonsäurediäthylester, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$. — α -Phenoxyisobuttersäureäthylester. Kp.₁₂ 127°; Kp. 243°; die Angabe von BISCHOFF (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 933; C. 1900. I. 1017), nach der der Ester bei 7 mm Druck bei 160—165° sieden soll, ist irrtümlich. — α -Phenoxy-

isobutyramid. Aus dem Chlorid und Ammoniumcarbonat. Nadeln aus W., F. 116°. — α -Phenoxyisobutyrylchlorid, $C_6H_5 \cdot O \cdot C(CH_3)_2 \cdot COCl$. Aus Phenoxyisobuttersäure u. PCl_5 . Öl, Kp._{19,5} 112—113°. — α -Phenoxyisobutyrylmalonester. Aus dem Chlorid u. Na-Malonester in Bzl. Prismen aus A., F. 69°. Das gelbliche Na-Salz wird in wss. Lsg. unter B. des freien Esters zerlegt.

VI. α -Phthalimidoisobutyrylcyanessigester, $C_8H_4O_2 \cdot N \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Aus Na-Cyanessigester und Phthalimidoisobutyrylchlorid in Bzl. Vier- und sechseckige Blätter aus A., F. 111°. — Na-Salz. Hellgelbes Pulver, l. in W. mit gelber Farbe; die wss. Lsg. wird beim Einleiten von CO_2 neutral, aber nicht gefällt. — $NH_4 \cdot C_{17}H_{16}O_6N_2 + H_2O$. Säulen, wl. in k. W. — $Cu(C_{17}H_{15}O_5N_2)_2$. Hellblaues Krystallpulver. — α -Phthalimidoisobutyrylacetonitril, $C_8H_4O_2 \cdot N \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CN$. Beim Kochen des Esters mit HCl. Nadeln aus A., F. 154°. Gibt beim Kochen mit HJ Aminomethylbutanon. — *o*-Benzoylencyandimethylpyrrolon (IX). Aus dem Phthalimidoisobutyrylacetonitril mittels verd. NH_3 oder verd. NaOH, bezw. Na_2CO_3 . Gelbliche Prismen aus Eg., F. 273°; wl. in A., unl. in Alkalien. Gibt beim Kochen mit HBr das Benzoylendimethylpyrrolon. — Phthalimidoisobutyrylacetamid, $C_8H_4O \cdot N \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. Aus dem entsprechenden Nitril mittels k., konz. H_2SO_4 . Nadeln aus A. oder W., schm. bei ca. 130° (Zers.). — *o*-Benzoylendimethylpyrroloncarbonamid, $C_{14}H_{13}O_3N_2$ (Formel entsprechend I.). Aus dem Acetamid beim Erhitzen auf ca. 170°, beim Verreiben mit Sodalsg. oder beim Hinzufügen von NH_3 oder Piperidin zu der wss. oder alkoh. Lsg. Gelbliche Prismen aus A., F. 217°. Gibt beim Kochen mit HBr Benzoylendimethylpyrrolon. — Phthaloylsäure des Aminoisobutyrylacetamids, $CO_2H \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. Aus dem Phthalimidoisobutyrylacetonitril mittels w., konz. H_2SO_4 . Krystalle aus A., F. 171° (Zers.).

VII. Versuche mit gem.-Dimethylhippursäure (Benzoylaminoisobuttersäure. (Vgl. MONR, Journ. f. prakt. Ch. [2] 81. 56; C. 1910. I. 737.) Diese S. wird zweckmäßig aus Aminoisobuttersäure und Benzoylchlorid in wss. Aceton in Ggw. von Pyridin dargestellt. Ihr Chlorid entsteht beim Erwärmen mit Thionylchlorid. — Methylester der Benzoyldimethyltetramcarbonsäure (X). Aus dem Chlorid und Na-Malonsäuredimethylester in Bzl. Tafeln und Prismen aus Holzgeist, F. 154 bis 155°; l. in W. mit saurer Rk. und bitterem Geschmack, färbt sich in A. mit $FeCl_3$ orangefarbt. — NH_4 -Salz. Nadeln. — $Cu(C_{15}H_{14}O_6N_2)_2$. Hellgrüne Kügelchen. — Ag-Salz. Würfel, bezw. Oktaeder. — Die Tetramsäureverb. gibt beim Kochen mit rauchender HCl das bereits früher beschriebene Benzoylaminomethylbutanon u. das Aminomethylbutanon, mit sd. HJ Benzoesäure, CO_2 , CH_3J und Aminomethylbutanonjodhydrat. — Benzoyldimethyltetramcarbonsäureäthylester, $C_{16}H_{17}O_6N$. Aus dem Benzoylaminoisobutyrylchlorid und Na-Malonsäureäthylester in Bzl. Prismen aus A., F. 111°. — gem.-Dimethylhippurylcyanessigester, $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Aus Benzoylaminoisobutyrylchlorid und Na-Cyanessigester in Bzl. Rhomboeder aus A., F. 165°; färbt sich in A. mit $FeCl_3$ kirschrot; besitzt saure Eigenschaften. — gem.-Dimethylhippurylacetonitril, $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CN$. Beim Kochen des obigen Nitrils mit 20%ig. HCl. Nadeln aus W., l. in A., Aceton und Essigester.

VIII. Versuche mit N-gem.-Trimethylhippursäure (Benzoylmethylaminoisobuttersäure). Methylaminoisobuttersäure, $CH_3 \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ (FRIEDMANN, Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 11. 177; C. 1908. I. 970.) Man setzt KCN, Aceton u. salzsaures Methylamin in wss.-methylalkoh. Lsg. bei 50—55° um, gibt konz. HCl hinzu, sättigt mit HCl und dampft die mit W. verd. Lsg. ein. Aus dem restierenden Salzgemisch wird nach einem komplizierten Verf. die S. isoliert. Nadeln aus A., schm. nicht, wie FRIEDMANN angibt, bei 272°, sondern verdampft ohne Schmelzung und sinkt aus der Luft in äußerst lockeren Fäden u.

Flocken langsam nieder; 1 g löst sich in ca. 50 ccm sd. A. — *N-gem.-Trimethylhippursäure*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. Aus der Methylaminoisobuttersäure in Aceton + W. mittels Benzoylchlorid in Ggw. von Pyridin. Prismen u. Platten aus Essigester, F. 183°. Gibt mit Thionylchlorid das in Platten kristallisierende *Chlorid*. — *Methylester*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Aus dem Chlorid mittels Na-Methylatlg. Nadeln aus W., F. 101°; unl. in NH_3 . — *N-gem.-Trimethylhippurymalonsäuredimethylester*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3)_2$. Aus dem Trimethylhippursäurechlorid und Na-Malonsäuredimethylester in Bzl. Säulen aus Essigester, F. 125° (Zers.); der F. schwankt mit der Schnelligkeit des Erhitzens; zerfällt beim Kochen mit W. in Malonester und Benzoylmethylaminoisobuttersäure. — *Phenyltrimethylpyrrolon* (II.). Beim Kochen des Esters mit farbloser HJ. Sechseitige Tafeln aus Lg., schm. bei 100° zu einer gelben Fl., die beim Erstarren wieder farblos wird; Kp_{768} 346—347° (korr.) unter allmählicher Zers.; ll. in W. — *Nitrat*. Nadeln u. Schuppen. — *HJ-Salz*. Krystalle. — *Pikrat*. Nadeln, F. 147°; wl. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1319—58. 26/4. [17/3.] Berlin. Chem. Lab. d. Univ.) SCHMIDT.

Roland Scholl, Karl Holdermann und Armin Langer, *Über Tetraäthylester und Tetramid der Asparagindicarbonsäure als Einwirkungsprodukte von Ammoniak auf Dicarbintetracarbonsäureester*. Zur Darst. des *Dicarbintetracarbonsäureäthylesters* eignet sich am besten die Methode von BLANK u. SAMSON (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 860; C. 99. I. 1018) durch Erhitzen von Brommalonsäureester in Benzollsg. mit K_2CO_3 ; Krystalle (aus Ä.), Kp_{10} 193° ohne Zers. — Bei der Darst. des *Brommalonsäureesters* nach KNÖVENAGEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 21. 1355) erhält man ein besonders reines Prod. in einer Ausbeute von 90% der Theorie, wenn man das Rohprod. nach Entfernung des gelösten HBr durch einen trockenen Luftstrom im Vakuum fraktioniert; Kp_{10} 115—117°. Die Dämpfe des Esters greifen in warmem Zustand die Augen heftig an. — Durch Stehen von Dicarbintetracarbonsäureester mit alkoh. oder wss. NH_3 bei Zimmertemperatur erhält man *Asparagindicarbonsäuretetraäthylester* (α -Aminoäthan- $\alpha, \alpha, \beta, \beta$ -tetracarbonsäureäthylester), $C_{14}H_{23}O_5N = (CO_2C_2H_5)_2C(NH_2) \cdot CH(CO_2C_2H_5)_2$; farb- und geruchloses, dickes Öl, l. in A., Ä., Chlf., swl. in W. und schwerer als dieses, ll. in verd. SS. bei gewöhnlicher Temp., wird daraus durch alkal. Mittel unverändert ausgeschieden. Durch sd. NaOH wird er ohne Ammoniakverlust langsam verseift. Bei der Dest. im luftverd. Raum wird er dagegen wieder in seine Komponenten zerlegt, u. zwar ohne nennenswerte anderweitige Zers.; die Entbindung von NH_3 beginnt bei 15 mm Druck bei ca. 135°, hört bei 180° auf, und bei 194° dest. fast reiner Dicarbintetracarbonsäureester. Gleichfalls zum Dicarbintetracarbonsäureester zurück führt die Einw. von HNO_3 .

Asparagindicarbonsäuretetramid (α -Aminoäthan- $\alpha, \alpha, \beta, \beta$ -tetracarbonsäureamid), $C_8H_{11}O_5N_5 = (CONH_2)_2C(NH_2) \cdot CH(CONH_2)_2$, entsteht aus Dicarbintetracarbonsäureester bei 60 stdg. Stehen mit fl. NH_3 im Rohr bei gewöhnlicher Temp.; stark lichtbrechende, dicke Tafeln oder Prismen, Ausbeute bis über 99% der Theorie. Gibt im Vakuum langsam NH_3 ab und riecht auch in trockenem Zustand nach NH_3 . Ll. in W. unter Knistern und Zers., l. in Eg., unl. in A., Ä., Chlf., Aceton, Bzl.; zieht in gepulvertem Zustand infolge der rapiden Abgabe von NH_3 sehr rasch W. an und geht an der Luft bald in eine klebrige M. über. Große, klare Krystalle werden bei langsamem Erhitzen bei 110° trüb und porös, von 150° ab dunkel, blähen sich bei ca. 220° auf, und sind bei 230° verkohlt. (Monatshefte f. Chemie 34. 623—29. 24/4. [6/2.*] Karlsruhe und Graz. Chem. Inst. d. Techn. Hochschule u. Univ.) HÖHN.

Wilhelm Biltz und Wilhelm Truthe, *Über die Molekulargröße von Dextrin β* . Wegen der hohen Molekulargröße und der geringen Löslichkeit gelang es PRINGSHEIM, LANGHANS (Ber. Dtsch. Chem. 45. 2534; C. 1912. II. 1433) nicht, die Mol.-Gew.-Best. von Dextrin β auf kryoskopischem Wege durchzuführen. Vff. haben die *Messung der Molekulargröße* dieses Stoffes auf direktem osmotischen Wege vorgenommen. Die direkte osmotische Methode ist besonders geeignet bei den Forschungen über die Konstitution hochmolekularer Stoffe. — Im Orig. werden die erhaltenen Versuchsdaten in einer Kurve veranschaulicht, aus der man ersieht, daß die ermittelten Molekulargrößen mit wachsender Konzentration stark ansteigen. Es handelt sich hier indessen nicht um eine wirkliche Assoziation der gelösten Moleküle, sondern um methodische Einflüsse. Das wahre Mol.-Gew. muß durch Extrapolieren auf unendliche Verdünnung bestimmt werden. Um bei der starken Neigung der keineswegs linearen Kurve die Extrapolation recht sicher zu gestalten, wurden die meisten Messungen in sehr verd. Lsgg. ausgeführt. Aus dem Verlauf der Kurve ergibt sich, daß β -Dextrin, wie vermutet wurde, eine Hexaamylose ist. — Zum Schluß führen Vff. eine Reihe von Versuchsergebnissen an, die sie mit Hilfe ihrer Methode gewonnen haben, und deren Zuverlässigkeit dadurch bestätigt wird. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1377—80. 26/4. [7/4.] Clausthal i. H. Lab. d. Bergakad.)
JOST.

C. I. Istrati und M. A. Mihailescu, *Einwirkung von Anilin auf das 1,3,5-Tribrom-2,4,6-trijodbenzol*. (Bull. de l'Acad. Roum. 1. 183—85. 10/2. — C. 1912. II. 1275.)
DÜSTERBEHN.

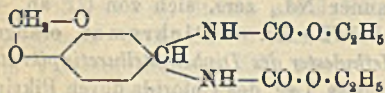
Eug. Grandmougin, *Die Fabrikation der Nitroderivate*. Monographie über die fabrikmäßige Darst. der aromatischen Nitroverb. Als typisches Beispiel wird die Fabrikation des Nitrobenzols besonders ausführlich behandelt. (La Technique Moderne 5. [I] 217—24. 15/3. Mülhausen i. E. Städt. Chemieschule.)
HÖHN.

Karl Lederer, *Aromatische Telluretinverbindungen*. I. Diphenyltellurid gibt mit Bromessigsäure und deren Estern Telluretinverb. Durch Einw. von Ag_2O auf die Ester des Diphenyltelluretinbromids wird das Bromatom gegen die Hydroxylgruppe ausgetauscht unter gleichzeitiger Verseifung des Esters. Man erhält so aus Diphenyltelluretinbromid denselben Körper, wie aus den Estern des Bromids. — *Methylester des Diphenyltelluretinbromids*, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Te}(\text{Br})\text{CH}_2\cdot\text{COOCH}_3$, man läßt *Diphenyltellurid* in *Bromessigsäuremethylester* 2—3 Tage stehen und fällt alsdann mit absol. Ä.; dicke, prismatische Säulen aus h. W., F. 105—106°; sl. in Chlf., wl. in h. W. Sd. A. spaltet in die Komponenten. — *Methylester des Diphenyltelluretinchlorids*, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Te}(\text{Cl})\text{CH}_2\cdot\text{COOCH}_3$, aus der vorigen Verb. durch Kochen mit AgCl ; prismatische Säulen aus W.; sintert bei 109°, F. 115—116°; sl. in Chlf. — Die wss. Lsgg. des Chlorids geben mit ZnCl_2 und AuCl_3 Doppelsalze, die nur in harziger Form erhalten wurden. — *Verb. mit HgCl_2* , $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Te}(\text{Cl})\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + \text{HgCl}_2$; ölig, allmählich erstarrender Nd.; F. 35—36°. Ferner wurden noch folgende Verb. analysiert: Chloroplatinat, gelbbrauner Nd., zers. sich von 60° ab. — Chromat, gelber Nd., sintert bei 55°, schm. bei 72—73°. — Dichromat, orange-gelb; beginnt bei 60° zu sintern, F. 115°. — *Methylester des Diphenyltelluretinpikrats*, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Te}(\text{CH}_2\cdot\text{COOCH}_3)\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2\text{OH}$, aus der wss. Lsg. des Chlorids durch Pikrinsäure; gelbe, zu Büscheln vereinigte Nadelchen aus A.; F. 144—145°. — *Äthylester des Diphenyltelluretinbromids*, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Te}(\text{Br})\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, aus Diphenyltellurid und Bromessigsäureäthylester; Krystalle, F. 63—64° unter Zers.; spielend ll. in Cblf. Wird durch sd. W. in die Komponenten gespalten. — *Diphenyltelluretinbromid*, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Te}(\text{Br})\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$, aus Diphenyltellurid u. Bromessigsäure; glitzernde Blättchen; vierseitige Tafeln aus Chlf.; zerfließt sofort; swl. in Chlf. — *Diphenyl-*
XVII. 1.

telluretin, $(C_6H_5)_2Te(OH)CH_2 \cdot COOH$, durch längeres Schütteln von Diphenyltelluretinbromid (oder von dessen Estern) in W. mit Ag_2O ; Nadeln; sintert bei 100° ; F. 117 bis 118° ; l. in w. Chlf., unl. in Bzl., Lg., Ä. Bildet mit SS. die Salze zurück. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1358—62. 26/4. [7/4.] Brüssel.) JOST.

W. Tschelinzew und B. Pawlow, *Über das Verhalten von magnesiumorganischen Verbindungen gegenüber aromatischen Äthern*. In früheren Abhandlungen zeigte Vf., daß die *magnesiumorganischen Verbb.* vom Typus $RMgJ \cdot 1R_2O$ u. $RMgJ \cdot 2R_2O$, bilden. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 39. 975; C. 1907. I. 331.) Die B. der Diätherverbb. der Fettreihe ist mit einer bedeutenden Wärmeentw. verbunden, dagegen diejenige der Diätherverbb. der aromatischen Reihe ist fast 0. Die Rkk. mit aromatischen Alkoholen geben mittlere Werte der Wärmetönung. Es war zu erwarten, daß die Rkk. der magnesiumorganischen Verbb. mit gemischten fettaromatischen Äthern gleichfalls Werte der Wärmetönung ergeben, welche zwischen 0 und $12,6$ Cal. liegen. Die Unters. zeigte aber, daß die Wärmetönungen bedeutend größer sind, und die Rk. weiter, als bis zur B. der Oxoniumverbb. führt. 1. *Benzyläthyläther*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5 + Propylmagnesiumjodid$. Die Wärmetönung bei der Einw. von 1 Mol. Äther auf 1 Mol. der Magnesiumverb. ist gleich $27,1$ Cal., bei 2 Mol. $44,3$ Cal. und bei 3 Mol. 46 Cal. Die Dest. des Reaktionsprod. bei 755 mm ergab die Fraktionen $178-184^\circ$, entsprechend dem *Phenylbutan*; Fraktionen über 260° entsprechend dem *sym. Diphenyläthan*, harzige Krystalle, F. 70° . In den niederen Fraktionen konnte A. nachgewiesen werden. 2. *Benzhydryläthyläther*, $(C_6H_5)_2 \cdot CH \cdot O \cdot C_2H_5 + Propylmagnesiumjodid$. An der Rk. beteiligen sich 3 Mol. des Äthers, welche die Wärmetönung $14,74$ Cal. ergeben. Das Reaktionsprod. bei Ggw. von überschüss. Benzhydryläther bildet eine weiße, pulverige Substanz. Nach 12 Stdn. wurde die Lsg. in Bzl. destilliert. Nach der Abdest. des Bzl. sind erhalten worden: *Diphenylbutan* u. *Tetraphenyläthan*. 1. *Triphenylmethyläthyläther*, $(C_6H_5)_3 \cdot C \cdot O \cdot C_2H_5 + Propylmagnesiumjodid$. Die Wärmetönung der Rk. ist auch hier größer als bei den Äthern der Fettreihe. Die Einführung des dritten Mol. des Äthers in Rk. ergibt eine Wärmetönung, welche fast ebenso groß ist, wie diejenige der beiden ersten. Im Reaktionsprod. wurde *Triphenylmethan* nachgewiesen, welches sich hier, als sekundäres Prod. aus dem zuerst entstehenden *Hexaphenyläthan*, bildet. Die sich bildenden KW-stoffe entstehen aus den *magnesiumorganischen Verbb.* u. aus Äthern vor der Zers. durch W. nach den von ERLNMEYER JUN. angegebenen Gleichungen. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 289—300. 20/3. 1913. [1/12. 1912.] Moskau. Univ. Organ. Lab.) FISCHER.

G. Bianchi, *Über ein Kondensationsprodukt des Piperonals mit Äthylurethan*. Durch Kondensation von Äthylurethan mit Piperonal hat Vf. ein Kondensationsprod. *Piperonalbisurethan* von nebenstehender Formel erhalten, das er aus physiologischen, bzw. therapeutischen Gründen näher studiert hat.



Experimenteller Teil. *Piperonalbisurethan*, $C_{14}H_{18}O_6N_2$. Darst. Zu einem geschm. Gemisch von 15 g Piperonal u. $17,8$ g Äthylurethan fügt man unter Rühren 2 ccm konz. HCl hinzu. Weiße Nadeln aus Bzl., A. oder h. W., F. 177 bis 178° ; fühlt sich fettig an, riecht schwach u. angenehm, schmeckt in Substanz bitterlich, in alkoh. Lsg. stark bitter; sl. in Chlf., Aceton, zl. in Bzl., A., wl. in Ä, CS_2 , swl. in PÄe. und Lg. Reagiert neutral; unl. in k. Sodalsg. u. verd. HCl; wird von mäßig konz. Alkalihydraten, sowie von h. verd. SS. wieder in Piperonal und Äthylurethan gespalten; löst sich in der Kälte in konz. H_2SO_4 , konz. HCl und

konz. HNO_3 mit schwacher Gelbfärbung, wird von h. konz. H_2SO_4 verkohlt und von h. HNO_3 zers. unter B. nitroser Gase; wird durch Erhitzen über den F. zers. Das auf analoge Weise mit Vanillin erhaltene Kondensationsprod. ist ein zäher Sirup, der sich nicht weiter reinigen ließ. (Gazz. chim. ital. 43. I. 237—43. 11/3. [Januar.] Pisa. Chem.-pharm. Lab. d. Kgl. Univ.)

CZENSNY.

Ferdinand Bernard Thole, *Viscosität und Assoziation*. Teil IV. *Die Viscosität der aromatischen Amine*. (Teil III.: S. 1418.) Die viscosimetrische Unters. der aromatischen Amine führt im wesentlichen zu ähnlichen Resultaten wie die Verss. von MUSSELL, THOLE, DUNSTAN (Journ. Chem. Soc. London 101. 1008; C. 1912. II. 1099). Soweit die Aminogruppe bei Substitutionen nicht verändert wird, besteht auch bei den Aminen ein ähnlicher Zusammenhang zwischen Stellung und Natur eines Substituenten einerseits und Assoziationsgrad, bzw. Viscosität andererseits, wie bei den Phenolen. Durch Substitution der Aminogruppe werden aber so viel neue innere Beziehungen durch Veränderung der Symmetrie und der Konjugation der ungesättigten Gruppen zueinander hergestellt, daß eine theoretische Deutung der erhaltenen Resultate nicht gegeben werden kann. Hierzu kommt noch, daß zahlreiche Amine nur in Amylacetat untersucht werden konnten; durch vergleichende Verss. wurde aber festgestellt, daß die Viscosität der einzelnen Amine durch das Auflösen in sehr verschiedenem Maße vermindert wird.

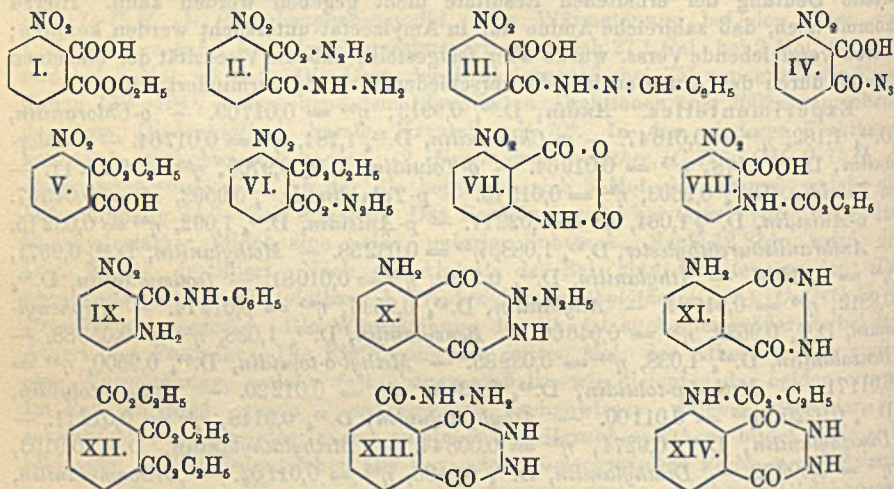
Experimentelles. Anilin, $D.55_4$ 0,9913, $\eta^{55} = 0,01709$. — *o*-Chloranilin, $D.55_4$ 1,182, $\eta^{55} = 0,01647$. — *m*-Chloranilin, $D.55_4$ 1,184, $\eta^{55} = 0,01764$. — *p*-Chloranilin, $D.55_4$ 1,178, $\eta^{55} = 0,01964$. — *o*-Toluidin, $D.55_4$ 0,9700, $\eta^{55} = 0,01711$. — *m*-Toluidin, $D.55_4$ 0,9603, $\eta^{55} = 0,01513$. — *p*-Toluidin, $D.55_4$ 0,9593, $\eta^{55} = 0,01557$. — *o*-Anisidin, $D.55_4$ 1,064, $\eta^{55} = 0,02211$. — *p*-Anisidin, $D.55_4$ 1,092, $\eta^{55} = 0,03215$. — Anthranilsäureäthylester, $D.55_4$ 1,088, $\eta^{55} = 0,03258$. — Methylanilin, $D.55_4$ 0,9571, $\eta^{55} = 0,01084$. — Äthylanilin, $D.55_4$ 0,9319, $\eta^{55} = 0,01081$. — Isoamylanilin, $D.55_4$ 0,8912, $\eta^{55} = 0,01724$. — Allylanilin, $D.55_4$ 0,9536, $\eta^{55} = 0,01414$. — Diphenylamin, $D.55_4$ 0,9633, $\eta^{55} = 0,04660$. — Benzylanilin, $D.55_4$ 1,038, $\eta^{55} = 0,05388$. — Benzulanilin, $D.55_4$ 1,038, $\eta^{55} = 0,03985$. — Methyl-*o*-toluidin, $D.55_4$ 0,9500, $\eta^{55} = 0,01171$. — Methyl-*p*-toluidin, $D.55_4$ 0,9348, $\eta^{55} = 0,01220$. — Äthyl-*o*-toluidin, $D.55_4$ 0,9220, $\eta^{55} = 0,01100$. — Äthyl-*p*-toluidin, $D.55_4$ 0,9148, $\eta^{55} = 0,01211$. — Dimethylanilin, $D.55_4$ 0,9274, $\eta^{55} = 0,00844$. — Methyläthylanilin, $D.55_4$ 0,9193, $\eta^{55} = 0,00972$. — Diäthylanilin, $D.55_4$ 0,9196, $\eta^{55} = 0,01102$. — Diisoamylanilin, $D.55_4$ 0,8668, $\eta^{55} = 0,02923$. — Methylallylanilin, $D.55_4$ 0,9242, $\eta^{55} = 0,01068$. — Benzyläthylanilin, $D.55_4$ 1,001, $\eta^{55} = 0,04772$. — Dimethyl-*o*-toluidin, $D.55_4$ 0,9003, $\eta^{55} = 0,00881$. — Dimethyl-*p*-toluidin, $D.55_4$ 0,9116, $\eta^{55} = 0,00864$. — Dimethyl- α -naphthylamin, $D.55_4$ 1,013, $\eta^{55} = 0,03248$. — Dimethyl- β -naphthylamin, $D.55_4$ 1,029, $\eta^{55} = 0,03365$.

Die in Amylacetat bestimmten Daten von einigen dieser Amine, sowie von 2,4-Dichloranilin, 2,4,6-Trichloranilin, *o*-Bromanilin, *p*-Bromanilin, 2,4-Dibromanilin, 2,6-Dibromanilin, 2,4,6-Tribromanilin, *p*-Jodanilin, 2,4-Dijodanilin, *p*-Aminobenzoesäureäthylester, *o*-Phenylendiamin, *m*-Phenylendiamin, *o*-Nitroanilin, *m*-Nitroanilin, α -Naphthylamin u. β -Naphthylamin sind im Original nachzusehen. (Journ. Chem. Soc. London 103. 317—23. März. East London College.)

FRANZ.

Theodor Curtius und August Semper, *Verhalten des 1-Äthylesters der 3-Nitrobenzol-1,2-dicarbonsäure gegen Hydrazin*. Der von MILLER (LIEBIGS Ann. 208. 244) beschriebene *o*-Nitrophthalsäuremonoäthylester, der nach den Resultaten vorliegender Unters. als 1-Äthylester der 3-Nitrobenzol-1,2-dicarbonsäure (I.) aufzufassen ist, gibt mit Hydrazinhydrat in der Kälte das Diammoniumsalz des *o*-Nitrophthalsäuremono-*hydrazids*, $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_5$ (II.); farblose Nadeln, aus Eiswasser + A., F. 157° unter

Gelbfärbung und Aufschäumen. — Gibt in wss. Lsg. mit Benzaldehyd Benzaldazin und *Benzal-o-nitrophthalsäuremonohydrazid* (III.); farblose Nadelchen, aus h. A., F. 177°. — *o-Nitrophthalsäuremonohydrazid*, $C_8H_6O_6N_3$, B. aus der Benzalverb. durch Abspaltung von Benzaldehyd oder bequemer aus dem Diammoniumsalz II. in konz. Lsg. mit HCl; flache Nadeln, ist bei 280° noch nicht geschm. — Das saure Hydrazid gibt in überschüssiger, k., starker HCl mit $NaNO_2$ unter Kühlung das *o-Nitrophthalsäuremonoazid*, $C_8H_4O_6N_4$ (IV.), farblose Schuppen, aus Ä. u. PAe.; verpufft beim Erhitzen lebhaft ohne besondere Detonation; sll. in trockenem Ä. — Gibt beim Kochen mit absol. A. unter Abspaltung von N_2H *o-Nitrophthalsäuremonoäthylester* (V.); gelbliche Nadeln, aus A., anscheinend rhombische Prismen, aus h. Chlf., F. 157°. Gibt bei mehrstdg. Erhitzen mit konz. HCl im Rohr auf 120—130° *o-Nitrophthalsäure* vom F. 212—215°, beim Kochen mit alkob. HCl am Rückflußkühler den *o-Nitrophthalsäurediäthylester*; Nadeln, aus PAe., F. 46°. Der saure Ester I. gibt dagegen bei derselben Behandlung nur Spuren des neutralen Esters. — Der Ester V. vom F. 157° gibt mit Hydrazinhydrat kein Hydrazid, sondern nur ein Esterdiammoniumsalz VI.



o-Nitroisatosäureanhydrid, $C_8H_4O_6N_2$ (VII.), B. aus dem Azid IV. beim Kochen in indifferenten Mitteln wie Bzl. oder Chlf.; flache Nadeln, aus A., F. 215° unter Bräunung, nicht ganz scharf; l. in h. A. — Gibt beim Kochen mit W. unter Gelbfärbung und Entw. von CO_2 *6-Nitro-2-aminobenzol-1-carbonsäure*, $C_7H_6O_4N_2$; aus h. W., F. 183°; schmeckt intensiv süß. Dieselbe S. entsteht beim Kochen mit NaOH oder Barytwasser. — Beim Kochen von *o-Nitroisatosäureanhydrid* mit verd. H_2SO_4 bis zur Beendigung der CO_2 -Entw. entsteht *m-Nitroanilin*, gelbe Nadeln, aus Bzl., F. 113°, schmeckt süß. — Die *6-Nitro-2-aminobenzol-1-carbonsäure* gibt beim Kochen mit Mineralsäuren gleichfalls *m-Nitroanilin*. — Die von KOLBE (Journ. f. prakt. Ch. [2] 30. 477) durch Nitrieren von Isatosäure erhaltene Nitroverb. ist mit obiger stellungsisomer und gibt bei der Hydrolyse *5-Nitro-2-aminobenzol-1-carbonsäure* vom F. 265—270°. — Durch anhaltendes Kochen mit ganz absol. A. gibt das *o-Nitroisatosäureanhydrid* das *Äthylurethan*, $C_{10}H_{10}O_6N_2$ (VIII.); schwach gelblich gefärbte, flache Nadeln, aus verd. A., dann aus h. W., F. 187°; daneben entsteht *m-Nitroanilin*. Das Urethan spaltet beim Kochen mit verd. NaOH CO_2 und A. ab unter B. von Nitroaminobenzoesäure vom F. 183°; durch Kochen mit SS. dagegen entsteht wieder *m-Nitroanilin*. — 1 Mol. *o-Nitroisatosäureanhydrid* gibt mit 2 Mol.

Anilin das *Anilid der Nitroaminobenzoessäure*, $C_{13}H_{11}O_3N_3$ (IX.); gelbe Nadeln, aus Chlf., F. 137°.

Bei der Einw. von überschüssigem Hydrazinhydrat bei Siedetemp. auf den Monoäthylester der *o*-Nitrophthalsäure I. entsteht das Diammoniumsalz X., das beim Behandeln mit W., auch schon mit A., leicht dissoziiert unter B. des freien *cyclischen Hydrazids der o*-Aminophthalsäure, $C_8H_7O_2N_2$ (XI.); das Diammoniumsalz bildet u. Mk. hellgelbe Nadeln; ll. in NH_3 , Soda, Hydrazinhydrat, indem der Körper als Hydraziverb. sich wie eine einbasische S. verhält; die alkal. Lsgg. zers. sich aber beim Eindunsten mit W. zum Teil und scheiden die wl. S. wieder ab. Das Basalz bildet gelbe Kryställchen und gibt mit verd. Essigsäure das gelbliche, freie Aminohydrazid; dieses zeigt die bereits von SCHMITZ (Inaug.-Diss. Heidelberg 1902) angegebenen Eigenschaften: l. in verd. SS., Alkalien, Farbstoffbildung der diazotierten Substanz mit Resorcin; besonders charakteristisch ist die blaue Fluorescenz der Lsg. in w. Eg.; schm. noch nicht bei 280°. — Das durch Versetzen des Aminohydrazids mit KOH erhaltene K-Salz zeigt die Zus. $C_8H_6O_2N_2K$, das aus dem Aminohydrazid durch Eindunsten mit Sodalg. im Vakuum erhaltene Na-Salz bildet hexagonale Täfelchen.

Dasselbe Aminohydrazid XI. hat ALOYS SCHMITZ (l. c.) aus Hemimellitsäure dargestellt. Hemimellitsäuretriäthylester (XII.) gibt mit Hydrazinhydrat das Hydrazihydrazid XIII.; daraus entsteht mit salpetriger S. das entsprechende Hydraziazid; dieses gibt beim Kochen mit A. das Hydraziurethan XIV., und letzteres bildet bei der Hydrolyse das oben beschriebene cyclische Aminohydrazid XI. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1162—71. 12/4. [25/3.] Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.) BUSCH.

A. Wahl und M. Doll, *Darstellung der α, β -Diketoester*. (Kurze Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. 1912. II. 22. 1022.) Nachzutragen ist folgendes. *Benzoylgyoxylsäuremethylester*, $C_{10}H_8O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot COOCH_3$, zeigt in Benzollsg. ein normales, in Eg.-Lsg. das doppelte Mol.-Gew. Löst sich in A. unter Wärmeeinw. und Entfärbung. Hydrat, $C_{10}H_{10}O_5$, Nadeln aus Ä. + PAe., F. 65°, unl. in W. — *Benzoylgyoxylsäureisobutylester*, $C_{13}H_{14}O_4$; Hydrat, $C_{13}H_{16}O_5$, durchscheinende Nadeln aus Ä. + PAe., F. 62—63°, unl. in W. — *Valerylgyoxylsäureäthylester*, $C_9H_{14}O_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO \cdot COOC_2H_5$, Kp.₁₅ 100—125°. Das Prod. ist noch nicht völlig rein. — Bei der Einw. der nitrosen Dämpfe, gewonnen aus trockenem $NaNO_2$ und Bleikammerkrystallen, eventuell unter Zusatz von konz. H_2SO_4 , auf Isonitrosoacetessigester entwickelt sich ein Gas, welches zu 29% aus $N_2O_3 + NO_2$, zu 7% aus NO, zu 10% aus N_2O und zu 54% aus N besteht. Die Ggw. von freiem N in derart großer Menge beweist, daß die Umwandlung des Isonitrosoacetessigesters in den korrespondierenden Glyoxylsäureester kein einfacher Vorgang ist. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 332—48. 5/4. Nancy. Chem. Inst.)

DÜSTERBEHN.

Hans Stobbe und Heinrich Mallison, *Phototropieerscheinungen bei Stilbenderivaten*. Zu den bisher bekannten phototropen Stoffen hat sich eine kleine Gruppe besonders konstituierter Stilbenderivate gesellt, als deren Grundtyp die *Diacetyl- p_2 -diaminostilben- o_2 -disulfosäure* (I.) zu gelten hat. Ihre Phototropie äußert sich darin, daß das für die Dunkelheit farbkonstante hellgelbe Krystallpulver bei Bestrahlung mit direktem Sonnenlicht in wenigen Minuten rotbraun wird, und daß dieses rotbraune Prod. in der Dunkelheit wieder zur ursprünglichen Farbe verblaßt. Also: A (die für die Dunkelheit farbkonstante hellgelbe S.) wird im Lichte zu B (dem dunklen Photoprod., das mit A gemengt rotbraun erscheint) erregt, B im Dunkeln zu A aufgehellt. Das System $A \rightleftharpoons B$ ist umso reicher an B, je intensiver das Licht strahlt, umso reicher an A, je dunkler es ist. Ähnlich wie die S. verhalten sich ihre Salze; auch diese werden nach einer Belichtungsdauer

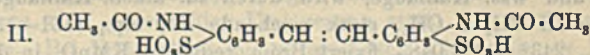
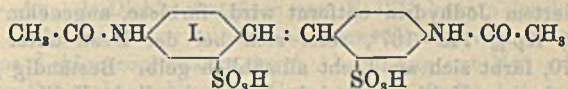
von 5 Min. deutlich erregt. Es wird das hellgelbe Na-Salz dunkelrot, das hellgelbe K- und Ba-Salz purpurrot, das weiße Sr- und Ca-Salz hellrot; das weiße Mg- und Pb-Salz rosa, bzw. purpurrot.

Wie bei allen anderen phototropen Stoffen sind an der Erregung der Stilbenderivate nur die von der Substanz absorbierbaren Strahlen beteiligt. Besonders wirksam sind die blauen, violetten und ultravioletten Strahlen des Bereiches λ 490 bis $271\mu\mu$; läßt man diese gesondert wirken, so sind die Erregungen stärker als bei der Gesamtheit aller sichtbaren u. den oberhalb $271\mu\mu$ liegenden ultravioletten Strahlen. — Ebenso wie die Erregungsrk. wird auch die Aufhellungsrk. durch das Licht eines bestimmten Spektralgebietes beeinflusst. Läßt man gelbe oder rote Strahlen auf die erregten Formen *B* wirken, so verblassen sie in ganz kurzer Zeit, ebenso wie bei Abschluß des Lichtes. Kurzwelliges Licht verwandelt das für die Dunkelheit stabile, lichtempfindliche *A* in das labile, energiereichere *B*. Die Lichtenergie bleibt in *B* aufgehäuft, solange das kurzwellige Licht strahlt. Langwelliges Licht beschleunigt die an sich freiwillig verlaufende *B*. des energieärmeren *A* und vernichtet daher die Lichtarbeit. Man hat hier arbeitsspeichernde und arbeitleistende Rkk. — Erregung und Aufhellung werden von der Temp. in verschiedenem Grade beeinflusst. Mit steigender Temp. wird die Lichtrk. $A \rightarrow B$ weniger beschleunigt als die Gegenrk. $B \rightarrow A$; es gibt also für jede Lichtintensität u. für jeden Spektralbezirk eine Temp., bei der die Gegenrk. die Lichtrk. überholt, und bei der der phototrope Stoff *A* nicht mehr erregt werden kann. Vff. beschreiben einen mit dem Na-Salz der Diacetyldiaminostilbendisulfosäure angestellten Vers. Bei einer Belichtungsdauer von 15 Min. bleibt die Erregung des Salzes bei 75° in 2,75 m, bei 125° schon in 1,00 m Abstand aus, also bei weit größerer Lichtintensität (Tabellen im Original). Aus dem Vers. ist ersichtlich, daß ansteigende Temp. der Erregung entgegen wirkt, und daß jeder erregte Stoff durch geeignetes Erwärmen aufgehellt werden kann. Die Erregung ist abhängig von der Quantität der zur Wrkg. gelangenden, absorbierbaren Strahlen.

Außer von Temp., Lichtintensität u. Wellenlänge des Lichtes sind die Phototropieerscheinungen abhängig von den Gasen, die den Stoff umgeben. Diacetyldiaminostilbendisulfosäure wurde in H_2 -, CO_2 -, Luft- oder O_2 -Atmosphäre unter sonst gleichen Bedingungen belichtet; Belichtungsdauer 15 Min.; Temp. 23° . Es zeigte sich in trockenem H_2 keine Erregung, in trockenem CO_2 schwache, in trockener Luft starke und in trockenem O_2 sehr starke Erregung. Feuchtigkeit steigert die Erregung. Da auch im Vakuum keine Erregung stattfindet, so ist anzunehmen, daß die Phototropieerscheinungen der Stilbenderivate vornehmlich durch den O_2 beeinflusst werden, daß aber auch Wasserdampf die Rk. begünstigt. Hiernach könnte der O_2 , die sonst langsam verlaufende Lichtrk. $A \rightarrow B$ katalytisch beschleunigen, oder es entsteht aus *A* im Lichte ein labiles Oxyd *B*, das im Dunkeln den Sauerstoff wieder abgibt. Die experimentelle Prüfung dieser Frage ist sehr schwierig. Der Stoff *B* bildet sich nur an der äußersten Oberfläche von *A*; er ist nur im Lichte haltbar und nicht vollständig von *A* trennbar, so daß er nie gesondert untersucht werden kann. Ebenso ist die Quantität von *B* wie auch die verbrauchte O_2 -Menge äußerst gering. Wenn auch keine Entscheidung zwischen den beiden Hypothesen, der Sauerstoffkatalyse und dem Oxydations-Reduktionsvorgang getroffen wurde, so hat sich doch zeigen lassen, daß der Sauerstoff nach der Erregungsrk. nicht mehr nur in unveränderter Form, sondern auch zu einem kleinen Teile als Ozon vorhanden ist; eine quantitative Best. des Ozons konnte nicht durchgeführt werden.

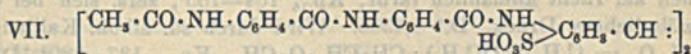
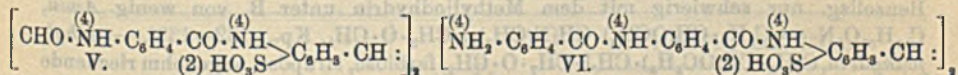
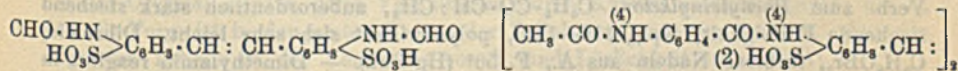
Man hat hier einen photochemischen Vorgang, bei dem die während der Rk. $A \xrightarrow{\text{Licht}} B$ in *B* aufgespeicherte Energie zur Auslösung einer chemischen Rk.

ausgenutzt wird. — Wie Verss. mit Trockenplatten lehrten, tritt die in einem erregten phototropen Stoffe aufgespeicherte Energie bei der Dunkelrk. nicht als Luminescenz auf; Expositionsdauer 22 Stdn. Zwar zeigten die Platten beim Entwickeln eine Schwärzung, die der Säure *B* exponierte weit deutlicher als die der Säure *A* exponierte; die Veränderung dürfte jedoch dem Ozon zuzuschreiben sein, das die Platten affiziert. — Zum Teil gemeinsam mit Fr. Dünnhaupt haben Vff., um die Erkenntnis der Phototropieerscheinungen zu erweitern, viele der Diacetyl-diaminostilbendisulfosäure strukturell verwandte Verb. auf ihr Verhalten gegen Licht geprüft. Außer einer Reihe von Stilbenverb. mit o-ständiger Sulfo- und p-ständiger Aminogruppe wurden untersucht p₂-Dinitroso-, die beiden p₂-Dinitrostilbene, p₂-Dinitro- u. p₂-Chlorstilbendisulfosäure, u. zwar für den Strahlenbereich 490—271 μμ; Expositionsdauer 5—30 Min. (Tabelle im Original). Stilben, seine Disulfosäure, die Dinitroso- und Dinitrostilbene, Dinitrosulfosäure und Dichlordisulfosäuren sind nicht phototrop; p₂-Diaminostilben, sein Diacetyl- u. Diformylderivat, die Diaminostilbendisulfosäure sind teilweise lichtempfindlich, indem sie irreversibel dunkel werden. Nur das *Diacetyl* (II.) u. *Diformylderivat* (III.) der *Diaminostilbendisulfosäure* zeigen Phototropie, und zwar in ganz hervorragendem Maße. Beide sind im Dunkeln fast farblos mit bräunlichem Schein, belichtet rotbraun. Sehr eigentümlich ist, daß die Fähigkeit zu phototroper Rk. wieder erlischt, wenn die aliphatischen Acyle durch aromatische Reste, Benzoyl, Nitrobenzoyl und Aminobenzoyl, ersetzt werden (Tabelle im Original), daß diese wieder auftritt in dem *Diacetyl*- und dem *Diformylderivat* der *Diaminodibenzoyldiaminostilbendisulfosäure* (IV. und V.). Die Verb. IV. ist im Dunkeln citronengelb, belichtet blaugrün, V. grauweiß, bezw.



III.

IV.



bräunlich. Die Phototropie verschwindet nochmals in der *Diaminodibenzoyldiaminodibenzoyldiaminostilbendisulfosäure* (VI.), um schließlich in deren *Diacetylderivat* (VII.) wieder aufzutauchen. VI. ist bräunlich u. wird im Licht irreversibel dunkler; die phototrope Verb. VII. ist bräunlich und wird olivgrün. — Hiernach müssen zur Entfaltung phototroper Eigenschaften ganz bestimmte strukturelle Voraussetzungen gegeben sein; in erster Linie natürlich die Stilbengruppe mit ihrer Doppelbindung. Ist letztere etwa durch Addition von H verschwunden, so entstehen nicht phototrope Verb. Außer dem Stilbenrest müssen weiter vorhanden sein die Sulfosäuregruppe u. der Acetyl- oder Formylaminorest. Die phototropen Zustandsänderungen der Stilbenderivate sind grundsätzlich verschieden von denen der Hydrazone, Fulgide etc. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1226—38. 26/4. [22/3.] Leverkusen u. Breslau. Leipzig. Chem. Univ.-Lab.)

JOST.

Henri Beaufour, *Über das Monojodhydrin des sich von Cinnamylmethyläther ableitenden Glykols.* (Forts. von Bull. Soc. Chim. de France [4] 11. 648; C. 1912. II. 1023.) Das durch Einw. von HgO und J auf Cinnamylmethyläther, gel. in wss. Ä., erhältliche Jodhydrin, $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CHJ \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$, blaßgelbe, sirupöse Fl., sd. selbst im Vakuum nicht unzers., D.¹⁰ 1,500, wird durch pulverisiertes KOH in das korrespondierende Oxyd, $C_6H_5 \cdot CH \cdot O \cdot CH \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$, farblose, ziemlich bewegliche Fl. von etwas stechendem Geruch, Kp.₁₄ 127—128°, D. 1,0714, beständig gegen Brom, addiert HBr unter B. des isomeren Jodhydrins, verwandelt. Mit Dimethylamin bildet das obige Jodhydrin in Benzollsg. *ω*-Methoxymethylephedrin, $C_{11}H_{19}O_2N = C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CH[N(CH_3)_2] \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$, weiße Nadeln aus Bzl. + PAe., F. 76°, Kp.₁₃ 152—153°, ll. in Chlf., Bzl., A., Aceton, swl. in PAe. Chlorhydrat, F. 170°, ll. in A. und W., unl. in Ä., wird durch die Alkaloidreagenzien gefällt. Jodhydrat, F. 102—103°. Jodmethylat, F. 160°. Pikrat, F. 152—153°. *Morpholon*, durch zweistündiges Erhitzen von 2,50 g Methoxymethylephedrin mit 2 g Monochloressigester am Rückflußkühler, Krystalle, F. 168°, l. in A., fast unl. in Aceton. Chlorhydrat des Benzoylderivates, bitter schmeckende Blättchen, F. 118°, wirkt langsam anästhesierend. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 349—53. 5/4. Hospital Boucicaud. Lab. von TIFFENEAU.) DÜSTERBEHN.

Henri Beaufour, *Über die sich vom Methyläther des Zimtalkohols ableitenden Alkyljodhydrine.* (Vgl. vorst. Ref.) *Methyljodhydrin*, $C_6H_5 \cdot CH(OCH_3) \cdot CHJ \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$, aus Cinnamylmethyläther, HgO und J in absol.-methylalkoh. Lsg. und Behandeln des Rohprod. mit pulverisiertem KOH, wodurch die geringe Beimengung von nicht alkyliertem Jodhydrin entfernt wird, farblose, angenehm riechende Fl., Kp.₁₅ 160—161°, Kp.₂₀ 166—167°, zers. sich bei der Dest. unter gewöhnlichem Druck, D.^o 1,5070, färbt sich am Licht allmählich gelb. Beständig gegen pulverisiertes KOH und wss. Kalilauge, wird durch sd. alkoh. Kalilauge in die *Verb.* $C_6H_5 \cdot C(OCH_3) : CH \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$, stark riechende Fl., Kp.₁₅ 131—132°, Kp.₁₃ 128 bis 129°, Kp.₇₀₀ 243°, D.^o 1,0483, fixiert Brom, reduziert KMnO₄ in der Kälte, verwandelt. Durch Dest. mit 10%ig. H₂SO₄ erfolgt Hydrolyse der vorhergehenden *Verb.* zum *Phenylvinylketon*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : CH_2$, außerordentlich stark stechend riechende Flüssigkeit, Kp.₁₅ 110—115°, polymerisiert sich sehr leicht. Dibromid, $C_6H_8OBr_2$, farblose Nadeln aus A., F. 56° (Hg-Bad). — Dimethylamin reagiert in Benzollsg. nur schwierig mit dem Methyljodhydrin unter B. von wenig *Amin*, $C_{13}H_{21}O_2N = C_6H_5 \cdot CH(OCH_3) \cdot CH[N(CH_3)_2] \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$, Kp.₁₁ 132—133°. — *Äthyljodhydrin*, $C_6H_5 \cdot CH(OC_2H_5) \cdot CHJ \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$, farblose, sirupöse, angenehm riechende Fl., die sich am Licht allmählich färbt, Kp.₁₅ 164—165°, zers. sich bei der Dest. unter gewöhnlichem Druck, D.^o 1,4568. Wird durch sd. alkoh. Kalilauge in die *Verb.* $C_{12}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot C(OC_2H_5) : CH \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$, Kp.₁₅ 137—139°, D.^o 1,0428, verwandelt. Verhält sich gegen Dimethylamin wie das Methyljodhydrin. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 354—58. 5/4. Hospital Boucicaud. Lab. von TIFFENEAU.) DÜSTERBEHN.

B. Stoermer und P. Heymann, *Herrn Liebermann zur Erwidernng.* — *Zur Kenntnis der halogenierten Zimtsäuren und deren Verhalten im ultravioletten Licht.* (Vgl. LIEBERMANN, S. 918.) Der Beweis LIEBERMANN'S für die Konfiguration der *allo*-Zimtsäure durch die Truxonbildung scheint nicht einwandfrei; die Verwendung eines so energischen Agens wie rauchende H₂SO₄ ist nicht unbedenklich bei der Labilität der *allo*-Zimtsäure. Eine vorherige Umwandlung ist keineswegs ausgeschlossen. Aus Verss. geht hervor, daß die B. der gewöhnlichen Zimtsäure, wenigstens in konz. H₂SO₄, schneller verläuft als die Truxonbildung, falls diese durch konz. H₂SO₄ überhaupt zu erreichen ist. Aber auch in rauchender H₂SO₄

läßt sich in manchen Fällen die B. stabiler Zimtsäure in überwiegender Menge neben Truxon dartun. Daß die physikalischen und chemischen Merkmale der beiden Zimtsäureformen für die Entscheidung der Konfigurationsfrage nicht absolut sicher zu verwerten sind, geht aus dem Verhalten der halogenierten Zimtsäure hervor. Es erscheint recht unsicher, vom Energiegehalt u. anderen physikalischen Merkmalen auf die Konfiguration zu schließen. Die bisherigen Beweise für die Konfiguration der beiden Zimtsäuren können höchstens als Wahrscheinlichkeitsbeweise gelten. Vf. nehmen für sich das Verdienst in Anspruch, den ersten, vollkommen einwandfreien Beweis für die Konfiguration geführt zu haben.

Stereoisomere Äthylenkörper lassen sich unter dem Einfluß ultravioletter Strahlen sehr oft glatt in ihre labilen Isomeren umlagern. Vf. haben die Einw. dieser Strahlen auf die in der Seitenkette halogenierten Zimtsäuren untersucht, um ihre Beziehungen zueinander und, wo nötig, ihre Konfiguration aufzuklären und eventuell noch fehlende Glieder aufzufinden. Während *allo- α -Chlorzimtsäure* (F. 111°) durch Sonnenlicht oder Erhitzen in die hochschm. Form (F. 137°) übergeht, vollzieht sich der umgekehrte Vorgang mit Hilfe der ultravioletten Strahlen der Quecksilberlampe, ebenso bei dem Amid der stabilen Verb., das niedriger schm. als das *allo-Amid*. Etwas schwieriger lagert sich die *α -Bromzimtsäure* (F. 131°) in die *allo-Form* (F. 120°) um. — Der *allo- α -Bromzimtsäure* ist die der *allo-Zimtsäure* entsprechende Konfiguration zuzuerteilen. — Die bei 132° schm. *β -Chlorzimtsäure* ist als *allo- β -Chlorzimtsäure* zu bezeichnen (*cis-Form*); in Ggw. von etwas Br ist sie fast glatt in die höher schm. Form umzulagern. Durch ultraviolettes Licht wird die als stabil zu bezeichnende S. vom F. 142° bis zu 40% in die 132°-er S. umgelagert. — Aus *cis-Dichlorzimtsäure* vom F. 121° konnte durch Bestrahlung mit ultraviolettem Licht die bisher unbekannte *trans-Form* gewonnen werden, die auch aus *α,α -Dichlor- β -chlorpropionsäure* durch Abspaltung von HCl erhalten wurde. — Bei energischer Sonnenbestrahlung in Ggw. von Br findet bei der *cis-* und *trans-Dibromzimtsäure* eine gegenseitige Umlagerung statt. Die *cis-Form* kann als die stabilere gelten. Bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht geht sie bis zu 50% in die *trans-Form* über.

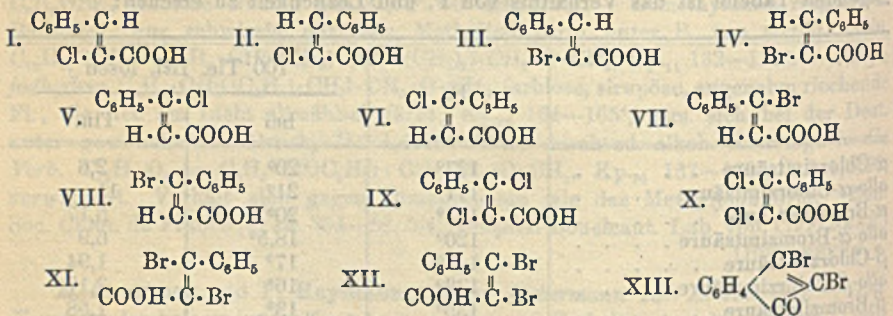
Im Original werden diese Verhältnisse durch Kurven veranschaulicht; die B. der *allo-Form* ist in den ersten Tagen der Belichtung stets am größten. Aus der folgenden Tabelle ist das Verhältnis von F. und Löslichkeit zu ersehen:

	F.	100 Tle. Bzl. lösen	
		bei	Tln.
<i>α-Chlorzimtsäure</i>	137°	20°	2,6
<i>allo-α-Chlorzimtsäure</i>	111°	21°	11
<i>α-Bromzimtsäure</i>	131°	20°	5,17
<i>allo-α-Bromzimtsäure</i>	120°	18,5°	6,9
<i>β-Chlorzimtsäure</i>	142°	17°	1,94
<i>allo-β-Chlorzimtsäure</i>	132°	16°	3,17
<i>β-Bromzimtsäure</i>	135°	13°	1,58
<i>allo-β-Bromzimtsäure</i>	160°	14°	0,86
<i>cis-Dichlorzimtsäure</i>	121°	13°	6,1
<i>trans-Dichlorzimtsäure</i>	101°	14°	21,2
<i>cis-Dibromzimtsäure</i>	100°	14°	26,9
<i>trans-Dibromzimtsäure</i>	136°	14°	10,6

Bei jedem Säurepaar besitzt also diejenige S. die geringere Löslichkeit, welche den höheren F. hat. Meist hat die *allo-Form* den niedrigeren F. Bei den *β -Bromzimtsäuren* dürfte die höher schm. Form die labilere sein. Der Energiegehalt hat

demnach für F. und Löslichkeit keine ausschlaggebende Bedeutung. — Aus einer tabellarischen Zusammenstellung der SS. nach ihrer Konfiguration und ihren charakteristischen Eigenschaften, den Löslichkeiten der Kalium- und Bariumsalze u. dem Verhalten der SS. gegen konz. H_2SO_4 , sowie B. der Anilinsalze (im Original) geht hervor, daß das Verhalten der Salze in auffälliger Weise von der Konfiguration abhängig ist. Bei allen *trans*-Formen ist das K-Salz in absol. A. wl. oder unl., im Gegensatz zum K-Salz der *cis*-Form; ebenso sind die Ba-Salze unterschieden. Der Unterschied in der Löslichkeit der Salze, der sich am wenigsten bei denen der Dibromzimsäuren bemerkbar macht, wurde meist zur Trennung benutzt.

α-Chlorzimsäure (I.); F. 137°; beim Behandeln des Zimtsäuredichlorids mit 20%ig. KOH; das K-Salz wird mit HCl zerlegt u. die S. aus Bzl. umkrystallisiert. — *Anilinsalz*, $C_6H_5 \cdot OH : CCl \cdot COOH$, $C_6H_5 \cdot NH_2$, aus der S. und Anilin in Bzl.; F. 137°. Wird die S. in Eg. in Uviolgläsern an der Hg-Lampe belichtet, so sind nach 7 Tagen 11% in die labile Form, nach 21 Tagen 22% umgelagert. — *allo-α-Chlorzimsäure* (II.), Trennung über die Ba-Salze; wird rein erhalten durch Umkrystallisieren aus Lg. oder CCl_4 . — *Anilinsalz*, $C_6H \cdot NH_2$, $(C_6H_5 \cdot CH : CCl \cdot COOH)_2$, federartige Nadeln aus Lg.; F. 96°. — *Amide der α-Chlorzimsäuren* (F. 121 und 134°), durch Behandeln der SS. in absol. Ä. mit PCl_5 und Eintragen der Lsg. in konz. NH_3 . Belichtet man das Amid der stabilen S. (F. 121°) in 5%ig. methylalkoh. Lsg. 10 Tage an der Uviollampe, so wird es zu 10% in das Amid der *allo*-Säure umgelagert; ebenso gelingt dies mit dem Amid vom F. 134°. Die Trennung läßt sich durch Fraktionieren aus verd. A. erreichen. — *α-Bromzimsäure*, F. 131° (III.); die Trennung der Isomeren wird über die Ba-Salze leicht bewirkt. Ausbeute an beiden SS. 70–90%, wobei die labile S. stark überwiegt. Zwecks Umlagerung in die stabile S., erhitzt man sie auf 160°, oder (bequemer) man setzt sie in Chlf. + etwas Br dem Sonnenlicht aus; lange Nadeln aus h. W. oder Bzl. — *Anilinsalz*, $C_{15}H_{14}O_2NBr$, lange, glänzende Nadeln aus Bzl.; F. 132°. Beim Belichten in Eg. sind nach 14 Tagen 6%, nach 21 Tagen ca. 10% umgelagert. Trennung erfolgt über die Ba-Salze. — *allo-α-Bromzimsäure* (IV.); weiße Blättchen aus CCl_4 oder Lg.; F. 120°. Geht in 10%ig., methylalkoholischer Lsg. im Uviollicht zu 71% in die stabile Form über. — *Saures Anilinsalz*, $C_6H_5NH_2$, $(C_6H_7O_2Br)_2$, Schüppchen aus Lg.; F. 102°.



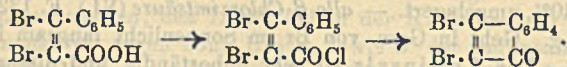
Amid der α-Bromzimsäure, Gewinnung wie bei der *α*-Chlorzimsäure; glänzende Blättchen aus h. W. Wird in Methylalkohol durch ultraviolettes Licht zum Teil in das *allo*-Amid umgewandelt. Bemerkenswert ist, daß die FF. der beiden Amide in umgekehrter Richtung liegen, wie die der freien SS., die Löslichkeit dagegen mit diesen in der Richtung übereinstimmt. — *Amid der allo-α-Bromzimsäure*, F. 129°; feine Nadeln aus Bzl. oder h. W. Wird bei 240-stdg. Belichten zu 50% in die stabile Form übergeführt. — (*trans*)-*β*-Chlorzimsäure (V.), F. 142°; durch

Behandeln von Phenylpropionsäure mit Eg.-HCl; Trennung über die Ba-Salze; Krystalle aus Bzl. Wird durch ultraviolette Strahlen in Eg. in 7 Tagen zu 22%, in 21 Tagen zu 40% umgelagert. — *allo-β-Chlorzimtsäure* (VI.), F. 132°; feine, weiße Blättchen aus Lg. Geht in Ggw. von Br im Sonnenlicht langsam in die bei 142° schm. S. über. — Das Anilinsalz ist sehr unbeständig und dissoziiert leicht. — *β-Bromzimtsäure*, F. 135° (VII.), Trennung über die K-Salze; würfelförmige Krystalle aus Bzl.; lange Nadeln oder glänzende Blättchen von rhombischem Habitus aus W. Zur Gewinnung größerer Mengen lagert man *allo-β-Bromzimtsäure* in Chlf. + Br im Sonnenlicht um. Die Umlagerung erfolgt jedoch nicht vollständig, da unter denselben Bedingungen die stabile S. nach 6 Stdn. zu 40% in die *allo-Säure* umgelagert ist. Durch die Uviolampe werden in Eg. oder Äthylacetat in 25 Tagen 40% in *allo-Säure* umgelagert. — *allo-β-Bromzimtsäure* (VIII.), F. 159 bis 160°; Krystalle aus Bzl. oder besser Bzl. + Lg. Wird, in Methylalkohol der Uviolampe ausgesetzt, größtenteils verestert. In Äthylacetat erfolgt die Umlagerung zur stabilen Form zu 75% bei geringer Zers. In Chlf. + Br im Sonnenlicht wird teilweise die stabile Form gebildet. Das Anilinsalz ist unbeständig.

trans-α,β-Dichlorzimtsäure (IX.), F. 101°; durch Uviolbelichtung aus der *cis-Säure* (F. 121°); aus *α-Chlorzimtsäuredichlorid* durch Erhitzen mit KOH; Trennung über die K-Salze. Derbe, rhombische Tafeln aus Lg. (aneinandergereiht wie lange, derbe Prismen). Von jeder S. entstehen etwa 25–30%. Die *trans-Säure* ist ll. in Chlf., Aceton, A., Ä., CS₂, Eg.; wl. in Lg.; Löslichkeit in Bzl. auffallend groß: 21,2%. Ist im Vakuum ohne Umlagerung destillierbar; wird von konz. H₂SO₄ im Gegensatz zur *cis-Säure*, in der Kälte nicht angegriffen. Geht in Chlf. + Br im Sonnenlicht in die *cis-Säure* über. — Ba-Salz, aus dem NH₄-Salz durch BaCl₂, dichte, weiße, verfilzte, wollige Nadeln. — Anilinsalz, C₆H₅·NH₂, C₆H₅·CCl:CCl·COOH, lange, glänzende Nadeln aus Bzl. und Lg.; F. 121°. — Zur Darst. des obigen *α-Chlorzimtsäuredichlorids*, C₆H₅·CHCl·CCl₂·COOH, löst man *allo-α-Chlorzimtsäure* in CS₂ + etwas Jod u. leitet im Sonnenlicht Chlorgas bis zur Sättigung ein; krystallinisch. — Anilinsalz, C₆H₅·NH₂, C₆H₅·CHCl·CCl₂·COOH; F. 170°. — *cis-α,β-Dichlorzimtsäure* (X.), F. 121°, entsteht ausschließlich beim Einleiten von Chlor bis zur Sättigung in eine Chlf.-Lsg. der Phenylpropionsäure; flache Nadeln aus h. Lg. (NISSEN: Blättchen). Liefert mit k., konz. H₂SO₄ glatt Dichlorindon. In Eg.-Lsg. sind bei Bestrahlung durch die Uviolampe nach 21 Tagen 45% *trans-Säure* gebildet. Trennung mittels der K-Salze. Die Löslichkeit der S. in Bzl. ist 6,1%, also sehr viel geringer als die der *trans-Säure*. — Anilinsalz, C₁₅H₁₃O₂NCl₂, feine Nadeln aus Bzl.; F. 129°.

trans-α,β-Dibromzimtsäure (XI.), F. 136°; Trennung über die Na-Salze; Schüppchen aus Lg.; lange, farblose Nadeln aus h. W.; F. 135–136° (ROSER, HASELHOFF: 139°). Geht in Chlf. + Br bei energischer Sonnenbestrahlung teilweise in die gelbe *cis-Form* (F. 100°) über; löst sich in Bzl. zu 10,06%. Aus einer Bzl.-Lsg. fällt Anilin, eventuell nach Zusatz von Lg. ein Anilinsalz, C₆H₅·NH₂, C₆H₅·CBr: CBr·COOH; farblose Nadeln aus Bzl. + Lg.; F. 128°. — *cis-α,β-Dibromzimtsäure* (XII.), F. 100°; bildet sich gleichzeitig mit der *trans-Form* (in ²/₃ der Ausbeute) und bleibt als ll. Na-Salz in Lsg. Nimmt man die Addition von Br mit einem Überschuß davon im direkten Sonnenlicht vor, so wird die Ausbeute an *cis-Säure* noch sehr viel besser; gelbe Prismen; Löslichkeit in Bzl. 26,9%. Wird in Lsg. von Chlf. + Br durch Sonnenbestrahlung, sowie in Eg. durch Uviollicht (in 14 Tagen zu 4%) in die *trans-Form* übergeführt. Zur genaueren Best. der *trans-Säure* wurde die unverändert gebliebene *cis-Form* nach dem Verdampfen des Eg. durch Anreiben mit k., konz. H₂SO₄ in Dibromindon übergeführt. — Aus einer Bzl.-Lsg. der S. fällt Anilin ein n. Anilinsalz, C₁₅H₁₃O₂NBr₂, Nadeln aus Bzl.; F. 126°. — Entgegen ROSER, HASELHOFF konnten auch Alkali- und

Bariumsalze beider SS. unschwer hergestellt werden. — *Dibromindon XIII.* wird in quantitativer Ausbeute erhalten über das Säurechlorid:



Zur Darst. verwandelt man *cis*-Dibromzimtsäure in absol. Ä. durch PCl_5 in das Chlorid und erwärmt dieses in CS_2 mit AlCl_3 ; orangegelbe Nadeln aus A.; F. 123°. — (*trans*)- α, β -Dijodzimtsäure, F. 171°; stellt wahrscheinlich die *trans*-Form dar, da sie mit konz. H_2SO_4 kein Indon liefert. Konnte im ultravioletten Licht nicht umgelagert werden; da in kurzer Zeit unter Abscheidung von Jod Zers. eintrat. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1249–66. 26/4. 27/2. Rostock. Chem. Inst. d. Univ.) JOST.

L. Francesconi und E. Sernagiotto, *Einwirkung von Nitrosylchlorid auf das ätherische Öl von Bupleurum fruticosum. Nitroschloride. Derivate und Zersetzungsprodukte. Dihydrocuminaldehyd.* III. Mitteilung. (Gazz. chim. ital. 43. I. 315 bis 321. — C. 1912. I. 345.) CZENSNY.

L. Francesconi und E. Sernagiotto, *Δ -1,5-Dihydrocuminaldehyd. β -Phellandren im ätherischen Öl von Bupleurum fruticosum.* (Gazz. chim. ital. 43. I. 394 bis 402. — C. 1912. I. 345.) CZENSNY.

L. Francesconi und E. Sernagiotto, *Das ätherische Öl von Seseli Bocconi.* Vorläufige Mitteilung. (Gazz. chim. ital. 43. I. 402–8. — C. 1912. I. 422.) CZENSNY.

Schimmel & Co., *Ätherische Öle. Angelicaöl.* Im Destillationswasser wurde Methylalkohol, Äthylalkohol, Furfurol und Diacetyl nachgewiesen. — *Angostura-rindenöl.* Stammpflanze *Cusparia trifoliata*, Engl. Hellbraunes Öl in 1,03% Ausbeute; D^{15} 0,9285; l. in 9 Vol. 90%ig. A. nur mit Trübung; $n_D^{20} = 1,50744$; $\alpha_D = -7^\circ 32'$; SZ. 1,8; EZ. 5,5; EZ. nach Acetylierung 35,7. — *Arnica-wurzelöl.* D^{15} 0,994–1,00; l. in 7–12 Vol. 80%ig. A. und in 0,5–6 Vol. 90%ig. A., in beiden Fällen eventuell mit Trübung. *Arnica-blütenöl.* Butterartige M. F. etwa 20–30°; braune Fl.; D^{30} 0,8905–0,9029; nicht klar l. in A.; SZ. 62,6–127,3; EZ. 22,7 bis 32,2. — *Bananenöl.* Enthält nach C. KLEBER (Americ. Parfumer 7. 235) als natürlichen Bestandteil *Amylacetat*. — *Beifußöl, indisches*, aus dem Kraut von *Artemisia vulgaris L.*; *Artemisia indica Willd.* Gelbliches Öl mit grünlicher Fluorescenz und salbeiartigem Geruch; D^{15} 0,9219; l. in 1 Vol. 80%ig. A.; bei 5 Vol. Opalescenz und allmähliche Abscheidung von Paraffin; $n_D^{20} = 1,46201$; $\alpha_D = -8^\circ 52'$; SZ. 1,2; EZ. 22,1; EZ. nach Acetylierung 55,5. Enthält α -Thujon. — *Borneocampheröl* von *Dryobalanops aromatica Gärtn.*, aus Singapur stammend. Dunkelbraunes Öl. D^{15} 0,9180; l. in 5 Vol. und mehr 90%ig. A. mit leichter Trübung; $n_D^{20} = 1,48847$; $\alpha_D = +11^\circ 5'$; SZ. 5,6; EZ. 0; EZ. nach Acetylierung 50,5. Geruch terpeninartig und gleichzeitig an Borneol erinnernd. Enthält *d*- α -Pinen, Camphen, β -Pinen, Dipenten, Borneol, α -Terpineol, ein Sesquiterpen $\text{C}_{15}\text{H}_{24}$ und harzige Bestandteile.

Öl von Cinnamomum glanduliferum Meißn. Farbloses Öl von Kardamomen-geruch. D^{15} 0,9058; $\alpha_D = -26^\circ 12'$; $n_D^{20} = 1,46803$; SZ. 0,34; EZ. 8,82; EZ. nach Acetylierung 46,9; l. in 1 Vol. und mehr 80%ig. A. Enthält Cineol, Pinen, Camphen (?) und *l*- α -Terpineol. Das Öl enthält keinen Campher, während das Öl aus den Blättern eines Bastards zwischen *Cinnamomum camphora Nees et Eberm.* und *Cinnamomum glanduliferum Meißn.* stark campherhaltig war. *Cuminaldehyd*,

Benzaldehyd und *Methylnonylketon* lassen sich in Ölen mit 2%ig., alkoh. Phenylhydrazinlg. quantitativ bestimmen, wie Citral (vgl. April 1912. I. 65; C. 1912. I. 1715). — *Cypressenöl*. Als neuer Bestandteil wurde darin *Terpinenol-4* nachgewiesen. Das Öl enthält noch einen *Alkohol*, $C_{10}H_{18}O$, von rosenartigem und an Borneol erinnerndem Geruch; Kp_{4-5} 76—77°; $Kp.$ 210—212°; D_{15} 0,9422; $\alpha_D = +43^\circ 38'$; $n_D^{20} = 1,46678$; ferner einen fl. *Sesquiterpenalkohol*, $C_{15}H_{26}O$; Kp_{4-5} 136—138°. — *Gurjunbalsam*. Der Balsam wird von verschiedenen *Dipterocarpus*-arten im tropischen Burma, in Bengalen und auf den Adamaninseln gewonnen. Balsam von *Dipterocarpus turbinatus Gaertn. fil.* (gurjanoil genannt). Dient als Anstrich für Häuser und Schiffe, sowie als Schutzmittel für Bambusgegenstände und wird aus Chittagong (Bengalen) exportiert. Milchige Fl., D_{15} 0,9811, SZ. 10,9, die sich beim Stehen in ein braunes, oben schwimmendes Öl (D_{15} 0,9706; $\alpha_D = -10^\circ 8'$; $n_D^{20} = 1,51200$; SZ. 7,3; EZ. 1,9) u. in eine zähe, weißgraue, emulsionsartige M. trennt. Aus dem Balsam erhält man durch Dest. mit Wasserdampf ein hellgelbes, balsamisch riechendes Öl; D_{15} 0,9271; $\alpha_D = -37^\circ$; $n_D^{20} = 1,50070$; SZ. 0; EZ. 1,9; l. in 7 Vol. und mehr 95%ig. A. Balsam von *Dipterocarpus tuberculatus Roxb.* (in oil). Hellbrauner Balsam von terpeninartiger Konsistenz; D_{15} 1,029; SZ. 17,8; EZ. 0. Das daraus mit Wasserdampf flüchtige gelbbraune Öl hat D_{15} 0,9001; $\alpha_D = -99^\circ 40'$; $n_D^{20} = 1,50070$; YZ. 0; l. in 6 Vol. u. mehr 95%ig. A. — *Öl der Beeren von Juniperus phoenicea* (Cypern) (nach Parfum. and Essent. oil Record 3. 291); $D.$ 0,867; $\alpha_D = +5^\circ$; $n_D^{25} = 1,4708$. — *Lavendelöl*. In französischem Öl wurde *Caryophyllen* nachgewiesen. — *Lemongrasöl* von Formosa u. Celebes zeigten schlechte Löslichkeit, niedrige Dichte und geringen Citralgehalt, z. B. D_{15} 0,8654; $\alpha_D = -0^\circ 4'$; 50% Citral (Sulfitmethode); l. in 95%ig. A. bis 0,5 Vol., dann Trübung. — *Linalooloxyd* kommt nur im mexikanischen Linaloeöl vor, nicht im Cayenne-Linaloeöl, wie angegeben wurde (Ber. Okt. 1912. 80; C. 1912. II. 1774). — *Öl von Mentha aquatica L.* Aus trockenem Kraut blaßgelbes Öl von schwach minzigem Geruch; D_{15} 0,9553; $\alpha_D = +64^\circ 56'$; $n_D^{20} = 1,48276$. Enthält höchstens Spuren von Menthol. Öl von *Mentha silvestris L.*; hellgelb; von schwach minzigem Geruch; D_{15} 0,9852; $\alpha_D = -132^\circ 52'$; $n_D^{20} = 1,46856$. Enthält kein Menthol. Öl von *Mentha viridis L.* D_{15} 0,9512; $\alpha_D = -52^\circ 5'$; mentholfrei. Öl von *Ocotea (Cryptocaria oder Mespilodaphne) pretiosa*. Aus Rinde; braunes Öl von zimtartigem Geruch. D_{15} 1,1200; $n_D^{20} = 1,52712$; l. in 6,5 Vol. u. mehr 80%ig. A. Enthält N und vermutlich Lactone u. Phenole; reagiert mit Essigsäureanhydrid unter Gasentw. und Verkohlung.

i-Äthyl-n-amylcarbinol nach GRIGNARD aus n. Capronaldehyd u. $JMgCH_2CH_3$; $Kp.$ 176—177,5°; D_{15} 0,8286; $n_D^{20} = 1,42785$. *Saurer Phthalester*, F. 65—65,5° *d-Äthyl-n-amylcarbinol*; $Kp.$ 178,5—179,5°; D_{15} 0,876; $n_D^{20} = 1,42755$; $\alpha_D = +6^\circ 37'$. *Saurer Phthalester*; F. 65,5—66°. Der Alkohol kommt im japanischen Pfefferminzöl vor (vgl. Ber. April 1912. 100; C. 1912. I. 65). Das *Benzoat* aus der natürlich vorkommenden Verb. bildet eine farblose, schwach riechende Fl.; $Kp.$ 126,5°; D_{15} 0,9641; $\alpha_D = +5^\circ 58'$; $n_D^{20} = 1,48905$. *Acetat*. Geruch obstartig u. an Rosenöl erinnernd. $Kp.$ 194—194,5°; D_{15} 0,8693; $\alpha_D = -4^\circ 46'$; $n_D^{20} = 1,41535$. Auffallend ist die Linksdrehung des Acetats; durch Verseifen wird wieder der Alkohol $\alpha_D = +6^\circ 20'$ erhalten. Durch Oxydation geht der Alkohol in *n-Capronsäure* über. — *Öl von Rhus Cotinus L.* (Essence de Fustet). Blaßgelbes Öl von schwachem Geruch. D_{15} 0,8710; $\alpha_D = +32^\circ 54'$; $n_D^{20} = 1,4887$; SZ. 0,9; EZ. 20,4; l. in 6 Vol. u. mehr 90%ig. A. Enthält *Camphen* u. *Limonen*. — *Terpinenöl*. Bei Vergiftungen mit gelbem P wird als Antidot sowohl frisch destilliertes, als auch sogenanntes ozonisiertes Terpinenöl angewandt. Die Wirksamkeit soll auf der B. einer ungiftigen Verb. der *terpininphosphorigen Säure* beruhen. Zur Darst. dieser Verb. löst man 3 g weißen P bei 60° in 100 g frisch destilliertem französ-

sischen Terpentingöl. Beim Stehen bildet sich an der Oberfläche der Fl. eine Haut, die, mit PAe. behandelt, ziemlich trocken wird, aber an der Luft verharzt u. sich schließlich verflüssigt. Die wachsartige M. hatte knoblauchartigen Geruch. F. 82 bis 85°. Unter CO₂ ist die Verb. einige Zeit haltbar, wl. in W., Ä., PAe., ll. in Aceton und Chlf., l. in NaOH u. daraus mit HCl ausfällbar. Bei Veress. mit oxydiertem Terpentingöl kam es wiederholt zu Explosionen.

Von A. W. Schorger (U.S. Dep. of Agricult. Forest-Serv. Bull. 119. Washington 1913) werden die Eigenschaften und Zus. der Terpentine und Terpentingöle einiger westlicher Kiefern angegeben. Öl von *Pinus ponderosa* Laws. D.¹⁵ 0,8625; $[\alpha]_D = -14,39^\circ$; $n_D^{15} = 1,4772$. Bestandteile *l*- α -Pinen, *l*- β -Pinen, *l*-Limonen. Öl von *Pinus ponderosa scopulorum* Engelm. D.¹⁵ 0,8639–0,8672; $[\alpha]_D = +12,86$ bis $+13,03^\circ$; $n_D^{15} = 1,4727$. Enthält *d*- α -Pinen, β -Pinen, Limonen. Öl von *Pinus Sabiniana* Dougl. Kp. 96,1–98,8°; D.¹⁵ 0,6971; $n_D^{15} = 1,3903$. Enthält *n*-Heptan. Öl von *Pinus Lambertiana* Dougl. D.¹⁵ 0,8658–0,8663; $[\alpha]_D = +10,42^\circ$; $n_D^{15} = 1,4728$. Enthält *d*- α -Pinen, β -Pinen und Aromadendren (vgl. Ber. April 1902. 31; C. 1902. I. 1058). Öl von *Pinus contorta* (= *murrayana*) Loud. D.¹⁵ 0,8518 bis 0,8549; $[\alpha]_D = -20,12^\circ$; $n_D^{15} = 1,4862$. Enthält *l*- β -Phellandren. Öl von *Pinus edulis* Engelm. D.¹⁵ 0,8680; $[\alpha]_D = +19,26^\circ$; $n_D^{15} = 1,4707$. Enthält α -Pinen, β -Pinen und *d*-Cadinen. Das Imperial Institute in London (Bull. Imp. Inst. 10. 539) gibt die Konstanten für das Öl aus *Pinus excelsa*. D.¹⁵, 0,862; $\alpha_D = +36^\circ 40'$; 74% sd. von 157–158°. Öl von *Pinus Khasya*. D.¹⁵, 0,870; $\alpha_D = -4^\circ 50'$; 25% sd. von 162–163°. Zimtrindenöl (Seychellen). In dem Ölvorlauf wurde gefunden ein KW-stoff. Kp. 148–155°; D.¹⁵ 0,8539; $\alpha_D = -17^\circ 2'$; $n_D^{20} = 1,47220$. Nitroschlorid. Zersetzungspunkt 86–87°. Nachgewiesen wurde Camphen, β -Pinen, β -Phellandren, *l*-Limonen, Linalool (?), Nonylaldehyd (?) und Benzaldehyd.

Als Neuheiten werden beschrieben: Öl aus Bäurwurzkraut von *Meum athamanticum* Jacq. Dunkelrotbraunes Öl von sellerieartigem Geruch. D.¹⁵ 0,9053; $n_D^{20} = 1,50327$; l. in 3 Vol. 80%ig. A.; SZ. 3,8; EZ. 63,1. Das Öl scheidet weiße Krystalle ab, F. 91°, die vielleicht mit Guajol identisch sind. Öl aus „wildes“ Kardamomen von *Amonum globosum* Lour. Farbloses Öl von Camphergeruch. D.¹⁵ 0,9455; $\alpha_D = +43^\circ 54'$; $n_D^{20} = 1,47141$; SZ. 0,8; EZ. 128,4; l. in 1 Vol. 80%ig. A. und mehr Fenchelkrautöl von *Foeniculum vulgare* Miller. Farblose Fl. von esdragonartigem Geruch; l. in 5 Vol. 80%ig. A. u. mehr mit leichter Trübung. D.¹⁵ 0,9561; $\alpha_D = +16^\circ 40'$. Riecht nach Methylchavicol. Kirschkernelöl. D.¹⁵ 1,0532; $\alpha_D = \pm 0^\circ$; $n_D^{20} = 1,53888$; l. in 2,5 Vol. 60%ig. A. und mehr HCN 0,27%. Farbloses Öl von bittermandelölähnlichem Geruch. (Geschäftsbericht April 1913. Miltitz bei Leipzig.)

ALEFELD.

R. Scholl, Über die Desmotropie der Phenole in der Anthracenreihe. Mit Bezug auf K. H. MEYER, SCHLÖSSER (S. 626) weist Vf. darauf hin, daß er bereits früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 3413; C. 1903. II. 1276) frisch bereitetes Anthranol als eine Mischung der beiden Desmotropen angesprochen habe. HANS MEYER hat schon 1909 die Desmotropie des Dianthranols, bezw. Dianthrone aufgefunden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1442. 26/4. [10/3.])

Jost.

Chr. Seer, Verhalten des Dibenzoyl-1,5-dibenzylaminoanthrachinons gegen alkalisches Natriumhydrosulfit. Die Angabe (Monatshefte f. Chemie 33. 539; C. 1912. II. 512), daß Dibenzoyl-1,5-dibenzylaminoanthrachinon im Gegensatz zu dem nicht benzylierten Körper mit alkal. Natriumhydrosulfit eine rote küpenartige Lsg. gibt, wird dahin berichtet, daß auch der Dibenzoylkörper durch alkal. Reduktionsmittel nicht angegriffen wird. (Monatshefte f. Chemie 34. 579. 24/4. [23/1.*]) HÖHN.

Richard Willstätter, *Untersuchungen über das Chlorophyll. XXI.* Richard Willstätter und Lennart Forsén, *Einführung des Magnesiums in die Derivate des Chlorophylls.* Es wurde früher beschrieben, daß die Derivate des Chlorophylls sich leicht von Metall substituieren lassen. Die Substitutionsprodd. bilden zwei verschiedene Klassen von Verbb., deren ausgesprochenste Vertreter die Kalium- und die Kupferverbb. sind; erstere sind höchst unbeständig, letztere beispiellos beständig, während die Beständigkeit des Mg-Komplexes des natürlichen Farbstoffs die Mitte hält. Es gelang nun *Magnesium* in die metallfreien Derivate des Chlorophylls einzuführen, wozu *Magnesiumoxyd* bei Ggw. sehr konz. Alkalien benutzt wurde. *Magnesium* löst sich in geschm. KOH unter Wasserstoffentw. klar auf (0,1 g Mg in 25 g KOH); bei weiterem Zusatz von Mg trübt sich die Schmelze. *Magnesiumoxyd* löst sich spurenweise in methylalkoh. Kalilauge, beträchtlich in geschm. KOH (0,16 g MgO in 25 g KOH). Beim Erhitzen von Phäophytin oder eines anderen metallfreien Derivats mit methylalkoh. Kali und MgO im silbernen Reagirrohr entsteht eine Reihe verschiedener Phylline, die bei vorsichtiger Ansäuern mit grüner u. mit leuchtend blauer u. roter Farbe u. intensiver Fluorescenz in Ä. gehen. Aus dem *Phytochlorin e* wurde so das entsprechende *Chlorophyllin*, dann, je nachdem auf 180, 200 oder 220° erhitzt wurde, 3 verschiedene *Phylline* erhalten, von denen die zwei zuerst entstehenden Phylline, welche Dicarbonsäuren sind, mit dem von WILLSTÄTTER, PFANNENSTIEL u. FRITZSCHE (LIEBIGS Ann. 358. 205; 371. 33; C. 1908. I. 957; 1910. I. 829) beschriebenen Glaukophyllin und Rhodophyllin identisch sind. Sie entstehen durch Einw. von Alkali auf das in der Hitze gebildete *Isochlorophyllinsalz* (WILLSTÄTTER, UTZINGER, LIEBIGS Ann. 382. 138; C. 1911. II. 1142); das prächtig blaue wird als *Cyanophyllin*, das in Lsg. rote als *Erythrophyllin* bezeichnet. Als Endprod. der Rk. ist die magnesiumhaltige Monocarbonsäure *Phyllophyllin*, $[\text{MgN}_4\text{C}_{31}\text{H}_{88}]\text{COOH}$, erhalten worden, die bisher nur in Form ihrer Salze bekannt war. In gleicher Weise gelingt es, Magnesium in die Porphyrine der Häminreihe einzuführen. Des weiteren ließ sich *Eisen* durch Erhitzen mit methylalkoh. Kali und Eisenoxyd in die Porphyrine einführen.

Die B. des *Chlorophylls* und seiner ersten Umwandlungsprodukte, für die die beschriebene Methode wegen der Anwendung starker Alkalien und hoher Temp. nicht anwendbar ist, kann durch *Reaktion der Chlorophyllderivate mit Grignardscher Lösung* bewirkt werden. Mit *Phäophytin a* reagiert *Methylmagnesiumjodid* unter B. unl. Magnesiumjodverbb.; bei Einw. von 1 Mol. MgCH_3J entsteht eine Verb. mit 2 At. Mg, bei Einw. von 2 Mol. eine solche mit 4 At. Mg. Die so erhaltenen Ndd. geben bei der Zers. mit W. u. s. w. unter allen Umständen nur Phäophytin zurück. Bei Einw. von 8 Mol. MgCH_3J wird das Phäophytin quantitativ in Form einer Verb. niedergeschlagen, die bei Zers. mit W. oder Ä. eine chlorophyllgrüne, also Mg-haltige Lsg. liefert; bei gleicher Behandlung des *Chlorophylls* entsteht eine magnesium- und jodreiche Fällung, die bei der Zers. ein hinsichtlich des Mg-Gehaltes u. der Phytol-, sowie Methoxylzahl unverändertes Chlorophyllpräparat liefert; derartig erhaltene Präparate geben bei Einw. von Kalilauge die braune Phase, sind also allomerisiert. Bei Zers. der mit GRIGNARDScher Lsg. gewonnenen Fällung mit überschüssigem *Mononatriumphosphat* gelingt die Überführung der Phäophytin-komponente a in die reine *Chlorophyllkomponente a*. Bei Einw. der GRIGNARDSchen Lsg. auf das *Phäophytin b* scheint eine Reduktion dieser sauerstoffreicheren Komponente, ein Übergang in die a-Reihe zu erfolgen.

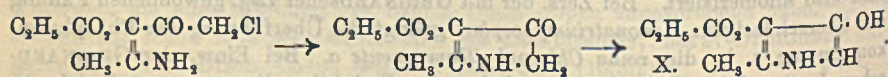
Das Chlorophyll scheint zur selben Klasse magnesiumorganischer Verbb. zu gehören, die von ODDO (Gazz. chim. ital. 39. I. 649; Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1012; C. 1909. II. 914; 1910. I. 1884) durch Einw. von Kohlsäure und Säurechloriden auf Pyrrolmagnesiumjodid erhalten wurden. Wenn es auch infolge der völligen Substitution der Pyrrolkerne nicht fähig sein wird, CO_2 seinem Molekül

einzuverleiben, so ist doch wahrscheinlich die Affinität des Mg bei Anziehung und Umformung der Kohlensäure wirksam.

Experimenteller Teil. *Cyanophyllin*, durch 4-stünd. Erhitzen der violetten Modifikation von Phytochlorin e (Lactamhydrat) mit methylalkoh. Kali u. MgO auf 180° und Ansäuern mit Na₂HPO₄; Atomverhältnis N₄ : 0,95 Mg; l. in Ä. mit rein blauer Farbe und sehr starker, leuchtend roter Fluorescenz; zersetzt sich noch leichter als Phyllophyllin, indem es sich in Magnesiumsalz verwandelt; es ist ferner charakterisiert durch die basischen Eigenschaften des entsprechenden Porphyrins und der Farbe der saueren Lsgg. des letzteren; die äth. Cyanophyllinlsg. gibt mit PAe. reinen, grünblauen, flockigen Nd. Die wss. Lsg. von Cyanoporphyrin gibt an 1%ig. HCl nur Spuren, an 3%ig. viel ab; SZ. 3—3¹/₂; die Farbe in konz. HCl ist bläulichgrün, in verd. schwach grünstichig blau ohne Stich ins Rote. — *Erythrophyllin*, Dicarbonsäure, durch 4¹/₂-stünd. Erhitzen von Phytochlorin mit MgO und methylalkoh. Kalilauge auf 200° und Ansäuern mit KH₂PO₄; Atomverhältnis N₄ : 0,95 Mg; l. in Ä. mit roter Farbe (ohne blaue Nuance) u. leuchtender Fluorescenz. Ammoniumsalz, l. in trockenem Ä. Das zugehörige Porphyrin ist swl. in Ä., löst sich in konz. HCl rot mit violetter Tingieren, das Chlorhydrat ist in verd. HCl unl. — *Phyllophyllin*, durch 6-stünd. Erhitzen von Phytochlorin mit MgO und methylalkoh. Kalilauge auf 220° (vgl. WILLSTÄTTER, FRITZSCHE, LIEBIGS Ann. 371. 80; C. 1910. I. 829); Atomverhältnis N₄ : 0,92 Mg; blautichigrot u. fluorescierend in Ä. l.; verliert leicht Mg u. liefert dabei Phylloporphyrin. Calciumsalz, ll. in Ä.

Phäophytin a, wird durch 1 Mol. MgCH₃J unvollständig als blauschwarzes, in allen Solvenzien unl. Pulver niedergeschlagen; gibt mit 2 Mol. CH₃MgJ unvollständig einen viel Mg-reicheren Nd.; die erhaltenen Ndd. geben bei der Zers. Phäophytin zurück; bei Einw. von 4 Mol. MgCH₃J ist die Fällung des Phäophytins ziemlich vollständig; der gebildete Nd. gibt bei der Hydrolyse ein Prod. mit einem Atom Mg im Molekül. — *Chlorophyll a*, durch tropfenweises Versetzen von Phäophytin a mit GRIGNARDScher Lsg., bis eine Probe mit verd. Phosphorsäure rein blaue Lsg. liefert, in hellgrünen Flocken; stimmt genau mit der von WILLSTÄTTER und ISLER (LIEBIGS Ann. 390. 269; C. 1912. II. 1729) beschriebenen Chlorophyllkomponente a überein. — *Phyllophyllinmethylester*, quantitativ aus dem Phylloporphyrinmethylester durch Einw. von MgCH₃J; kleine, rhombenförmige Blättchen; swl. in Ä. (blautichigrot und fluorescierend), wl. in Methylalkohol; zwl. in k., leichter l. in h. A.; ll. in Aceton und Chlf.; die äth. Lsg. wird langsam von 6%ig. HCl, momentan von 15%ig. HCl angegriffen; methylalkoh. Kalilauge schlägt daraus sofort Phyllophyllinkalium nieder. (LIEBIGS Ann. 396. 180—93. 19/3. [9/1.] Berlin-Dahlem. Kaiser Wilhelm Inst. f. Chemie.) FÖRSTER.

Erich Benary und Boleslaw Silbermann, *Synthese von Oxyppyrol- und Pyrrolinderivaten aus Aminocrotonsäureester*. Entzieht man dem Chloracetylaminocrotonester durch Behandeln mit alkoh. KOH den Chlorwasserstoff, so entsteht ein Ketopyrrolinester, der sich zu einem Oxyppyrolderivat umlagert:



Als echtes Pyrrolderivat gibt der Körper die Fichtenspanrk.; die Färbung mit FeCl₃ in A. deutet auf die Ggw. einer Hydroxylgruppe. Im allgemeinen scheinen in der Pyrrolreihe nur die freien Carbonsäuren eine FeCl₃-Rk. zu geben, nicht dagegen ihre Ester (im Gegensatz zu den Phenolcarbonsäuren). — In seinen Rkk. verhält sich der Ester wie eine tautomere Substanz; er reagiert bald als Pyrrol, bald als Pyrrolinderivat. K., rauchende HCl wirkt kondensierend, und zwar ent-

stehen gleichzeitig die Prodd. (I.) u. (II.?), die wechselseitig ineinander überföhrbar sind. — Durch Oxydation in wss. Lsg. wird der Oxymethylpyrrolcarbonsäureester in ein ziegelrotes Oxydationsprod. (III.) umgewandelt, das als ein Indigo der Pyrrolinreihe aufzufassen ist. — Mit Isatin kuppelt der Ester zu einem dem Indirubin analogen Kondensationsprod. (IV.).

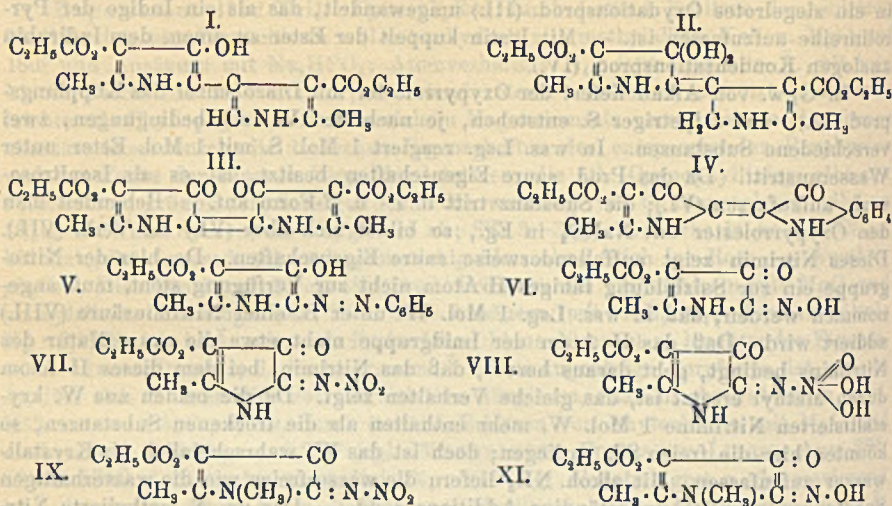
In Ggw. von Alkali liefert der Oxypyrrolester mit Diazobenzol das Kupplungsprod. (V.); mit salpetriger S. entstehen, je nach den Versuchsbedingungen, zwei verschiedene Substanzen. In wss. Lsg. reagiert 1 Mol. S. mit 1 Mol. Ester unter Wasseraustritt. Da das Prod. saure Eigenschaften besitzt, ist es als Isonitrosoverb. aufzufassen (VI.); die Substanz tritt in α - u. β -Form auf. — Behandelt man den Oxypyrrolester mit NaNO_2 in Eg., so bildet sich über (VI.) die Verb. (VII.). Dieses Nitrimin zeigt auffallenderweise saure Eigenschaften. Da hier der Nitrogruppe ein zur Salzbildung fähiges H-Atom nicht zur Verfügung steht, muß angenommen werden, daß in wss. Lsg. 1 Mol. W. unter B. einer Nitriminsäure (VIII.) addiert wird. Daß das H-Atom der Imidgruppe nicht etwa die saure Natur des Nitrimins bedingt, geht daraus hervor, daß das Nitrimin, bei dem dieses H-Atom durch Methyl ersetzt ist, das gleiche Verhalten zeigt. Da die beiden aus W. kristallisierten Nitrimine 1 Mol. W. mehr enthalten als die trockenen Substanzen, so könnten hier die freien SS. vorliegen; doch ist das W. wahrscheinlich als Krystallwasser aufzufassen. Mit alkoh. NH_3 liefern die wasserfreien wie die wasserhaltigen Substanzen ziemlich unbeständige Additionsprodd. — Das am N methylierte Nitrimin (IX.) liefert beim Behandeln mit k. Alkali ein Prod., das als Nitramid der Acetonoxalsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NO}_2$, aufzufassen ist. Mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lsg. liefert die Substanz einen roten Körper der Formel $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_8\text{N}_5$, der gemäß folgender Gleichung gebildet sein muß:



Ein intermediär entstandenes Dihydrazon spaltet demnach 1 Mol. NH_3 ab, d. h. es tritt Indolbildung ein. Es entsteht also ein Monophenylhydrazon eines Ketons, dessen Ketogruppe sich in der Seitenkette des Indolringes befindet.

3-Oxy-5-methylpyrrol-4-carbonsäureäthylester (X.), durch Einw. von alkoh. KOH auf α -Chloracetyl- β -aminocrotonsäureester; schwach gelbliche Blätter aus A.; zers. sich bei 215° ; mäßig l. in k., leichter l. in h. W.; swl. in A. und Ä. Färbt einen mit HCl befeuchteten Fichtenspan kirschrot; NH_3 -Ag-Lsg. wird leicht reduziert; sd. alkoh. KOH bewirkt NH_3 -Entw. — Beim Behandeln des Esters mit konz. HCl bildet sich ein Gemisch, aus welchem man durch Krystallisieren aus h., absol. A. *2,3'-Bis-3-keto-5,5'-methylpyrrolin-4,4'-carbonsäureäthylesterhydrat* (II.) erhält; rotbraune Nadeln aus absol. A.; zers. sich bei 180° ; wl. in A. u. Ä., leichter in Aceton und Bzl., unl. in W. Um die Verb. rein zu erhalten, übergießt man die Nadeln mit konz. HCl, wobei sie sich in einen Brei weicher, grünlich gefärbter Nadeln eines Salzsäureadditionsprod. verwandeln. Dieser unbeständige Körper wird abgesaugt; er geht beim Liegen an der Luft, rascher beim Trocknen im Exsiccator unter HCl-Verlust wieder in die rotbraune Substanz über. — Neben Verb. (II.) bildet sich *2,3'-Bis-3-oxy-5,5'-methylpyrrol-4,4'-carbonsäureäthylester* (I.); er wird auch aus Verb. (II.) erhalten, wenn man deren h. alkoh. Lsg. mit etwas W. versetzt. Fällt aus der alkoh. Mutterlauge von (II.) durch W.; fast farblose Krystalle; zers. sich bei $157,5^\circ$; mäßig l. in A. u. Ä., unl. in W. Die alkoh. Lsg. wird durch FeCl_3 vorübergehend grün gefärbt. — *Bis-[5-methylpyrrolin-4-carbonsäureäthylester]-2-indigo* (III.); durch Oxydation des 3-Oxy-5-methylpyrrol-4-carbonsäureesters in k., wss. Lsg. mit überschüssigem FeCl_3 ; ziegelrote, mkr. Nadeln; verkohlt zwischen 220 u. 225° ; kaum l. in den gewöhnlichen organischen Mitteln; wird beim Erhitzen mit hochsd. Solvenzien zers. Nimmt beim Liegen an der Luft $2\text{H}_2\text{O}$ auf. Durch

Verreiben mit A. und Schwefelammonium erhält man die Leukoverb. als graues Pulver; unbeständig. — K-Salz, dunkelrot.



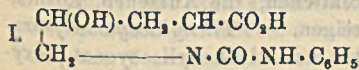
[5-Methylpyrrolin-4-carbonsäureäthylester]-2-indolindigo (IV.); man löst (X.) in konz. H_2SO_4 , gibt die molekulare Menge Isatin zu und gießt auf Eis; dunkelrotes Pulver; verkohlt bei 220—225° unter vorangehender Bräunung; unl. Gibt mit alkoh. Kali ein dunkelrotes K-Salz. — 2-Benzolazo-3-oxy-5-methylpyrrol-4-carbonsäureäthylester (V.); durch Einfließenlassen von Diazobenzolchloridlg. in die k. Lsg. von Verb. (X.) in verd. NaOH; braungelbe Nadeln aus A.; zers. sich bei 225—226°. FeCl_3 erzeugt in alkoh. Lsg. rote Färbung. — α -2-Isonitroso-3-keto-5-methylpyrrolin-4-carbonsäureäthylester (VI.), aus X. in W. durch NaNO_2 und HCl; Reinigung über das K-Salz; hellgelb; zers. sich bei 175°; mäßig l. in A., Eg., W. Wird von Soda und NH_3 leicht aufgenommen. Die alkoh. Lsg. gibt mit FeCl_3 eine gelbgrüne Färbung. Längeres Kochen mit W. oder HCl gibt; olivengrüne Blätter aus h. W.; zers. sich bei 177°; wl. in W.; sl. in A.; sonst analog der α -Verb. — 2-Nitrimino-3-keto-5-methylpyrrolin-4-carbonsäureäthylester (VII.), aus (X.) in Eg. und NaNO_2 ; aus obigem α - oder β -Oxim in Eg. durch Behandeln mit NaNO_2 ; gelbe, glänzende, flache Nadeln (aus h. W.); verpufft im Capillarrohr zwischen 201 und 214°; wl. in W., mäßig in A. u. Eg. Reagiert auf Lackmus schwach sauer; wird von verd. KOH, Soda oder NH_3 leicht aufgenommen und fällt beim Ansäuern unverändert wieder aus. Die lufttrockene Substanz enthält 1 Mol. W., das im Vakuum bei 100° abgegeben wird; beim Liegen an der Luft wird es größtenteils wieder aufgenommen. In der wss. Lsg. + NH_3 erzeugt AgNO_3 einen roten Nd., desgl. Bleiacetat. Leitet man in die alkoh. Lsg. NH_3 , so fällt als brauner Nd. die leicht zers. Verb. $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_5\text{N}_3 + \text{NH}_3$.

α -Chloracetyl- β -methylaminocrotonsäureäthylester, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NH} \cdot \text{CH}_3) : \text{C}(\text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Cl})\text{COOC}_2\text{H}_5$, aus Methylaminocrotonsäureester in Ä. + Pyridin und Chloracetylchlorid; lange, weiße Nadeln aus A. durch W.; F. 50,5—51°; ll. in A. u. Ä.; unl. in W. Spaltet beim Erhitzen auf 140° Chloräthyl ab. — Liefert durch Einw. von Kali in A. 3-Oxy-1,5-dimethylpyrrol-4-carbonsäureäthylester (nicht rein); Krystalle aus Ä. beim Eindunsten im Exsiccator; stark hygroskopisch; zerfließt an der Luft sofort; ll. in organischen Mitteln außer Ä. u. PAe. In W. erzeugt FeCl_3 dunkelrote Färbung. Ein mit HCl befeuchteter Fichtenspan wird rot. Gibt in W.

mit NaNO_2 und HCl *1,5-Dimethylpyrrolin-2-isonitroso-3-keto-4-carbonsäureäthylester* (XI.); citronengelbe Nadeln (aus W.); zers. sich bei $162,5^\circ$; mäßig l. in A., Eg., W. Wird beim Erwärmen mit wss. oder alkoh. HCl zers. — Läßt man den Ester in 10% ig. NaOH stehen, so fällt das Na-Salz der Carbonsäure in farblosen Nadeln, die beim Zerlegen mit verd. HCl die *1,5-Dimethylpyrrolin-2-isonitroso-3-keto-4-carbonsäure*, $\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_2$, liefern; farblose Nadeln aus W., Zers.-Punkt $154-155^\circ$. — *1,5-Dimethylpyrrolin-2-nitrimino-3-keto-4-carbonsäureäthylester* (IX.), durch Einw. von Na-Nitrit auf *1,5-Dimethylpyrrolin-2-isonitroso-3-keto-4-carbonsäureester* in Eg.; orangefarbene Nadeln aus h. W.; zers. sich bei 200° . Die lufttrockene Substanz verliert im Vakuum bei 100° 1 Mol. W.; wl. in W., leichter in A. u. Eg. — NH_3 -Additionsprodukt, $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}_3 + \text{NH}_3$, brauner Nd. — Läßt man das Nitrimin in 5% ig. NaOH stehen und säuert mit verd. HCl an, so fällt *Acetonoxalsäurenitramid*, $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{NO}_2$, farblose Nadeln aus h. W.; zers. sich bei 258° ; wl. in W., kaum l. in A. und Ä. Reduziert $\text{Ag}\cdot\text{NO}_3$ -Lsg.; FeCl_3 erzeugt in W. rote Färbung. — Liefert mit Phenylhydrazin in 50% ig. Essigsäure die *Verb.* $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}_6$; ziegelrote, weiche Nadeln; zers. sich bei 244° ; in organischen Mitteln kaum l. Bildet mit verd. NaOH ein gelbes Salz, das an der Luft zerfließt; in konz. H_2SO_4 entsteht durch FeCl_3 eine violette Färbung. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1363—75. 26/4. [3/4.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.)

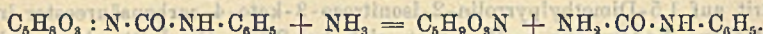
JOST.

Hermann Leuchs und J. F. Brewster, *Die Synthese des natürlichen aus Eiweißstoffen gewonnenen Oxyprolins. (Über Pyrrolidinabkömmlinge IV.)* Die Isomerie der beiden von LEUCHS und seinen Mitarbeitern (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 1937; 41. 1726; 45. 1962; C. 1905. II. 50; 1908. II. 40; 1912. II. 814) dargestellten *Oxyproline*, die als (a) und (b) bezeichnet wurden, ist durch die Anwesenheit zweier asymm. Kohlenstoffatome in der Formel des γ -Oxyprolins bedingt. Um das natürliche Oxyprolin, das optisch-aktiv ist, mit den beiden synthetischen zu vergleichen, wurde versucht, es durch Erhitzen bis $200-210^\circ$ mit Barytwasser zu racemisieren, wobei jedoch der achte Teil der ursprünglichen Aktivität erhalten blieb. Es gelang jetzt, nachdem genügend Material infolge der verbesserten Herstellungsmethoden der Oxyproline (vgl. LEUCHS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1507; 45. 1960; C. 1911. II. 529; 1912. II. 814) beschafft werden konnte, die früher vergeblich versuchte *Spaltung der synthetischen Oxyproline* durchzuführen; zum Zweck der Salzbildung mit Alkaloiden wurde die *Verb. der Oxyproline mit Phenylisocyanat* (L.) verwendet, die auch durch Abdampfen mit Salzsäure in das entsprechende Hydantoin übergeführt wurde. Mit Chinin wurde aus γ -Oxyprolin (a) ein Prod. erhalten,



das mit dem Vergleichspräparat aus natürlichem Oxyprolin nach Krystallform und F. übereinstimmte und die Mischprobe bestand; ebenso bestätigte die Isolierung der freien S. die völlige Übereinstimmung in sämtlichen Eigenschaften. Aus dem Filtrat konnte die inaktive Form so gut wie vollständig durch Krystallisation entfernt werden, so daß ein Präparat zurückblieb, das 92% überschüssige d-Säure enthielt. Durch Mischen der d-Form mit der ursprünglich erhaltenen l-Form im Verhältnis 1:1 wurde synthetisches *dl- γ -Oxyprolin* (a) erhalten, das einen um 20° höheren F. besitzt als die Komponenten, so daß hiermit die Konstitution des natürlichen Oxyprolins als die eines γ -Oxyderivates der *Pyrrolidin- α -carbonsäure* einwandfrei bestimmt ist. Die Spaltung der *Phenylisocyanatverb. des Oxyprolins* (b) wurde gleichfalls mit Chinin bewirkt. Die Drehung der Ammoniumsalze beträgt $\pm \frac{45^\circ}{d}$. Die *optisch-aktiven Hydantoin* (b) sind völlig gleich stark drehend; sie sind in ihren Eigenschaften und in der Größe der Drehung völlig verschieden

von dem Anhydrid des Phenylisocyanat-nat.-Oxyprolin. Beim Kochen der dl-Formen der Phenylisocyanatverb. von Oxyprolin (a) und (b) mit *Barytwasser* trat Zerfall in Oxyprolin, Kohlendioxyd und Anilin ein; 10%ig. Schwefelsäure lieferte ausschließlich das *Hydantoin*; konz. HCl führte bei 95° zur Rückwärts-spaltung zur Aminosäure; Anilin reagiert bei 100° nur unter B. eines Anilids; bei mehrstündigem Erhitzen mit wss. Ammoniak im Rohr auf 95° entstanden nach folgender Gleichung *Oxyprolin* und *Phenylharnstoff*:



Das l-Phenylisocyanat- γ -oxyprolin (a) lieferte nach diesem Verf. ein Oxyprolin, das nach F. und Krystallform mit der natürlichen Säure übereinstimmte. Die Drehung betrug nach öfterem Umkrystallisieren $-76,3^\circ$; da es durch die mannigfaltigsten Änderungen der Darstellungsweise nicht gelang, die Abweichung von der Drehung der natürlichen S. zu beseitigen, wird der Unterschied durch andere Ursachen als durch Racemisierung der Präparate erklärt.

Experimenteller Teil. *Natürliches Phenylisocyanatoxyprolin*; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -37,2^\circ$ (0,1820 g in 1,46 ccm $\frac{1}{2}$ -n. NaOH gel.); Chininsalz, sehr feine, gallertige Nadeln oder dünne Prismen; schm. bei 206–209° bei mäßig schnellem Erhitzen unter Zers.; zll. in h. Methyl- und Äthylalkohol und sd. W., schwerer l. in w. Aceton. — *Hydantoin aus natürlichem Oxyprolin*; Nadeln oder dünne Prismen; schm. bei 122–123°; ll. in A., Aceton, Eg.; zll. in Ä., Chlf., Essigester; schwerer l. in Bzl., $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -50,7^\circ$ ($-50,4^\circ$) (0,0362 g zu 4,174 g in W. gel.). — *l-Phenylisocyanat- γ -oxyprolin (a)*; als Chininsalz aus der alkoh. Lsg. von dl-Phenylisocyanat- γ -oxyprolin (a) und Chinin durch Animpfen mit dem Chininsalz des Derivates vom natürlichen Oxyprolin, kleine, dünne Prismen, schm. bei mäßig schnellem Erhitzen bei 202° unter Zers.; liefert durch Suspension in W., Versetzen mit NH_3 u. mehrmaliges Ausschütteln mit Chlf. die *freie Säure*; glänzende, 8- und 4-seitige Blättchen oder 6-seitige, dünne Prismen, schm. bei 175°; ll. in A. und Ä., zwl. in Eg.; wl. in Chlf.; fast unl. in Aceton und Bzl.; $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ (für das Natriumsalz) = $-37,0^\circ$ (0,0550 g in $\frac{1}{2}$ -n. NaOH zu 0,4966 g gel.) (der Wert des Derivates des natürlichen Oxyprolin ist für $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -37,2^\circ$); $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ (für die freie S.) = $-57,5^\circ$ (0,0436 g in W. zu 1,150 g gel.). — *d-Phenylisocyanat- γ -oxyprolin (a)* aus der Mutterlauge der l-Form nach Entfernung der dl-Form; $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ (für das Natriumsalz) = $+34,1^\circ$ (0,0490 g in $\frac{1}{2}$ -n. NaOH zu 0,4434 g gel.); gibt in wss. Lsg. beim Mischen mit der wss. Lsg. des natürlichen Oxyprolin glänzende Blättchen, die Aussehen, Löslichkeit und F. von dl-Phenylisocyanatoxyprolin (a) zeigen. — *l-Phenylisocyanat- γ -oxyprolin (b)*; *Hydantoin*, aus dem Chininsalz (erhalten aus dl-Phenylisocyanat- γ -oxyprolin [b] durch Eindampfen mit verd. HCl auf dem Wasserbade; glänzende, schiefe Prismen, schm. bei 156–158°; ll. in h. W. (ca. 1 : 4); ll. in Aceton u. Eg.; zll. in h. A., Chlf., Essigester, zll. in h. Bzl.; wl. in Ä., $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -55,2^\circ$ ($-55,4^\circ$; $-53,7^\circ$); — *d-Phenylisocyanat- γ -oxyprolin (b)*; *Hydantoin*; aus der Mutterlauge der l-Form; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +54,2^\circ$. — *Abspaltung des Phenylisocyanatrestes aus der Verb. mit Oxyprolin*; *natürliches Oxyprolin*, durch 3-stdg. Erhitzen von l-Phenylisocyanat- γ -Oxyprolin (a) mit 25%ig. wss. Ammoniak im Rohr auf 95° in den charakteristischen Krystallen des natürlichen Stoffes; schm. gegen 274° unter Zers., $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -76,3^\circ$. Das Prod. aus synthetischem l-Phenylisocyanat- γ -oxyprolin (a) schm. gegen 274°; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -75,6^\circ$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 986–1000. 12/4. [11/3.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.)

FÖRSTER.

A. Michaelis, *Über 5-Aminopyrazole und über Iminopyrine*. (Dritte Abhandlung.) (Fortsetzung von LIEBIGS Ann. 385. 1; C. 1912. I. 252.) I. *Über l-Phenyl-3-methyl-5-iminopyrazolon*. (Mitbearbeitet von Arthur Schäfer.) Bei der Einw. von oxy-

dierenden Substanzen wie überschüssiges Halogen, salpetrige S. oder Wasserstoff-superoxyd auf *1-Phenyl-3-methyl-5-aminopyrazol*, das hier als 5-Iminopyrazolon (I.) reagiert, u. auf analoge Körper entstehen Verb., die Vf. als *Azipyrazole* bezeichnet und für die er die Konstitution II. annimmt. Alle diese Körper sind intensiv rot oder braunrot gefärbt. Bei dieser Gelegenheit wurde festgestellt, daß das von MICHAELIS und BRUST (LIEBIGS Ann. 339. 138; C. 1905. I. 1400) beschriebene *1-Phenyl-3-methyl-5-aminopyrazoltrichlorid* nicht die damals angenommene Konstitution III., sondern die Konstitution IV. hat. Bei der Einw. von salpetriger S. auf *1-Phenyl-3-methyl-4-azobenzol-5-aminopyrazol* (V.) entsteht ein dem Azipyrazolon nahestehendes *1-Phenyl-3-methyl-4,5-phenyliminopyrazol* (VI.). Dasselbe geht durch Reduktion unter Abspaltung von Bzl. in *1-Phenyl-3-methyl-4-amino-5-pyrazolon* (VII.) über, das seinerseits leicht zu Rubazonsäure oxydierbar ist. Außerdem wurde die Einw. von SS. und Säurechloriden und von salpetriger Säure auf das Phenylmethylaminopyrazol studiert, das im ersteren Falle als Aminopyrazol, im letzteren Falle teils als Aminopyrazol, teils als Iminopyrazolon reagiert. Mit aromatischen Aldehyden bildet das Phenylmethylaminopyrazol Kondensationsprodd. vom Typus VIII.

Experimentelles. *1-Phenyl-3-methyl-4,5-azipyrazol*, $C_{10}H_9N_3$ (II.). Aus *1-Phenyl-3-methyl-5-aminopyrazol* in verd. Eg. mit Wasserstoffsuroxyd. Gelbbraune Blättchen aus verd. A. F. 109°; ll. in A. und Ä., unl. in W. Liefert mit Natriumhydrosulfit Phenylmethyliminopyrazolon. — *1-Phenyl-3-methyl-4-chlor-4,5-azipyrazol*, $C_{10}H_8N_3Cl$ (IX.). Aus *1-Phenyl-3-methyl-4-chlor-5-iminopyrazolon* mit Wasserstoffsuroxyd und anderen Oxydationsmitteln oder aus *1-Phenyl-3-methyl-5-aminopyrazoltrichlorid* mit W. Rote Blättchen aus A. F. 103°; ll. in A. u. Ä., unl. in W. Liefert mit Natriumhydrosulfit 4-Chlor-5-iminopyrazolon. Bei der Einw. von Chlor auf *1-Phenyl-3-methyl-5-iminopyrazolon* entsteht zuerst *1-Phenyl-3-methyl-4-chlor-5-iminopyrazolon*, dann das schon früher (l. c.) beschriebene *1-Phenyl-3-methyl-5-aminopyrazoltrichlorid* (*1-Phenyl-3-methyl-4-chlor-5-dichloraminopyrazol*), $C_{10}H_8N_3Cl_3$, das aber nicht die früher vermutete Konstitution III., sondern die Konstitution IV. besitzt. Gelblichweiße, kristallinische M. F. 60°. — Hydrochlorid, $C_{10}H_8N_3Cl_2$, HCl. Weiße Nadeln aus Chf. F. 110°. Geht mit W. leicht in *1-Phenyl-3-methyl-4-chlor-4,5-azipyrazol* über. — *1-Phenyl-3-methyl-4-brom-4,5-azipyrazol*, $C_{10}H_8N_3Br$ (analog IX.). Aus Phenylmethyl-4-brom-5-iminopyrazolon mit verschiedenen Oxydationsmitteln. Rotbraune Blättchen aus verd. A. F. 101°; ll. in A. u. Ä. Liefert mit Reduktionsmitteln *1-Phenyl-3-methyl-4-brom-5-iminopyrazolon*. — *1-Phenyl-3-methyl-4-dibrom-5-iminopyrazolon*, $C_{10}H_7N_3Br_2$ (X.). Aus vorstehender Verb. mit Bromwasserstoffsäure. Weiße Nadeln aus verd. A. F. 126°; ll. in A. und Ä. — *1-Phenyl-3-methyl-4-chlorbrom-5-iminopyrazolon*, $C_{10}H_7N_3ClBr$ (analog X.). Analog mit Chlorwasserstoffsäure. Weiße Nadeln aus verd. A. F. 124°. — *1-Phenyl-3-methyl-4-jod-4,5-azipyrazol*, $C_{10}H_8N_3J$ (analog IX.). Aus Phenylmethyl-4-jodiminopyrazol mit Wasserstoffsuroxyd oder salpetriger S. oder aus Phenylmethyl-5-iminopyrazolon mit Jod und NaOH. Gelbrote Nadeln aus verd. A.; ll. in A. und Ä. F. 194°. Liefert mit Natriumhydrosulfit Phenylmethyl-4-jod-5-iminopyrazolon. — *1-Phenyl-3,4-dimethyl-4,5-azipyrazol*, $C_{11}H_{11}N_3$ (XI.). Aus Phenyldimethyl-5-iminopyrazolon und Wasserstoffsuroxyd. Ziegelrote Blättchen aus verd. A. F. 105°; ll. in A. und Ä. — *1-Phenyl-3-methyl-4,5-phenyliminopyrazol*, $C_{16}H_{15}N_3$ (VI.). Aus Phenylmethyl-4-azobenzol-5-aminopyrazol mit salpetriger S. Feuerrote Blättchen aus Bzl. Braunrote Nadeln aus A. F. 169°; l. in Bzl. und h. A., unl. in W. Liefert mit Zinn und Salzsäure Bzl. u. Phenylmethyl-4-aminopyrazolon, das leicht in Rubazonsäure übergeht. — *1-Phenyl-3-methyl-4-azonaphthalin-5-aminopyrazol*, $C_{20}H_{17}N_5$ (analog V.). Aus Phenylmethyl-5-iminopyrazolon mit diazotiertem β -Naphthylamin. Gelbe Blättchen aus Eg. F. 117°; ll. in organ. Lösungsmitteln, unl. in W.

Liefert mit salpetriger S. *1-Phenyl-3-methyl-4,5-β-naphthyliminopyrazol*, $C_{20}H_{15}N_3$ (analog VI.). Rotbraune Nadeln aus Eg. F. 178°; l. in A., Ä., Bzl. Liefert mit Zinn und Salzsäure Naphthalin und Phenylmethyl-4-aminopyrazolon.

1-Phenyl-3-methyl-5-formylaminopyrazol, $C_{11}H_{11}ON_3$ (XII.). Aus Phenylmethyl-5-aminopyrazol und Ameisensäure. Weiße Nadeln aus verd. A. F. 135°; l. in A. und Ä. u. h. W. — *1-Phenyl-3-methyl-5-acetylaminopyrazol* liefert mit Diazobenzolchlorid eine Verb. $C_{20}H_{15}O_4N_7$, unbekannter Konstitution. Gelbe Nadeln aus Bzl. und PAe. F. 107°; ll. in A. und Ä. — *1-Phenyl-3-methyl-5-benzoylaminopyrazol*, $C_{17}H_{15}ON_3$ (analog XII.). Aus Phenylmethylaminopyrazol u. Benzoylchlorid. Weiße Nadeln aus Bzl. + PAe. F. 113°; l. in h. W. u. in A. u. Ä. Liefert mit Brom *1-Phenyl-3-methyl-4-brom-5-benzoylaminopyrazol* (XIII.). Weiße Nadelchen aus Bzl. + PAe. F. 172°. — *1-Phenyl-3-methyl-5-benzolsulfaminopyrazol* (analog XII.), $C_8H_5O_2N_2S$. Mit Benzolsulfochlorid. Weiße Blättchen aus verd. A. F. 170°. — *Harnstoff des 1-Phenyl-3-methyl-5-aminopyrazols*, $C_{11}H_{11}ON_4$ (XIV.). Aus dem Chlorhydrat des Phenylmethylaminopyrazols u. Kaliumcyanat. Weiße Nadeln aus verd. A. F. 215°; ll. in h. A., wl. in Ä. — *Phenylharnstoff des 1-Phenyl-3-methyl-5-aminopyrazols*, $C_{17}H_{15}ON_4$ (analog XIV.). Analog mit Phenylecyanat. Weißes, krystallinisches Pulver aus verd. A. F. 205°; l. in A. u. Ä. — *Phenylthioharnstoff des 1-Phenyl-3-methyl-5-aminopyrazols*, $C_{17}H_{15}N_2S$ (analog XIV.). Analog mit Phenylsenföhl. Weiße Blättchen. F. 150°. — *Symm. Thioharnstoff des 1-Phenyl-3-methyl-5-aminopyrazols*, $C_{21}H_{20}N_6S = C_{10}H_9N_2 \cdot NH \cdot OS \cdot NH \cdot C_{10}H_9N_2$. Aus Phenylmethylaminopyrazol und Schwefelkohlenstoff. Verfilzte Nadeln aus verd. A. F. 184°.

1-Phenyl-3-methyl-5-resorcinazopyrazol, $C_{16}H_{14}O_2N_4$ (XV.). Aus diazotiertem Phenylmethyl-5-aminopyrazol und Resorcin. Gelbe Nadeln aus verd. A. F. 250°; l. in h. A. Himbeerrot l. in NaOH, gelb in konz. H_2SO_4 . — *1-Phenyl-3-methylpyrazol-5-azo-1-phenyl-3-methylpyrazolon*, $C_{20}H_{15}ON_6$ (XVI.). Aus diazotiertem Benzylmethyl-5-aminopyrazol und 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon. Gelbrote Nadeln aus Eg. F. 175°; l. in A. u. Ä. — *1-Phenyl-3-methyl-5-diazoaminopyrazol*, $C_{20}H_{15}N_7$ (XVII.). Aus Phenylmethyl-5-aminopyrazol in Salzsäure mit ungenügenden Nitritmengen. Gelbe Blättchen aus verd. A. F. 182°; l. in A. und Ä., unl. in W., l. in Salzsäure.

4-Benzalbis-1-phenyl-3-methyl-5-aminopyrazol, $C_{27}H_{26}N_6$ (VIII.). Aus Benzaldehyd und Phenylmethylaminopyrazol. Gelblichweißes, krystallinisches Pulver aus Lg. oder PAe. F. 66°; ll. in A. und Ä. — $C_{27}H_{26}N_6 \cdot 2HCl$. Derbe Krystalle. F. 218°. Wird von W. gespalten. — $C_{27}H_{26}N_6 \cdot 2HCl$, $PtCl_4$. Gelbrote Krystalle aus A. + HCl. Zers. sich, ohne zu schm. — *o-Nitrobenzalbis-1-phenyl-3-methyl-5-aminopyrazol* (analog VIII.). Analog mit o-Nitrobenzaldehyd. Gelbe Nadeln aus verd. A. F. 89°. — *o-Oxybenzalbis-1-phenyl-3-methyl-5-aminopyrazol* (analog VIII.). Mit Salicylaldehyd. Gelbe Nadeln. F. 120°. — *p-Methoxybenzalbis-1-phenyl-3-methyl-5-aminopyrazol* (analog VIII.). Mit Anisaldehyd. Grauweiße Nadeln. F. 219°. Die Lsgg. in Ä., Chlf. und Eg. fluorescieren violett.

II. Über das *1-o- und 1-p-Tolyl-3-methyl-5-iminopyrazolon*. (Mitbearbeitet von Ludwig Klappert.) *Diacetonitrilotolylhydrizon*, $C_{11}H_{13}N_3 = CN \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Aus Diacetonitril und o-Tolylhydrazin. Weiße Nadeln aus A. F. 115°. Liefert beim Kochen mit alkoh. HCl *1-o-Tolyl-3-methyl-5-iminopyrazolon*, $C_{11}H_{13}N_3$ (XVIII.). Weiße Krystalle aus W. F. 93°. Kp. 314°; ll. in A. u. Ä. — $C_{11}H_{13}N_3 \cdot HCl$. Weiße Nadeln. F. 113°. Liefert mit Chlor *1-o-Tolyl-3-methyl-4-chlor-5-iminopyrazolon*, $C_{11}H_{13}N_3Cl$ (XIX.). Weiße Krystalle aus W. F. 114°; ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln u. in SS. — *1-o-Tolyl-3-methyl-4-brom-5-iminopyrazolon*, $C_{11}H_{13}N_3Br$ (analog XIX.). Analog mit Brom. Weiße Nadeln aus W. F. 134°. — *1-o-Tolyl-3-methyl-4-jod-5-iminopyrazolon*, $C_{11}H_{13}N_3J$ (analog XIX.). Analog mit Jod. Weiße Nadelchen aus W. F. 141°. — *1-o-Tolyl-3-methyl-4-chlor-*

4,5-azipyrazol, $C_{11}H_{10}N_3Cl$ (XX). Aus 1-o-Tolyl-3-methyl-5-iminopyrazolon durch andauernde Einw. von Chlor. Rote Blättchen aus A. F. 107°; unl. in SS. und Alkalien. — 1-o-Tolyl-3-methyl-4-brom-4,5-azipyrazol, $C_{11}H_{10}N_3Br$ (analog XX). Analog mit Brom u. Natronlauge. Rote Nadeln aus verd. A. F. 115°; l. in A. u. Ä. — 1-o-Tolyl-3-methyl-4-jod-4,5-azipyrazol, $C_{11}H_{10}N_3J$ (analog XX). Analog mit Jod. Rotbraune Blättchen aus verd. A. F. 133°. — 1-o-Tolyl-3-methyl-5-acetylaminopyrazol, $C_{13}H_{15}ON_3$ (XXI). Aus Tolylmethyliminopyrazolon u. Essigsäureanhydrid. Weiße Nadeln aus W. F. 157°. — 1-o-Tolyl-3-methyl-4-azobenzol-5-aminopyrazol, $C_{17}H_{17}N_5$ (XXII). Aus Tolylmethyliminopyrazolon u. Diazobenzolchlorid. Gelbe Blättchen aus A. F. 118°. — 1-o-Tolyl-3-methyl-4-isonitroso-5-iminopyrazolon, $C_{11}H_{11}ON_4$ (XXIII). Aus dem Tolylmethyliminopyrazolon mit salpetriger S. Hellrote Krystalle aus verd. A. F. 195°. — Jodmethylat des 1-o-Tolyl-3-methyl-5-aminopyrazols, $C_{12}H_{16}N_3J$ (XXIV). Aus Tolylmethyliminopyrazolon u. Methyljodid. Farblose Krystalle aus W. F. 245°. — Chlormethylat, $C_{11}H_{13}N_3, CH_3Cl$ (analog XXIV). Aus dem Jodmethylat mit $AgCl$. F. 241°; all. in W. Liefert mit Natronlauge o-Tolyliminopyrin (XXV). Entsteht aus dem Jodmethylat des o-Tolyl-3-methyl-5-chloropyrazols beim Erhitzen mit Ammoniak. Gelbe Krystallkrusten. F. 35–36°. Carbonat. F. 98° unter Zers. — Pikrat, $C_{12}H_{15}N_3, C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln aus A. F. 165°. — Benzolsulfoverb., $C_{12}H_{14}N_3, NSO_2, C_6H_5$. Mit Benzolsulfochlorid. Weiße Prismen aus A. F. 179°. — Benzoylverb., $C_{12}H_{14}N_3, NCO, C_6H_5$. Weiße Nadeln. F. 186°; ll. in SS. — 1-o-Tolyl-4-azobenzoliminopyrin, $C_{18}H_{10}N_5$ (XXVI). Aus o-Tolyliminopyrin und Diazobenzolchlorid. Gelbbraune Blättchen aus verd. A. F. 188°; ll. in SS. — 1-p-Tolyl-3-methyl-5-iminopyrazolon, $C_{11}H_{13}N_3$ (XXVII). Aus Diacetonitril-p-tolyhydrizon mit alkoh. Salzsäure. Weiße Nadeln aus A. F. 120°. — Diacetonitril-p-tolyhydrizin, $C_4H_5N_3, NHC_6H_4, CH_3$. Hellgelbe Blättchen. F. 123°. — 1-p-Tolyl-3-methyl-4-brom-5-iminopyrazolon, $C_{11}H_{13}N_3Br$ (analog XIX). Analog der o-Tolylverb. Weiße Nadeln. F. 128°. — 1-p-Tolyl-3-methyl-4-brom-4,5-azipyrazolon, $C_{11}H_{10}N_3Br$ (analog XX). Analog der o-Tolylverb. Orangerote Blättchen. F. 103°. — 1-p-Tolyl-3-methyl-4-isonitroso-5-iminopyrazolon, $C_{11}H_{12}ON_4$ (XXIII). Analog der o-Tolylverb. Bordeauxrote Krystalle. F. 198°; l. in A. mit roter, in Essigester mit grüner Farbe. — Jodmethylat des p-Tolylmethyliminopyrazolons, $C_{11}H_{13}N_3, CH_3J$ (XXIV). Krystalle aus W. F. 135°. — p-Tolyliminopyrin, $C_{12}H_{15}N_3$ (XXV). Analog der o-Tolylverb. — Carbonat. Zers. sich bei 126°. — Pikrat, $C_{12}H_{16}N_3, C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F. 177°. — Benzolsulfoverb., $C_{12}H_{14}N_3, NSO_2, C_6H_5$. Weiße Krystalle. F. 203°. — p-Tolylmethyl-4-azobenzoliminopyrin, $C_{18}H_{19}N_5$ (XXVI). Analog der o-Verb. Gelbbraune Blättchen. F. 191°.

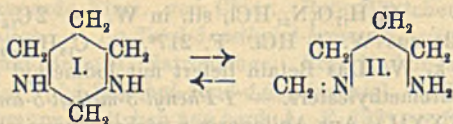
III. Über die 5-p-Carbonsäuren des Anilopyrins und deren Ester. (Mitbearbeitet von Wilhelm Titius.) Die vorliegende Unters. wurde ausgeführt, um die von MICHAELIS für die Konstitution der Iminopyrine und damit der Pyrine überhaupt vorgeschlagene Formel zu stützen u. die von ROSER u. STOLZ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 3281; C. 1903. II. 1189) angenommene Formel zu widerlegen. Die Gründe, die die Vff. zugunsten der MICHAELISSCHEN Formel anführen, lassen sich im kurzen Ref. nicht wiedergeben. 1-Phenyl-2,3-dimethyl-2,5-anilopyrazol-p-carbonsäuremethylester (Anilopyrin-5-p-carbonsäuremethylester), $C_{19}H_{19}O_3N_3$ (XXVIII). Aus Antipyrinchlorid u. p-Aminobenzoesäuremethylester. Grüngelbe Prismen aus A. F. 155°; l. in A., wl. in Ä., unl. in W. — $C_{19}H_{19}O_3N_3, HCl$. Weiße Krystalle aus A. F. 142°; l. in W. — $2C_{19}H_{19}O_3N_3, 2HCl, PtCl_4$. Rote Krystalle aus A. F. 200°. — $C_{19}H_{19}O_3N_3, HJ$. Weiße Nadeln aus W. F. 212° unter Zers.; ll. in A. — Jodmethylat, $C_{20}H_{22}O_3N_3J$ (XXIX). Weiße Blättchen mit $3H_2O$ aus W. F. 102°. F. wasserfrei 202° unter Zers. — 4-Bromanilopyrin-5-p-carbonsäuremethylester, $C_{19}H_{18}O_3N_3Br$ (XXX). Aus Anilopyrincarbonsäureester u. Brom. Gelbe Blättchen aus A. F. 170°; unl. in W. — Betain der Anilopyrin-5-p-carbonsäure, $C_{18}H_{17}O_2N_3$ (XXXI). Aus Anilo-

pyrincarbonsäureester durch Verseifung. Krystalle mit $5\text{H}_2\text{O}$. F. 99—100°. F. wasserfrei ca. 150°. Reagiert neutral. — $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}_8$, HCl, sil. in W. — $2\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}_8$, 2HCl , PtCl_4 . Goldgelbe Krystalle aus W. + HCl. F. 217°. — $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}_8$, HJ. Weiße Nadeln. F. 236°; wl. in k. W. Das Betain liefert mit Jodmethyl das Hydrojodid des Anilopyrin-p-carbonsäuremethylesters. — *1-Phenyl-3-methyl-5-anilopyrazolon-p-carbonsäure*, $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_8$ (XXXII). Aus Anilopyrin-p-carbonsäuremethylester mit HCl. Weiße Nadeln mit 1 Mol. H_2O . F. 114°. F. wasserfrei 140—150°. Liefert mit HNO_3 eine Isonitroverb. und anscheinend eine Isonitroverb. Neben der eben beschriebenen S. entstand bei deren B. *1-Phenyl-3-methyl-5-anilopyrazolon*. — *1-Phenyl-3-methyl-5-methylanilinopyrazolcarbonsäuremethylester (Pseudoanilopyrin-5-p-carbonsäuremethylester)*, $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}_8$ (XXXIII). Aus dem Jodmethylat des Anilopyrin-p-carbonsäuremethylesters beim Erhitzen. Weiße Nadeln aus verd. A. F. 132°; unl. in W. — *4-Nitrosopseudoanilopyrin-5-carbonsäuremethylester*, $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{N}_4$ (XXXIV). Aus vorstehender Verb. mit HNO_2 . Hellgrüne Blättchen aus A. F. 151°. — *4-Nitropseudoanilopyrin-5-carbonsäuremethylester*, $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_4$ (analog XXXIV). Analog mit HNO_3 . Hellgelbe Nadeln aus A. F. 170°. — *4,5-Dibrompseudoanilopyrin-5-carbonsäuremethylester*, $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}_3\text{Br}_2$ (XXXV). Aus Pseudoanilopyrincarbonsäureester u. Brom. Weiße Blättchen aus A. Wurde nicht ganz rein erhalten. F. 115°. — *1-Phenyl-3-methyl-5-methylanilinopyrazol-p-carbonsäure (Pseudoanilopyrin-5-p-carbonsäure)*, $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}_8$ (analog XXXIII). Aus dem Methylester durch Verseifung. Weiße Nadeln aus A. F. 193°. Reagiert sauer. — $(\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{CO}_2)_2\text{Ba}$. Weiße Krystallmasse; ll. in W. und A. — *1-Phenyl-2,3-dimethyl-2,5-anilopyrazol-p-carbonsäureäthylester (Anilopyrin-5-p-carbonsäureäthylester)*, $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}_8$ (analog XXVIII). Analog dem Methylester. Gelbgrün fluoreszierende Krystalle aus Lg. F. 76°; ll. in A. u. Ä. — $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}_8$, HJ. Gelbliche Krystalle mit 1 Mol. H_2O . F. 110—111°. — *Jodmethylat*, $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_8\text{J}$ (analog XXIX). Weiße Krystalle mit 3 Mol. H_2O aus W. F. 80°. F. wasserfrei 183°. — *Jodäthylat*, $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}_8$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$. Farblose Nadeln aus A. F. 176°. — *Pseudoanilopyrin-5-p-carbonsäureäthylester*, $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}_8$ (analog XXXIII). Analog dem Methylester. Weiße Nadeln aus verd. A. F. 105°. — *1-Phenyl-3-methyl-5-äthylanilinopyrazol-p-carbonsäureäthylester* (XXXVI). Aus dem Jodäthylat des Pseudoanilopyrincarbonsäureäthylesters beim Erhitzen. Weiße Nadeln. F. 95°. (LIEBIGS Ann. 397. 119—80. 15/4. [22/1.] Rostock. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

Arthur Walsh Titherley und Gerald Eyre Kirkwood Branch, *Hexahydropyrimidin und seine Benzoylderivate*. Die Unbeständigkeit der gesättigten Oxazin-4-ouringe (Journ. Chem. Soc. London 99. 1493; C. 1911. II. 1037) läßt vermuten, daß auch die analogen Hexahydropyrimidine, von denen bisher nur das Tetrahydrochinazolin (GABRIEL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 811; C. 1903. I. 978) bekannt ist, sich leicht zu Verb. mit offenen Ketten tautomerisieren, was sich beim Hexahydropyrimidin (I.) bestätigte. Einsäurige Salze desselben entstehen neben solchen des tautomeren Methylen- α,γ -diaminopropans (II.) bei Einw. von Formaldehyd auf Salze des α,γ -Diaminopropans; das Gemisch dieser Salze liefert mit Benzoylchlorid und Alkali fast nur 1,3-Dibenzoylhexahydropyrimidin, während man durch Fraktionierung der freien Basen erhebliche Mengen des sich polymerisierenden Methylen-diaminopropans erhält; letzteres löst sich in W. unter Depolymerisation und wird durch SS. wahrscheinlich in die cyclische Verb. verwandelt, was jedoch wegen der leicht eintretenden Hydrolyse nicht sicher festgestellt werden konnte. Aus Benzoyl- α,γ -diaminopropan (S. 1117) und Formaldehyd entsteht amorphes α -Benzoylamino- γ -methylenaminopropan, das mit SS. beständige Salze des Benzoylhexahydropyrimidins liefert.

Experimentelles. *Hexahydropyrimidin* \rightleftharpoons *Methylen- α,γ -diaminopropan*,

$C_6H_{10}N_2$ (I, II.), aus α, γ -Diaminopropanmonohydrochlorid in W. bei langsamem Ein-



tropfen von 1 Mol. Formaldehyd in W. (vgl. auch BISCHOFF, REINFELD, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 35; C. 1903. I. 502); die gegen Phenolphthalein neutrale, gegen

Lackmus und Methylorange alkal. Lsg. enthält wesentlich Methylen- α, γ -diaminopropanhydrochlorid; festes KOH scheidet daraus ein farbloses Öl ab, das beim Fraktionieren ein bei ca. 150° sd., stark basisches, sehr hygroskopisches, an der Luft rauchendes Destillat, wahrscheinlich Hexahydropyrimidin, und einen nichtflüchtigen Sirup, wahrscheinlich polymerisiertes Methylen- α, γ -diaminopropan, liefert; das Destillat wird durch wiederholtes Fraktionieren oder beim Stehen über festem KOH in die polymere Verb. verwandelt; beide Formen sind sl. in W. Beim Titrieren der wss. Lsg. mit HCl erhält man einen ersten Neutralpunkt nach Verbrauch von etwas mehr als 1HCl, einen zweiten bei 2HCl, doch ist dann bereits teilweise Hydrolyse eingetreten, die sich jedoch nur durch Eindunsten der Lsg. nachweisen läßt; reine Salze konnten nicht isoliert werden.

α -Benzoylamino- γ -methylenaminopropan, $C_{11}H_{14}ON_2 = CH_2 : N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$, aus 1 g Monobenzoyl- α, γ -diaminopropan in wenig W. und 1 Mol. Formaldehyd, Öl, das sich zu einer festen, glasigen M. verwandelt, unl. in W., Ä., sl. in A., zl. in Bzl., wl. in Ä.; zerfällt beim Erhitzen mit W. in die Komponenten; beim Neutralisieren seiner wss.-alkoh. Lsg. mit HCl entsteht *Benzoylhexahydropyrimidinhydrochlorid*, $C_{11}H_{14}ON_2 \cdot HCl$, farblose Nadeln, wl. in A.; ($C_{11}H_{14}ON_2$) $_2$ H $_2$ PtCl $_6$, orange Nadeln, F. $202-203^\circ$ (Zers.); die Salze geben mit Alkali sofort wieder α -Benzoylamino- γ -methylenaminopropan. — 1,3-Dibenzoylhexahydropyrimidin, $C_{18}H_{18}O_2N_2$, aus Methylen- α, γ -diaminopropan oder Hexahydropyrimidin nach SCHOTTEN-BAUMANN oder aus Dibenzoyl- α, γ -diaminopropan in konz. HCl u. überschüssigem 40%ig. wss. Formaldehyd, farblose Nadeln aus wss. A., F. 95° , unl. in W., PAe., sl. in A., Aceton, Eg., Chlf., wl. in Bzl., Ä., CCl $_4$; wird durch konz. HCl bei 100° langsam völlig hydrolysiert; beim Kochen mit 10%ig. NaOH entsteht Methylen- α, γ -diaminopropan. α -Benzoylamino- γ -methylenaminopropan läßt sich nicht benzoylieren, wohl weil es polymerisiert und daher zu wenig l. ist. (Journ. Chem. Soc. London 103. 330-40. März. Liverpool. Univ. Org. Lab.) FRANZ.

Physiologische Chemie.

R. v. Zeynek, *Chemische Studien über Rhizostoma Cuvieri*. (Vgl. S. 1827.) Die Unters. hat zunächst die Giftwrkg. dieser Meduse, dann die Zus. des Medusenkörpers und schließlich den blauen Farbstoff der Rhizostoma zum Gegenstand. — A. Giftwirkung. Wird eine Rhizostoma aus dem W. herausgehoben, so beginnt von der ganzen Körperoberfläche, besonders intensiv von den sog. Schulter- und Armkrausen, eine reichliche Schleimabsonderung. Der Schleim enthält eine Unzahl von mkr. Nesselfäden u. reizt die Schleimhäute stark, dagegen die derbere Körperhaut nicht nennenswert. Er ist sehr zersetzlich und verliert seine fadenziehende Beschaffenheit bald; es gelingt auch nicht, durch Fällungsmittel einen Nd. zu erhalten, der bei späterer Lsg. wieder eine fadenziehende Lsg. gibt. Zur Unters. wurden größere Mengen des Schleims teils durch A., teils durch Ammoniumsulfat gefällt. Aus der Fällung mit Ammoniumsulfat geht nach Verd. und Zusatz von wenig KOH Eiweiß in Lsg.; die Lsg. gibt mit Essigsäure einen flockigen Nd., unl. in überschüssiger Essigsäure, ll. in HCl; bei längerem Kochen des Nd. mit HCl auf dem Wasserbad entsteht eine Fl., die FEHLINGSche Lsg. reduziert u. mit

Phenylhydrazin ein Osazon gibt. Die mit Essigsäure erhaltene Fällung ist phosphorfrei; ammoniumfrei gewaschen und in Lauge gel., gibt sie mit wenig CuSO_4 eine violettrote Biuretrk. die Schleimsubstanz ist danach als echtes Mucin anzusehen.

Die Nesselfäden selbst sind recht resistent, werden durch 10%ig. KOH bei Zimmertemp. nur ohne Zerfließen aufgehell, zerfallen erst beim Aufkochen mit Lauge und bleiben auch bei längerem Aufkochen mit Eg. erhalten. U. Mk. färben sie sich gut mit den Kieselsäurereagenzien Malachitgrün, Methylenblau u. Safranin T; Salpetersäure-Molybdänsäuregemisch zeigte keine Einw., auch die Kalkrkk. sind negativ. Die Analyse der von Zellelementen möglichst getrennten und veraschten Fäden stimmt damit überein, daß die frei in einer öligen Fl. liegenden Brennhaare aus Kieselsäure bestehen. — Die Nesseldrüsen sind reich an Phosphaten; auch in den Schleimfällungen sind reichlich Phosphate vorhanden, beträchtlich mehr als im Meerwasser. — Wasserdampfdest. von Rhizostomen nach Abtrennung der Gonaden ergab neutral reagierende Destillate und Rückstände. Das Destillat riecht charakteristisch, unangenehm rettigähnlich, zeigt aber keine Reizwrkg. auf die Schleimhäute; die spezifischen Reizstoffe der Rhizostomen sind demnach nicht flüchtig.

Mit Ammoniumsulfat gefällter, zur Entfernung der Hauptmenge der Salze dialysierter Schleim zeigt einen sehr unangenehmen, kratzend bitteren Geschmack, der auf suspendierte gelbe Fetttropfen zurückzuführen ist. Durch Extraktion von Ammoniumsulfatfällungen des Schleims mit A., Aceton und Ä. wurden vier Fraktionen erhalten, von denen I l. in Ä., kaum l. in A., II ll. in Ä. und A., III l. in A., unl. in Ä., l. in wss. HCl unter Hinterlassung eines braunen Harzes (IV) war. I ist ein geringe Mengen von Nadelchen enthaltendes Öl, fade und ekel-erregend schmeckend, durch h. Lauge zur Hauptmenge verseifbar; der Rückstand gibt die Cholestolprobe mit intensiv blaugrüner Farbe. Die Seifenslg. gibt mit HCl eine ölige S. vom Geschmack des Fettes. — II besteht hauptsächlich aus mkr. Nadeln, dann einer salbenartigen, schwach s. Fl., schmeckt und riecht widerlich ranzig, gibt intensive Cholestolrk. mit blaugrüner Farbe; l. in k. 2%ig., wss. Lauge. — Fraktion III gibt beim Konzentrieren im Vakuum salmiakähnliche Kristalle, aus A. umkristallisierbar, aus wss. salzsaurem Lsg. durch Alkaloidreagenzien voluminös gefüllt, riecht beim Erwärmen mit Lauge nach Trimethylamin, die neutrale Lsg. des Hydrochlorids schmeckt intensiv und anhaltend bitter. In Ä. ist die freie Base spurenweise l., mit Kaliumtrijodid entstehen FLORENCEsche Kristalle. Es ist demnach wahrscheinlich ein dem Cholin nahestehender Körper vorhanden. Bei längerem Abdampfen der salzsauren Lsg. auf dem Wasserbad scheidet sich ein schwarzes, in A. und Lauge l. Harz ab. — Fraktion IV ist vermutlich durch Zers. von III entstanden. — Bei der Injektion bewirken die Fraktionen I–IV Reizerscheinungen. Ausbeute aus 28 g Ammoniumsulfatniederschlag 10,6 g Trockenrückstand, nach Entfernung der wasserlöslichen Salze 1,79 g; die gleiche Menge liefert 0,06 g der Fraktion I, 0,38 g II, 0,21 g III u. IV. — Auf Cellulose, Chitin, Holz etc. üben die Nesselorgane keine zerstörende Wrkg. aus; Stärkekleister wird nicht verzuckert.

B. Über die Zusammensetzung des Medusenkörpers (von B. v. Zeynek und F. Ameseder). Hier interessiert hauptsächlich die Frage, inwieweit das die Tiere erfüllende W. als einfach imbibiert oder als dem Organismus spezifisch anzusehen sei. Härtung des Gewebes mit Formaldehyd sollte ohne wesentliche Schrumpfung und Lsg. der Gerüstsubstanzen erschöpfendes Auswaschen der in W. l. Substanzen gestatten. Bei längerem Kochen mit W. schrumpft das gehärtete, ausgewaschene Rhizostomengewebe auf ein kleines Volumen; ebenso verhält sich salzfrei gewaschenes, gehärtetes Gewebe von Aequorea. Dabei lösen sich N-haltige

Substanzen auf. Während beim Auswaschen der formolgehärteten Gallertmasse mit W. bei Zimmertemp. keine die Biuretrk. gebende Substanz in Lsg. geht, gibt die beim Kochen ausgetretene Fl. nach Entfernung des Formaldehyds durch Kochen mit Lauge eine typische Biuretrk. Best. von Trockenrückstand und Asche in einzelnen Teilen und Organen von Rhizostomen, ferner Äquoreen und Aurelien ergab, daß nach der Formolbehandlung eine nicht unbeträchtliche Menge anorganischer Substanzen in den Medusen zurückbleibt, daß also für diese Substanzen sicher eine selektive Funktion der Organe anzunehmen ist; ferner zeigten sich auffallende Differenzen in der Konzentration der einzelnen Organe. Die Asche enthielt immer kleine Mengen von Fe, P_2O_5 u. SiO_2 . — Von einer großen Menge Rhizostomen wurden die Gallertmassen des Schirm- und Gastrovaskularteiles möglichst vollständig von den Muskeln und Nesselkrausen getrennt, rasch eingedampft, der Rückstand mit W. gewaschen, bis die Biuretrk. gebende Substanzen in Lsg. zu gehen begannen, dann noch mit A. und Ä. erschöpft; der unl. Teil gab 23,5% Asche, die mit HCl unter Entw. von CO_2 u. H_2S schwach aufbrauste. Die Asche enthielt 44,26% SO_3 , 7,67% P_2O_5 , 5,24% SiO_2 , 40,88% CaO, Spuren Fe, 1,30% MgO. Die von der Hauptmenge des Gipses durch Behandlung mit viel k., 1%ig. HCl befreite Substanz enthielt schließlich 52,30% C, 7,22% H, 10,17% N, 1,70% S, 0,38% P, 1,5% Asche, kein Jod. — Die durch direktes Erwärmen einer 154 g schweren Rhizostoma auf dem Wasserbad und anhaltendes Auswaschen des Rückstandes gewonnene, schwach alkal. reagierende Fl. enthielt 3,1087 g Cl, 0,3413 g SO_3 , 0,0118 g SiO_2 , 0,0043 g P_2O_5 , 0,1068 g CaO, 0,3554 g MgO, 0,0018 g Fe_2O_3 , 0,0007 g Al_2O_3 , kein Mn und J, 2,2295 g Na_2O , 0,1079 g K_2O , Spuren Li, ferner NH_3 . Der Rückstand hinterließ 0,0147 g Asche, bestehend aus 0,0035 g CaO, 0,0020 g MgO, 0,0066 g P_2O_5 , 0,0020 g SiO_2 , frei von Cu, Pb u. Mn. Die Differenzen der Zus. des in W. l. Teiles und des umgebenden Meerwassers sind nur durch selektive Funktion zu erklären; besonders auffallend sind die höheren Werte für K, Si u. Mg, der geringere für Ca.

C. Über den blauen Farbstoff der Rhizostoma. Hierfür wird gegenüber der von KRUKENBERG (Studien, I. u. II. Reihe) gewählten Bezeichnung „Cyanin“ der von COLASANTI vorgeschlagene Name „Zooocyanin“ gewählt. Die Darst. erfolgt durch Extraktion der pigmentführenden Teile mit viel kohlen säurefreiem, destilliertem W. bei Zimmertemp., Filtration der intensiv violettblauen Lsg. und fraktionierte Fällung mit Ammoniumsulfat, wobei zunächst ein gallertiger, rauchbrauner Nd., dann der amorphe Blaufarbstoff, dann ein hellbrauner Farbstoff, schließlich ein fast farbloser, gallertiger, die Biuretrk. gebender Nd. fällt. Die neutral reagierende, im durchfallenden Licht blauviolett, im auffallenden intensiv purpurrot erscheinende Lsg. des Blaufarbstoffs wird beim Stehen unter Zers. alkal., wobei Geruch nach Gerberlohe auftritt. Bei anhaltender Dialyse zur völligen Entfernung des Ammoniumsulfats entstehen violette, später braune Ndd., ebenso ist eine Veränderung beim Einengen der salzfreien Lsg. im Vakuum kaum hintanzuhalten; nach dem Trocknen bei Zimmertemp. entstehen schwarzbraune, in W. unl. Krusten. Bei Ggw. von Salzen ist der Farbstoff recht beständig und verändert sich dann auch beim Eindunsten im Vakuum nicht. Die wss. Lsg. wird bei 55° braun und scheidet beim Eindampfen den zersetzten Farbstoff unl. ab. A., Aceton, Amylalkohol, Toluol und Chlf. bewirken rasche Braunfärbung u. Ausscheidung brauner Flocken, wobei ein an Urobilin erinnernder Streifen im Blaugrün auftritt. Auch gegen CO_2 in destilliertem W. ist der Farbstoff empfindlich; Laugen zerstören ihn langsamer als SS_2 , NH_3 langsamer als fixe Alkalien; es entsteht eine klare, pfirsichblütenfarbene Lsg. Formaldehyd gibt mit der Lsg. keinen Nd., verhindert jedoch die Herauslg. des Farbstoffs aus dem Gewebe. Phosphorwolframsäure gibt einen voluminösen, blauen, durch HCl rot werdenden Nd.,

Phosphormolybdänsäure einen gelben, Kaliumwismutjodid und Jodjodkalium einen braunen Nd. (letztere 3 unl. in HCl), Kaliumquecksilberjodid einen blauen, mit HCl hell violett werdenden, Gerbsäure einen blauen Nd.; die Fällungen sind quantitativ. Essigsäures Ferrocyanid fällt sehr langsam, HNO₃ gibt bei vorsichtigem Unterschichten eine gelbe Trübung, bei vorsichtigem Abdampfen einen gelben, mit Lauge orange werdenden Rückstand. Die nach Zerstörung der blauen Farbe durch Aufkochen mit HCl oder Lauge resultierende Lsg. gibt die Biuretrk. Indifferente Ndd. reißen den Farbstoff mit, z. B. BaSO₄ oder Bleisalze. Die MILLONSche Probe ist schwach positiv, die Tryptophanrk. sind negativ; die mit HCl längere Zeit gekochte, ammoniumsulfatfreie Lsg. gibt mit FEHLINGScher Lsg. keine Reduktion. Natriumhypochlorit entfärbt sofort auf hellgelb, Jodsäure langsamer, H₂O₂ noch langsamer; Hydrazinhydrat wirkt anfangs wie NH₃ u. bewirkt schließlich Ausblassen. Der durch (NH₄)₂SO₄ gefällte Nd. ist unl. in Glycerin.

Da der Blaufarbstoff, wenigstens in ammoniumsulfathaltiger Lsg., gegen das Vakuum unempfindlich ist, dürfte ihm nicht die Rolle eines Respirationsfarbstoffes zukommen. Anscheinend ist er nicht völlig einheitlich, da man durch wiederholte gebrochene Fällung mit Ammoniumsulfat Fraktionen erhält, die vor dem Spektralphotometer Unterschiede zeigen; die niederen, durch weniger (NH₄)₂SO₄ gefällten Fraktionen erscheinen mehr blau, die höheren mehr violett. Bemerkenswert ist das sehr große Lichtextinktionsvermögen der Farbstoffe, welches in seinem Maximum (bei ca. 590 $\mu\mu$) das des Oxyhämoglobins um ca. das 4-fache übertrifft. Im Ultraviolett zeigt der Farbstoff keine Absorptionsstreifen u. nur geringe Lichtabsorption. Eine durch 23% Ammoniumsulfat gefällte Fraktion enthielt 51,69% C, 7,14% H, 10,38% N, 1,26% S, 4,0% Asche. Nach Zus. und Rkk. sind die Farbstoffe demnach zu den Eiweißkörpern zu rechnen. (Monatshefte f. Chemie 34. 581—621. 24/4. 1913. [12/12. 1912.*])

HÖHN.

E. Winterstein und M. A. Jegorow, *Über einige Bestandteile der Samen von Croton tiglium (Crotonsamen)*. I. Mitteilung. Die untersuchten Crotonsamen enthielten nur geringe Mengen von Basen und Aminosäuren. Isoliert konnten nur Arginin und Lysin werden. Mit W. gehen nur geringe Mengen Eiweiß aus den Samen in Lsg. Der aus dieser Lsg. durch Hitzeoagulation ausgeschiedene Teil des Eiweißes gibt mit Glyoxalsäure u. konz. H₂SO₄ keine Blaufärbung, enthält also kein Tryptophan. Da durch Extraktionsmittel keine nennenswerten Mengen von Eiweiß aus den entfetteten Crotonsamen zu gewinnen waren, wurden diese direkt der Säurehydrolyse unterworfen. Es wurden hierbei Valin, Leucin, Prolin, Phenylalanin, Histidin, Arginin u. Lysin erhalten. Bei der Autolyse der Crotonsamen wurden Xanthinbasen, Arginin u. Lysin aufgefunden. (Landw. Vers.-Stat. 79 u. 80. 535—39. Zürich. Agrikult.-chem. Lab. der Techn. Hochschule.) KEMPE.

E. Winterstein, C. Reuter und R. Korolew, *Über die chemische Zusammensetzung einiger Pilze und über die bei der Autolyse derselben auftretenden Produkte*. I. Bestandteile von Boletus edulis. Das Fett des Steinpilzes enthält 0,52% Cholesterin, das von anderen Phytosterinen zum Teil abweicht. Es ist ll. in Chlf., Ä., A., Bzl., CS₂, schmilzt höher (bei 160°). Das spezifische Drehungsvermögen beträgt in 5%ig. Chlf.-Lsg. —133°. Aus entfettetem Pilzmaterial wurden große Mengen Trehalose mit A. extrahiert. Aus dem eingedampften alkoh. Extrakt wurde ein Phosphorwolframsäureniederschlag gewonnen, aus dem nach Zusatz von Baryt durch Hindurchsaugen von Luft viel Isoamylamin u. große Mengen NH₃ gewonnen werden konnten. Das Filtrat von der Phosphorwolframsäurefällung wurde nach der Estermethode auf Aminosäuren untersucht. Aus der bei Behandlung des Phosphorwolframsäureniederschlags mit Baryt erhaltenen Lsg. wurden die Purin-

basen mit AgNO_3 gefällt u. die Lsg. weiter auf Histidin, Arginin und Lysin nach KOSSEL u. KUTSCHER verarbeitet.

Folgende Substanzen wurden aus dem Steinpilz isoliert: *i-Alanin*, *Valin*, *Phenylalanin* (durch die Oxydationsprodd. nachgewiesen), kleine Mengen anderer Aminosäuren, *Trimethylamin*, *Guanin*, *Adenin*, *Hypoxanthin*. Aus der Histidinfraction wurde auch Adenin gewonnen, so daß also AgNO_3 unter Umständen ein unvollkommenes Mittel zur Trennung der Purinbasen ist. *Histidin* ließ sich nicht aus dem alkoh., wohl aber aus dem wss. Extrakt von *Boletus edulis* gewinnen. Aus der Argininfraction wurde ein *Trimethylhistidin* gewonnen, dessen Goldsalz, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_3 \cdot 2\text{HAuCl}_4$, bei 182° schmilzt. Das Nitrat krystallisiert aus W. in großen Platten. Das Trimethylhistidin wurde auch aus der Lysinfraction, und zwar aus dem mit HgCl_2 erhaltenen Doppelsalz gewonnen. Die Lysinfraction enthielt auch noch Cholin. Aus der Argininfraction des wss. Extraktes von *Boletus* wurde wieder Trimethylhistidin gewonnen und daneben noch *Guanidin*, aus der Lysinfraction *Putrescin*. — Aus dem wss. Extrakt des Steinpilzes wird mit A. eine in W. stark quellende Substanz erhalten, die ein Gemisch von Glykogen mit anderen Kohlenhydraten darzustellen scheint, welches scheinbar auch Verbb. von Kohlenhydraten (Pentosen) mit Purinbasen enthält.

Autolysenversuche mit dem Steinpilz. Bei der HCl-Hydrolyse des mit A., Ä. u. W. völlig extrahierten Pilzmateriales wurden neben Glucosamin folgende Aminosäuren erhalten: Glykokoll, Alanin, Leucin, Valin, Asparaginsäure, Glutaminsäure, Prolin und Phenylalanin. Bei der Autolyse frischer Steinpilze wurden erhalten: Guanin und Hypoxanthin (Adenin war bei der Autolyse zers.), Trimethylhistidin, Tetramethyldiamin, das aus dem Arginin hervorgegangen sein mußte, da dieses trotz nahezu vollständiger Aufspaltung des Eiweißes nicht nachgewiesen werden konnte, ferner Phenyläthylamin, höchstwahrscheinlich Paraoxyphenyläthylamin, viel Isoamylamin und sehr große Mengen NH_3 . Von Aminosäuren wurden Leucin u. Phenylamin nachgewiesen. — Aus der *Autolysenflüssigkeit des Champignons* wurden folgende Substanzen gewonnen: Isoamylamin, Guanin, Adenin, Xanthin, Hypoxanthin, Arginin, Pentamethyldiamin, Cholin, Putrescin u. Lysin. Mit Chlf. ließ sich aus der Autolysenflüssigkeit ein Körper extrahieren, dem wahrscheinlich Imidazolyläthylamin beigemischt war. — Nach diesen Verss. scheint die Autolyse der Pilze in ähnlicher Weise zu verlaufen, wie die Autolyse tierischer Organe. (Landw. Vers.-Stat. 79 u. 80. 541–62. Zürich. Agrikult.-chem. Lab. der Techn. Hochschule.)

KEMPE.

S. Dezanì, *Über abgefallenes Laub*. Biochemische Untersuchungen. Die Veränderungen, welche den Blattabfall begleiten, bestehen hauptsächlich in der Zerstörung anabolischer Enzyme, während die katabolischen Enzyme unbeeinflusst bleiben. Die Lebensfunktionen der Enzyme im gefallenem Laube verringern sich nicht konform mit der Austrocknung. Bei der Zerstörung und Zers. scheint keine Autolyse beteiligt zu sein, sondern infolge Bakterientätigkeit findet eine Verminderung der l. Substanz statt, die sich kenntlich macht durch das Abnehmen der Glucose und durch Ablagerung von Tannin und Farbstoffen. (Staz. sperim. agrar. ital. 46. 295–312. Turin. Medizin. u. iatrochem. Lab. d. Univ.)

GRIMME.

O. Munerati u. T. V. Zapparoli, *Der Einfluß des Wechsels von Feuchtigkeit und Trockenheit auf die Keimung von Sämereien*. Bericht über Verss. mit 32 Samenarten der verschiedensten Pflanzenfamilien. Aus den erhaltenen Resultaten lassen sich keine allgemein gültigen Gesetzmäßigkeiten ableiten. Betreffs Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Staz. sperim. agrar. ital. 46. 157–95.)

GRIMME.

V. Arcichovskij, *Die Wirkung der Giftstoffe verschiedener Konzentrationen auf die Samen. Ein Beitrag zum Studium der biochemischen Wirkung der höchst konzentrierten Lösungen.* Erbsensamen wurden während 1—256 Stdn. der Einw. verschieden konz. Lsgg. von Formalin, H_2SO_4 , $AgNO_3$, ausgesetzt. Nach Auswaschen mit sterilem W. in einem besonders konstruierten App. (vgl. Abbildung im Original) wurden die Samen in sterilen Reagensgläsern der Keimung in der Saatkammer überlassen. Jeder Keimungsversuch dauerte 14 Tage; als lebend galten alle Samen, bei denen ein Durchbruch der Wurzel oder der Knospe innerhalb dieser Zeit beobachtet wurde. Die Verss. mit den drei angewandten Stoffen ergaben übereinstimmend, daß die schädliche Wrkg. von den niedersten Konzentrationen zu den mittleren zunimmt und bei den höheren bis höchsten wieder bis auf 0 herabgeht. Die Ursachen der Ungiftigkeit konz. Lsgg. sind offensichtlich verschiedenartige. Das Eindringen jener Lsgg. in die Samen erscheint verlangsamter; auch ist wohl in Betracht zu ziehen, daß die chemische Aktivität konz. Lsgg. gegenüber verd. herabgesetzt sein kann, bei Elektrolyten durch geringere Dissoziation, bei Nichtelektrolyten durch Polymerisation. (Biochem. Ztschr. 50. 233 bis 244. 21/4. [17/2.] Nowotscherkask. Botan. Lab. des Polytechn. Inst.) RIESSER.

E. Haselhoff, *Über die Einwirkung von Borverbindungen auf das Pflanzenwachstum.* Wasser- u. Bodenkulturversuche mit Mais, Bohnen u. Hafer bestätigten die Beobachtungen HOTTERS (Landw. Vers.-Stat. 37. 437), daß schon geringe Bormengen Fleckenbildung auf den Blättern hervorrufen. Ganz geringe Mengen Bor (unter 1 mg im l der Nährlsg.) können den Pflanzenertrag begünstigen. Größere Mengen wirken schädlich. Borsäure scheint etwas schädlicher zu sein als Borax. Das Bor wird aus diesen Verbb. durch die Pflanze aufgenommen; diese Aufnahme an B nimmt im allgemeinen mit der Menge des B in der Nährlsg., bezw. dem Boden zu. Anscheinend lagert sich das B im Stroh, nicht in den Körnern ab. (Landw. Vers.-Stat. 79 u. 80. 399—429. Harleshausen b. Kassel. Landw. Vers.-Stat.) KEMPE.

M. Landsberg, *Studien zur Lehre von der Blutgerinnung. Physikalisch-chemische Vorgänge in ihrer Bedeutung für die Thrombinwirkung.* Die Verss. galten der Frage, inwieweit die Gerinnungszeit lediglich der Ausdruck einer einfachen Rk. zweier Substanzen ist oder die Resultante mehrerer chemischer Vorgänge, die bald beschleunigend, bald verlangsamt auf die Hauptrk. wirken. Es zeigt sich, daß die Temperaturkurve in hohem Grade abhängig ist von der Wahl der Kombination: Substrat plus Fermentlsg. Die Gerinnungsreaktion zeigt ein deutliches Optimum bei 37° in folgenden Kombinationen: Serum + $MgSO_4$ -Plasma, aktiviertes Serum + $MgSO_4$ -Plasma, Fibrinogen + Thrombin, bei 41° in der Kombination aktiviertes Serum + Fibrinogen. Dagegen verläuft die Kurve wesentlich anders bei der Einw. von Thrombin auf $MgSO_4$ -Plasma. Die Geschwindigkeit steigt hier nur bis 18 — 20° , hält sich dann bis 30° auf annähernd dem gleichen Niveau, um dann langsam zu sinken. Diese Erscheinung wird mit Hilfe einiger Experimente über Adsorption des Thrombins dadurch erklärt, daß bei der Kombination Thrombin + Plasma eine Hemmung des Thrombins infolge Adsorption durch Eiweißkörper des Plasmas angenommen wird, die bei den anderen Kombinationen nicht zur Wrkg. kommt. Diese hemmende Adsorption, die ihrerseits durch erhöhte Temp. verstärkt wird und nur zum Teil reversibel ist, wirkt dem gerinnungsbeschleunigenden Einfluß der Temperaturerhöhung entgegen. Es ist somit die Temperaturkurve der Rk.-Geschwindigkeit der Blutgerinnung die Resultante aus mindestens zwei nebeneinander verlaufenden Rk., von denen die eine, wahrscheinlich chemischer Natur, zwischen Thrombin und Fibrinogen sich abspielt, während die zweite, entgegengesetzt wirkende, in der geschilderten Adsorption des Thrombins gegeben ist. Die

komplizierten Bedingungen der Temperaturkurve erlauben es nicht, in ihr den einfachen Ausdruck einer enzymatischen oder nicht enzymatischen Rk. zu sehen. Unter Berücksichtigung der einzelnen konkurrierenden Faktoren spricht sie jedenfalls nicht gegen die Fermentnatur des Thrombins. (Biochem. Ztschr. 50. 245 bis 272. 21/4. [23/2.] Freiburg i. B. Mediz. Poliklinik.) RIESSER.

Piettre und A. Vila, *Darstellung von Fibrinogen durch Dialyse gegen Zuckersirup*. Das nach dem Verf. von HAMMARSTEN erhaltene Salzplasma wird zuerst ca. 24 Stdn. in Kollodiumsäcken gegen Zuckersirup vom spez. Gew. 1,380, dann gegen dest. W. dialysiert. Im Verlaufe der 2. Dialyse setzt sich das *Fibrinogen* als weiße viscose M. ab. Aus 1 l Pferdeblut werden so 4,69 g Fibrinogen erhalten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 1182—85. [14/4.*]) GUGGENHEIM.

Armando Frank, *Über das Vorkommen von Kephalin und Trimyristin in der Leber*. Aus mit W. gründlich ausgekochtem Leberbrei vom Rind wurde, nach Trocknen bei 40°, ein Acetonextrakt hergestellt. Der nach Verdunsten des Lösungsmittels erhaltene Rückstand wurde durch verschiedene Extraktionen von Cholesterinen, Fetten, Phosphatiden und Salzen befreit, endlich in PAe., weiterhin in Ä. gelöst und mit Aceton gefällt. Letztere Prozedur wurde so lange fortgesetzt, bis die Fällung in Ä. völlig l. war. Dabei fällt das zähe Anhaften von anorganischen Salzen auf. Es wurde so eine Substanz vom Charakter des *Kephalins* erhalten. Sie stellt eine feinkörnige M. dar von hellbraunem, erdigem Aussehen, die sich leicht zu einem Pulver verreiben läßt. L. in wasserhaltigem Ä. (in absol. Ä. ist sie nach dem Trocknen unl.), in PAe., Bzl. und Chlf., unl. in k. und h. A. und in Aceton. Aus der äth. Lsg., sowie aus PAe. wird sie durch absol. A. und Aceton gefällt; ebenso aus einer kolloidalen wss. Lsg. durch HCl, NaCl und am besten durch BaCl₂. Nach monatelangem Stehen färbt sich die Substanz dunkelbraun. Sie ist sehr hygroskopisch, ohne jedoch an der Luft zu zerfließen. MOLISCHS Probe schwach rot; die Farbe geht bald in Braun über. Beim Erhitzen mit FEHLINGScher Lsg. tritt, auch nach vorherigem Kochen mit S., Verfärbung, aber keine Abscheidung von Cu₂O auf. Die Substanz verkohlt bei 200°, nachdem sie sich bei 175° gebräunt hat. Jodzahl, nach HÜBL bestimmt, 19,3. Die Analysenzahlen zeigen nahe Übereinstimmung mit den für Hirn-, Nerven- und Eigelbkephalin von anderen Autoren gefundenen Werten. Da das Kephalin, wie durch besondere Verss. bestätigt wird, außerordentlich zähe anorganische und organische Substanzen (z. B. Glykogen, Dextrose) festzuhalten vermag, ist es höchst wahrscheinlich, daß das von DRECHSEL zuerst beschriebene, reduzierende *Jecorin* nichts anderes ist als ein Gemenge von Kephalin mit anderen, insbesondere reduzierenden Substanzen. — Aus dem ersten Acetonextrakt des Leberückstandes hat Vf. *Trimyristin* vom F. 57° krystallinisch isolieren können. (Biochem. Ztschr. 50. 273—82. 21/4. [17/3.] Straßburg. Physiol.-chem. Inst.) RIESSER.

O. Tögel, E. Brezina und A. Durig, *Über die kohlenhydratsparende Wirkung des Alkohols*. Die Verss., am Menschen angestellt, sollten über den Gang der Alkoholverbrennung in den ersten Minuten nach der Aufnahme Aufschluß geben, vor allem aber entscheiden, ob A. an Stelle von Kohlenhydraten verbrannt wird. Ferner sollte ermittelt werden, in welchem Umfang der A. an Stelle der Kohlenhydrate zur Verbrennung herangezogen wird, und ob der A. als Energiequelle für die Muskelarbeit in Betracht kommt. Zu dem Zweck erhielt die Versuchsperson, nachdem durch vorhergehende sehr reichliche Kohlenhydratnahrung ihr Glykogenvorrat maximal gesteigert war, Zucker in größerer Menge, worauf in einer bestimmten Zeit der respiratorische Quotient (in Respirationsverss. nach ZUNTZ

bestimmt) auf 1,0 anstieg. Dann wurde versucht, in der Zeit der maximalen Verbrennung des verabreichten Zuckers durch Zufuhr von A. den respiratorischen Quotienten herabzudrücken, woraus dann die Menge der verbrannten Kohlenhydrate und des verbrannten A. berechnet werden konnte. Dies Verf. wurde zunächst am ruhenden Menschen durchgeführt. Seine Ausdehnung auf Verss., bei denen eine genau bestimmte Arbeit zu leisten war, scheiterte an der merkwürdigen Erscheinung, daß bei der Versuchsperson nach Ablauf einer großen Reihe von Ruheverss. eine vollständige Änderung der Zuckerverbrennung eintrat. Der respiratorische Quotient stieg nach Zuckerverabreichung schließlich gar nicht oder fast gar nicht mehr an. Der Zucker wurde scheinbar als solcher nicht mehr verbrannt, wurde aber auch nicht mehr ausgeschieden und auch nicht im Blute gefunden, so daß an eine Verschiebung des intermediären Stoffwechsels zu denken ist. Es werden daher nur die Ruheverss. geschildert.

Nach Zufuhr von 100 g *Dextrose* sank der respiratorische Quotient in den ersten Minuten infolge Vermehrung des O-Verbrauches ab, stieg dann eine halbe Stunde nach der Zuckerdarreichung an, bis der Maximalwert von ca. 1,0 nach etwa 2 Stdn. erreicht war. Erst nach 4 Stdn. war die Wrkg. der Zuckerzufuhr nicht mehr erkennbar. Gleichzeitig stiegen Umsatz und Ventilation an. Noch größer waren die Umsatzsteigerungen nach Zufuhr von 100 g *Lävulose*, die überdies schneller und in größerem Umfang verbrannt wird als *Dextrose*. Wurden nun nach Zufuhr von 100 g *Dextrose* oder *Lävulose* zur Zeit der intensivsten Zuckerverbrennung, sobald also der respiratorische Quotient anstieg, 30 ccm A. gegeben, so sank nunmehr der Quotient sofort und erheblich ab und blieb niedrig; 3 Minuten nach Zufuhr des A. war diese Wrkg. schon ausgeprägt. Bei gleichzeitiger Verabreichung von Zucker und A. blieb der Quotient von Anfang an niedrig, und selbst 2 Stdn. nach Alkoholgaben vermochte *Lävulose*zufuhr den Quotienten noch nicht zu erhöhen. Daß wirklich der A. an Stelle von Kohlenhydrat verbrannt wurde und mit seinem vollen Calorienwert an Stelle der Kohlenhydratcalorien trat, geht daraus hervor, daß die durch *Dextrose* oder *Lävulose* herbeigeführte Umsatzsteigerung auch nach Alkoholdarreichung keine Veränderung erfuhr, und daß der calorische Umsatz in der Zeiteinheit durch die Alkoholzufuhr nicht geändert wurde. Daß die narkotische Wrkg. des A. für die beobachteten Erscheinungen nicht verantwortlich ist, wird durch die Beobachtung bestätigt, daß Opium, an Stelle von A. dargereicht, die Zuckerverbrennung nicht in der gleichen Weise beeinflußt. Als Endergebnis läßt sich somit der Satz aufstellen, daß selbst bei Überladung des Körpers mit Kohlenhydraten und in einem Zeitpunkt, in dem der Organismus normalerweise am intensivsten diesen Überschuß zu verbrennen trachtet, die Zufuhr von A. die Kohlenhydratverbrennung einschränkt, wobei der A. mit seinem vollen Brennwert an Stelle von Kohlenhydrat verwertet wird. (Biochem. Ztschr. 50. 296—345. 21/4. [17/3.] Wien. Physiol. Inst. der K. K. Hochschule f. Bodenkultur.)

RIESSER.

A. Durig, *Das Verhalten der Amphibien in verschieden konzentrierten Lösungen.* Vf. diskutiert die Arbeit von BACKMAN und SUNDBERG (S. 1931), soweit die Ergebnisse mit eigenen Studien über Wassergehalt und Organfunktion (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 85. 401) nicht im Einklang sind. Eine Aufnahme von Fl. durch das Maul oder die Kloake seitens der Frösche ist in des Vfs. Verss. auszuschließen. Die Tatsache, daß im Darm von Fröschen, die in Salzlsg. sitzen, sich Fl. ansammelt, kann auch auf verschiedene andere Weise erklärt werden. Die weiteren Ausführungen behandeln Wesen und Umfang der von der lebenden Frosthaut gegenüber der Druckdifferenz zwischen Außen- und Innenlösung geleisteten Arbeit.

(Biochem. Ztschr. 50. 288—95. 21/4. [17/3.] Wien. Physiol. Inst. der K. K. Hochschule f. Bodenkultur.) RIESSER.

M. P. Neumann, *Untersuchungen über die Verdaulichkeit des Brotes, im besonderen des Soldatenbrotes*. Die von den übrigen Literaturangaben abweichenden Unterss. von PLAGGE u. LEBBIN (Getreide, Mehl und Brot, Berlin 1903) über die Verdaulichkeit von Brot aus größeren Mehlen veranlaßte den Vf. zu *Ausnutzungsversuchen mit preußischem Soldatenbrot* (Kommisbrot). Hiernach ist die Unverdaulichkeit der aus größeren Mehlen hergestellten Brote nicht so groß, als man bisher annahm. Mit einem Ausnutzungsverlust von ca. 31% an Eiweiß entfernt sich die Verdaulichkeit dieses Brotes nicht so sehr von der des üblichen Hausbrotes. Frühere Brotausnutzungsverss., bei denen Bier als Getränk gereicht wurde, sind nur dann einwandfrei, wenn der unverdauliche Anteil des Bier-N bei der Berechnung des Ausnutzungsverlustes berücksichtigt ist. Die Fettbestimmung im Brot kann nicht nach der üblichen Arbeitsweise erfolgen, sondern muß nach Aufschluß der Brotsubstanz entweder nach POLENSKE oder dem vom Vf. mit KALNING und GRUJIC angegebenen Verf. (Ztschr. f. d. ges. Getreidew. 1912. 220) erfolgen. (Landw. Vers.-Stat. 79 u. 80. 449—63. Berlin. Vers.-Anst. f. Getreideverarbeitung.)

KEMPE.

Francesco Marras, *Das Salvarsan in der experimentellen Hundswut*. Weder die subcutane, noch intravenöse Injektion von Salvarsan hatte bei verschiedenen Versuchstieren (Mäuse, Ratten, Meerschweinchen, Kaninchen, Hunde) eine immunisierende Wrkg. gegen das Wutgift. (Arch. d. Farmacol. sperim. 15. 173—77. 15/2. Sassari. Hygien. Inst.) GUGGENHEIM.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Paul Mayer, *Zuckerfreie Gärung bei Stereoisomeren*. Am Beispiel der *Oxallessigsäure* wird die Beeinflussung der *zuckerfreien Hefegärung* durch sterische Verschiedenheiten studiert. Die freie Oxallessigsäure hat die Enolstruktur $\text{COOH}\cdot\text{CH}:\text{C}(\text{OH})\cdot\text{COOH}$ und kommt daher in zwei Formen vor, als *Oxymaleinsäure* und *Oxyfumarsäure*. Die leichte Vergärbarkeit der ersteren ist schon von NEUBERG und TIR (Biochem. Ztschr. 32. 323; C. 1911. I. 1869), sowie NEUBERG und KARCZAG (Biochem. Ztschr. 36. 72; C. 1911. II. 1606) festgestellt. Für die *Oxyfumarsäure* kommt Vf. nunmehr zum gleichen Resultat. Schließlich wird gezeigt, daß auch das K-Salz der Oxallessigsäure, das sich von der Ketolform ableitet u. die Struktur $\text{KOO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{COOK}$ hat, von Hefe glatt vergoren wird. Das gleich gute Gelingen der Vergärung dieser Substanzen auch mit Trockenhefe, sowie mit zellfreiem Hefemacerationssaft nach v. LEBEDEV beweist, daß es sich um einen rein enzymatischen, vom Leben der Hefezelle trennbaren, Prozeß handelt. Die Analogie der konfigurativen Beziehungen zwischen der Oxallessigsäure als Ketoverb., der Oxymaleinsäure und Oxyfumarsäure einerseits, mit denjenigen zwischen Fructose, Dextrose und d-Mannose andererseits, findet also in dem gleichen Verhalten gegenüber der Hefe ebenfalls ihren Ausdruck. (Biochem. Ztschr. 50. 283—87. 21/4. [15/3.] Berlin. Chem. Abt. des Tierphysiol. Inst. d. Kgl. Landw. Hochsch.) RIESSER.

Charles Lepierre, *Zink und Aspergillus niger*. (2. Mitteilung.) (Vgl. S. 948. 1125. 1620.) Allgemeine Erörterungen über die Frage der Spezifität des Zn als biologischer Katalysator bei der Kultur des *Aspergillus niger* unter besonderer Berücksichtigung der Arbeiten von JAVILLIER. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 359—62. 5/4. [25/2.] Lissabon. Bakteriolog. Inst., Gamara Pestana.) DÜSTERBEHN.

Max Rubner, *Die Ernährungsphysiologie der Hefezelle bei der alkoholischen Gärung*. Die Abhandlung gibt eine eingehende Beschreibung des Lebens der Hefezelle und zerfällt in folgende neun Hauptteile: 1. Vitale und fermentative Umsetzungen. — 2. Die physiologischen Bedingungen des Energiebedarfs der Hefe im Zustande der Wachstumsbehinderung. — 3. Das Wachstum der Hefe in seinen allgemeinen Beziehungen zu Nahrungsmenge, Nahrungsart und Temp. — 4. Die absolute Gärleistung wachsender und nichtwachsender Hefe und die energetischen Beziehungen zwischen Wachstum und Gärung. — 5. Fermentationswärme und andere Wärmetönungen in der Hefe. — 6. Das Verhältnis des Kraft- und Stoffwechsels der Hefe zu dem anderer Organismen. — 7. Die Rolle der Zellmembran als Resorptionsfläche der Nahrungsstoffe. — 8. Der Stickstoffwechsel der nicht wachsenden Hefe. — 9. Der Stickstoffwechsel der Hefe beim Wachstum. (Arch. f. Anat. u. Phys. [WALDEYER-RUBNER]. Physiol. Abt. 1912. Suppl.-Bd. 1—396.)

HENLE.

Heinr. Frings jun., *Essigbakterien-Dauerkulturen mittels des Fringsschen Dauerkulturkolbens*. Kulturen von Essigbakterien pflegen sich nur wenige Monate zu halten. Vf. führt dies darauf zurück, daß die sich bildende Essigsäure mit steigender Konzentration den Reinkulturen schadet. Diesen Übelstand sucht er dadurch zu vermeiden, daß er statt fester Nährböden fl. verwendet und die Kulturen in Gefäßen aufbewahrt, bei denen die luftberührende Oberfläche im Verhältnis zur Flüssigkeitsmenge gering ist, so daß die Versäuerungsgeschwindigkeit sehr klein wird. Es werden Stehkolben aus Jenaer Glas von 500 cm verwendet, deren Hals bei 15 cm Länge nur 20 mm lichte Weite hat. Oben trägt der Hals einen in der Mitte eingeschnürten Glashut mit Wattefüllung. Die Kolben werden bis zur halben Höhe des Halses gefüllt. (Dtsch. Essigind. 17. 114—15. 14/3. Eltville.)

KEMPE.

P. Carles, *Einwirkung von Silber auf Essigbakterien*. Da durch Spuren von Ag die Lebensfähigkeit von Pilzen vernichtet werden kann, suchte Vf. Rotwein dadurch zu konservieren, daß er ihn in Berührung mit Silberblech brachte. Die hemmende Wrkg. des Ag war aber zu gering. (Dtsch. Essigind. 17. 128—29. 21/3. Bordeaux.)

KEMPE.

Giulio Paris, *Experimenteller Beitrag zur Kenntnis der Saccharomyceten*. Vorläufige Mitteilung. Mitteilung über Herst. von Reinzuchtkulturen bestimmter Hefesorten u. Methodik ihrer Unters. Betreffs Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden, besonders auch auf die beigegebenen mkr. Abbildungen. (Staz. sperim. agrar. ital. 46. 196—217.)

GRIMME.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

K. Oppenheim und B. Cohn, *Nahrungsmittelchemie*. Bericht über die Forschungsergebnisse vom 1. Januar bis 31. Dezember 1912. (Fortschr. der Chemie, Physik u. phys. Chemie 7. 137—49.)

FÖRSTER.

O. Allemann u. W. Müller, *Das Vorbrechen und das Scheiden der Käse-
molke*. Die Fettgewinnung aus Käseimolken geschieht durch Aufrahmen u. Abschöpfen oder durch Zentrifugalkraft oder durch Vorbrechen. Dieses ist ein rein chemischer Vorgang, der darin besteht, daß man nach Zusatz von „Sauer“ einen Teil des Molkeneiweißes durch Erhitzen auf etwa 80° zum Koagulieren bringt, wobei die in der Molke noch enthaltenen Fettkügelchen eingehüllt und mit an die

Oberfläche gebracht werden. Das fetthaltige Gerinnsel, der Vorbruch, wird abgeschöpft und kann auf Vorbruchbutter verarbeitet werden. Der „Sauer“ soll 40—50 Säuregrade stark sein und aus reiner Milchsäuregärung hervorgegangen sein. Die Menge des verwendeten Sauers hängt vom Reifungszustande der verarbeiteten Milch ab; gewöhnlich kommen 20—30 l Sauer (etwa 250 g Milchsäure entsprechend) auf 1000 l Milch. Gewöhnlich setzt man zu der auf 70—75° erwärmten Molke die nötige Menge Sauer und bringt durch sofortige Erhöhung der Temp. auf 90—93° den Vorbruch zum Abscheiden.

Das Scheiden besteht darin, daß man nach Entfernen des Vorbruchs aus der vorgebrochenen Molke noch mehr Sauer zufügt (5—8 l auf 100 l) und bis zum beginnenden Sieden erhitzt. Ein Sieden der Fl. ist zu vermeiden, weil sich sonst die Eiweißstoffe (der Ziger) nicht zusammenflocken, und nur schwer ein klares, eiweißfreies Serum (die Schotte) erhalten wird, das weiter auf Käseerhilfsstoffe (Sauer, Lab) verarbeitet werden kann.

Vorbrechen und Scheiden sind somit scharf voneinander unterschieden; es handelt sich dabei anscheinend um deutliche Verschiedenheiten oder Zustandsänderungen der Eiweißstoffe der Molke. Vf. haben deshalb versucht, das Verhalten der Molkeeiweißstoffe gegenüber verschiedenen Säuremengen festzustellen. ALLEMANN (Biochem. Ztschr. 45. 346; C. 1912. II. 1881) hat bereits zwei Fällungsoptima nachgewiesen, die bestimmten Mengen H-Ionen entsprechen. Die hier beschriebenen Verss. wurden nach MICHAELIS und RONA (Biochem. Ztschr. 2. 219 u. 5. 365; C. 1907. I. 356) unter Verwendung von Na-Acetat angestellt, um eine etwaige lösende Wrkg. überschüssiger S. auszuschalten. Es wurden je 1 ccm nicht vorgebrochene, fetthaltige Molke mit je 1 ccm $\frac{1}{2}$ -n. Na-Acetatlg. und dann fortlaufend mit steigenden Mengen $\frac{1}{2}$ - oder $\frac{1}{20}$ -n. Essigsäure versetzt. Die so mit steigenden Mengen H-Ionen beschickten Röhrchen wurden in ein etwa 85° warmes Wasserbad gestellt und die Ausflockung beobachtet. Die Geschwindigkeit der Ausflockung war in der Regel bei 2 Röhrchen am größten, die H-Ionenkonzentrationen von etwa $0,45 \times 10^{-5}$ und $2,0 \times 10^{-5}$ entsprachen; erstere kann dem Vorbrechen, letztere dem Scheiden verglichen werden. Die Verss., wegen deren Einzelheiten im Original nachzulesen ist, ergeben im wesentlichen: Vorbrechen u. Scheiden sind nur Sonderfälle der Koagulation der Eiweißstoffe durch Wärme unter dem Einflusse bestimmter H-Ionenmengen. Zur Erklärung gibt es zwei Möglichkeiten: entweder handelt es sich um eine Fällung des Globulins (Molkenproteins) einerseits und des Albumins andererseits, oder um eine schrittweise Denaturierung und Ausfällung des genuinen Albumins.

Vf. halten das *Lactoglobulin* für die Substanz, die beim Vorbrechen in erster Linie (vielleicht neben etwas denaturiertem Albumin) ausflockt, da das Vorbrechen dem Flockungsoptimum entspricht, das MICHAELIS und RONA (l. c.) für die Ausflockung des Serumglobulins gefunden haben, und da dieses dem Lactoglobulin chemisch sehr nahe steht. Das Scheiden oder Zigern entspricht dann dem Abscheiden des *Albumins* der Molke, dessen maximaler Ausflockungspunkt dem von SÖRENSEN und JÜRGENSEN (Biochem. Ztschr. 31. 397; C. 1911. I. 1863) beobachteten Denaturierungspunkte des Albumins entspricht.

In praktisch fettfreier Molke ist der typische Koagulationspunkt, der dem Vorbrechen entspricht, nicht eindeutig zu bestimmen. Dem Fette muß deshalb eine gewisse Bedeutung für das Zustandekommen des Optimums des Vorbrechens zukommen. Verss. haben ergeben, daß das Butterfett des Rahms ein 10mal höheres Flockungsoptimum als das Globulin besitzt oder als dem Vorbrechen entspricht; das Fett hat demnach für das Vorbrechen nur eine indirekte Bedeutung, derart, daß die Fettkügelchen als Mittelpunkte u. Träger für das gerinnende Eiweiß aufzufassen sind; dies stimmt damit überein, daß der zuerst ausgeschiedene Vorbruch

der fetthaltigste ist. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 42. 225—34. 15/4. Liebefeld-Bern. Schweizerische milchwirtsch. u. bakteriolog. Anst. [Vorstand: BURRI.] RÜHLE.

C. Montanari und N. Maltese, *Untersuchung gegipster Weine nach den modernen Theorien der physikalischen Chemie*. Die Vff. kommen auf Grund ihrer Verss. zu dem Schlusse, daß das Gipsen der Weine nicht die Menge der freien organischen Säure gegenüber der halbgebundenen erhöht, daß aber der Dissoziationsgrad erhöht wird. (Staz. sperim. agrar. ital. 46. 283—94. [Februar.] Mantua. Chem. Lab. des techn. Inst.) GRIMME.

L. Semichon, *Charakterisierung der Natur der Weißweine*. Es existieren neben Weißweinen aus weißen Trauben auch solche im Handel, die durch Entfärben von Schiller- oder Rotweinen, bezw. Mosten mit SO_2 , Luft oder Tierkohle gewonnen worden sind. Diese entfärbten Weine lassen sich wie folgt von den natürlichen Weißweinen unterscheiden. Man versetzt 5 ccm des betreffenden Weines tropfenweise mit $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge, ohne umzuschütteln, und ohne einen Indicator zuzusetzen. Nachdem ein Teil der S. neutralisiert ist, beobachtet man an der Einfallstelle des Tropfens bei durch Tierkohle entfärbten Weinen das Auftreten einer rostroten Färbung. Diese Färbung verstärkt sich am Boden des Gefäßes und teilt sich beim Umschütteln in abgeschwächtem Maße der ganzen Fl. mit. Bei weiterem Zusatz der Natronlauge tritt allmählich eine mausgraue oder schwach violette Färbung auf. Weine, die durch SO_2 entfärbt worden sind, regenerieren bei der obigen Behandlung vorübergehend die ursprüngliche Färbung des Mostes, um dann ebenfalls die erwähnte mausgraue, schwach violette Färbung anzunehmen. Natürliche Weißweine und solche, die durch Lüftung entfärbt worden sind, zeigen bei der Behandlung mit Natronlauge mit Eintritt der Sättigung eine grünlichgelbe Färbung, die bei dem entfärbten Weine schwächer als bei dem natürlichen Weißweine ist. — Weißweine, die mit einem durch Tierkohle entfärbten Wein verschnitten sind, zeigen bei der Behandlung mit Natronlauge zuerst die erwähnte rostrote Färbung in mehr oder weniger starkem Maße. (Ann. des Falsifications 6. 157—61. März.) DÜSTERBEEN.

Giovanni Sani, *Die Kälte bei der Konservierung der Oliven*. Die in der vorhergehenden Abhandlung (s. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 21. I. 364; C. 1912. I. 1393) ausgesprochenen Ansichten werden durch eine Reihe technischer Unterss. gestützt, wobei als Kriterium für die Güte des untersuchten Öles dessen SZ. diene. Auch beim Belassen der reifen Früchte an den Bäumen trat die Zunahme der SZ. in der ersten Zeit ziemlich rasch, später langsamer ein. Dagegen ließ sich diese Zunahme (hervorgerufen durch die lipolytische Wrkg. gewisser in den Oliven enthaltener Enzyme) beträchtlich herabsetzen, wenn die Früchte bis zur Verarbeitung in der Kälte (anfangs -1° später -3 bis -5°) aufbewahrt wurden. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 22. I. 459—64. 6/4. Perugia. Landwirtsch.-chem. Lab. d. Landwirtschaftl. Hochschule.) CZENSNY.

Sendhoff und Weinstein, *Über die Verfälschungen von Gerstennehl*. Zur Unters. von Gerstennehlproben empfehlen die Vff., auf mineralische Zusätze zu prüfen, indem man das Mehl in Chloroform bringt. Beschwerungsmittel fallen zu Boden. Bei Anwesenheit von kohlensaurem Kalk gibt die Salzsäureprobe weitere Aufschlüsse. Quantitativ müssen Asche, Salzsäureunlösliches u. Rohfaser bestimmt werden. Ferner muß das Mehl mikroskopisch untersucht werden, nachdem die Aufschließung mittels der SCHIMPERSchen Bodensatzprobe erfolgt ist. (Chem.-Ztg. 37. 485—87. 22/4. Städt. Unters.-Amt Bochum.) JUNG.

Pharmazeutische Chemie.

Otto Hübner, *Pharmazeutische Chemie*. Bericht über Darst. und Prüfung von Arzneimitteln und über neue Arzneimittel vom 1. April bis 31. Dezember 1912. (Fortsehr. der Chemie, Physik u. phys. Chemie 7. 127—35. 1/5.) FÖRSTER.

Gg. Heyl und O. Tunmann, *Santoninfreie Flores Cinae*. Die anatomische Unters. der fraglichen Droge ergab keine Unterschiede von der echten Droge. Möglicherweise handelt es sich um eine physiologische Varietät der officinellen Pflanze oder den mißglückten Vers. einer nicht sachgemäßen Kultur. Im ganzen Zustande gelingt die Unterscheidung am besten auf mikrochemischem Wege. Santoninhaltige Droge führt stets zahlreiche Krystalle, von denen ein Teil mit Chlorzinkjod reagiert. Die santoninfreie Droge führt nur vereinzelte Kryställchen, die nicht mit Chlorzinkjod reagieren. — Die Aufnahme einer quantitativen Best. des Santoningehaltes in die Arzneibücher wird von den Vf. als notwendig bezeichnet. (Apoth.-Ztg. 28. 248—50. 5/4. [März.] Darmstadt u. Bern.) DÜSTERBEHN.

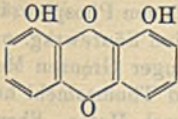
Prosper H. Marsden und Bishop Whalley, *Sterile Salvarsansuspension für intramuskularen Gebrauch*. Die Vf. empfehlen als Trägersubstanz für Salvarsansuspensionen eine 10 Minuten auf 110° erhitzte Mischung von gleichen Teilen wasserfreiem Wollfett und Sesamöl. Es werden Angaben gemacht über die Herst. der Suspensionen, die Füllung der Ampullen und ihre Sterilisierung. (Pharmaceutical Journ. [4] 36. 586. 26/4. Liverpool. Univ.) GEBMME.

Apocynamarin-neu. Ist das wirksame Princip von Apocynum cannabinum u. wird aus der Wurzel und Rinde der genannten Droge, sowie auch aus anderen Apocynen durch Extraktion mit geeigneten Lösungsmitteln, Ausfällen der Lsg. durch Pae. u. Reinigen durch Umkrystallisieren gewonnen. Farblose, stark bitter schmeckende Prismen, F. 144°, swl. in k. W., leichter in h. W. und organischen Lösungsmitteln. Wird durch sd. 1%ig. Essigsäure in das bekannte Apocynamarin umgelagert. Das Apocynamarin-neu besitzt die typische Herzwrgk. der Droge. (Apoth.-Ztg. 28. 250—51. 5/4.) DÜSTERBEHN.

C. Mannich und B. C. Schaefer, *Expulsin*. Expulsin, ein äußerliches Mittel gegen Gicht, Rheumatismus etc., besteht zu ca. 60% aus unreinem Ton und zu ca. 40% aus unreinem Calcium- und Magnesiumphosphat. (Apoth.-Ztg. 28. 259. 9/4. Göttingen. Pharm. Lab. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

O. Anselmino und L. von Gusnar, *Hexal*. Hexal ist das sulfosalicylsäure Hexamethylentetramin. Beim Erhitzen färbt sich die Verb. erst gelb u. verkohlt dann unter Verbreitung des Geruches verbrennender N-haltiger, organischer Stoffe, ohne zu schm. Durch Bromwasser wird zunächst Hexamethylentetramindi- oder -tetrabromid gefällt, welches aber bei weiterem Bromzusatz wieder in Lsg. geht u. sein Brom auf die Sulfosalicylsäure überträgt, die dabei in CO₂, H₂SO₄ und Tribromphenol zerlegt wird. In wss. Lsg. wird das Hexal unter B. von Ammoniumsalz hydrolysiert; eine Wertbest. durch Titration der Sulfosalicylsäure gelingt daher nur dann, wenn man die Verb. in überschüssiger Natronlauge löst u. den Alkaliüberschuß zurücktitriert. Mit NESSLERS Reagens gibt das Hexal auch in alkal. Lsg. Gelbfärbung, die durch die Sulfosalicylsäure hervorgerufen wird. Das genannte Reagens ist daher zum Nachweis von Ammoniumsalz hier nicht anwendbar. (Apoth.-Ztg. 28. 259. 9/4. Berlin. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Dioxyanthrachinon, ein neues Abführmittel. 1,8-Dioxyanthrachinon (neben-



stehend), erhalten durch Verschmelzen von 1,8-Anthra-
chinondisulfosäure, bildet gold- bis orangegelbe Blättchen
oder ein orangegelbes Pulver, F. 190—192°, swl. in W.
und den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, l. in
ca. 10 Tln. h. Eg., wl. in Alkalien, sublimiert bei vor-
sichtigem Erhitzen. Das 1,8-Dioxyanthrachinon ist ein reizlos wirkendes Abführ-
mittel. (Apoth.-Ztg. 28. 271—72. 12/4.) DÜSTERBEHN.

C. Duisberg, Zur Geschichte der Entdeckung des Phenacetins. Der Vf. be-
richtigt die Angaben von HINSBERG (S. 1537) dahin, daß die Entdeckung des
Phenacetins als eine im Auftrage der „Farbenfabriken“ gemachte Erfindung gelten
muß. (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 240. 25/4. [29/3.] Leverkus.) JUNG.

Agrikulturchemie.

Paul Rohland, Die Bodenbeweglichkeit. (Vgl. S. 57, 70, 473, 862, 1136, 1658,
1722.) Die „Bodenbeweglichkeit“ (z. B. Verlagerung von Dämmen und Ein-
schnitten) scheint im wesentlichen von dem Gehalt des Bodens an kolloiden
Stoffen abhängig zu sein. Böden, die Kolloidstoffe und kolloidveranlagte Stoffe
(Ton, Humus) enthalten, „stehen“; Böden, die fast nur krystallisierte und amorphe
Körper enthalten (sandartige Böden) „rutschen“. Durch quantitative Best. der
Kolloide (vgl. S. 1539) läßt sich ein Anhalt für die Bodenbeweglichkeit finden.
(Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 12. 189. April. [4/3.] Stuttgart. Techn.
Hochschule.) GROSCHUFF.

U. Pralongo, Physikalisch-chemische Bodenuntersuchung. II. Über die Hy-
grokopizität des Bodens. (I. Mittheilung vgl. Staz. sperim. agrar. ital. 45. 5;
C. 1912. I. 1048.) Auf Grund seiner umfassenden Verss. kommt Vf. zu dem
Schlusse, daß der Verlauf der Deshydratation und Rehydratation eines Bodens in
engem Zusammenhange sowohl mit seiner physikalisch-chemischen Zus. wie auch
mit seinem Humusgehalte steht. (Staz. sperim. agrar. ital. 46. 219—40. Mailand.
Chem.-landw. Lab. d. landwirtsch. Hochschule.) GRIMME.

Giulio Masoni, Über die alkalische Reaktion, welche durch Säuren und ihre
sauren Salze im Boden hervorgerufen werden kann. Im Anschluß an frühere Mit-
theilungen (Staz. sperim. agrar. ital. 45. 141; C. 1912. I. 1496) berichtet Vf. über
neuere Verss., aus denen erhellt, daß organische und Mineralsäuren u. ihre sauren
Salze im Boden eine alkal. Rk. hervorrufen können. Dieses Phänomen erklärt sich
dadurch, daß in stark kalkhaltigen Böden Calciumcarbonat gebildet wird, dessen
wss. Lsg. auf Zusatz der Säure leicht einen Teil OH abspalten wird. Andererseits
ist es nicht ausgeschlossen, daß die alkal. Rk. zustande kommt durch Einw. der
SS. auf basische Salze des Mg, Ca, Al etc. Saure Alkalisalze können die Rk. aus-
lösen durch B. von Alkalicarbonaten. Es werden weitere Möglichkeiten besprochen
und der Einfluß der alkal. Rk. auf die biologischen Funktionen der Wurzeln.
Dieserhalb muß auf das Original verwiesen werden. (Staz. sperim. agrar.
ital. 46. 241—73. 1913. [Dezember 1912.] Pisa. Chem. landwirtsch. Lab. d. Univ.)
GRIMME.

Eilh. Alfred Mitscherlich und W. Simmermacher, Einige Untersuchungen
über den Einfluß des Ammoniumsulfats auf die Phosphatdüngung bei Haferkulturen.
Ein Zusatz von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ vermag die Löslichkeit von Di- und Tricalciumphosphat

in mit CO_2 gesättigtem W. ganz erheblich zu steigern. Dementsprechend wurden auch in *Düngungsverss.* mit Di- und Tricalciumphosphat, bei denen Phosphorsäure im relativen Minimum und sowohl eine N-Wrkg. als auch eine Säurewrkg. nach Möglichkeit ausgeschlossen war, durch $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ innerhalb enger Grenzen Mehrträge hervorgerufen. Als Beidüngung zu Superphosphat und Thomasmehl hatte $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ keinen Einfluß auf die Phosphorsäureausnutzung durch Hafer. Ebenso wenig scheint $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ auf die Bodenphosphorsäure zu wirken. (Landw. Vers.-Stat. 79 u. 80. 71—96. Königsberg. Landw. Inst. der Univ. Abt. f. Pflanzenbau.)

KEMPE.

B. Schulze, *Beitrag zur Frage der Düngung mit Natriumsalzen.* Gefäßkulturverss. mit Senf auf kaliarm gemachtem Boden zeigten, daß Natron ebenso wie das Kali den Baustoff für Pflanzen abzugeben und das Kali in dieser Hinsicht bis zu einem gewissen Grade zu ersetzen vermag. Das Natron des NaCl wird sehr schnell von den Pflanzen aufgenommen und zu Pflanzensubstanz verarbeitet. Da es vom Boden nicht in demselben Maße absorbiert wird wie das Kali, so hält seine Düngerwrkg. länger an, falls es nicht aus dem Boden ausgewaschen wird. Kali zers. Natronzeolithe des Bodens und setzt Natron in Freiheit. Natron vermag Kalizeolithe nur in sehr geringem Maße zu zersetzen. (Landw. Vers.-Stat. 79 u. 80. 431—48. Breslau. Agrikult.-chem. Vers.-Stat. der Landwirtschaftskammer für Schlesien.)

KEMPE.

Ugo Varvaro, *Dreijährige Versuche über Baumwolle.* Bericht über Baumwollanbauversuche in Italien zwecks Sortenausprobung. Die Kürze der Beobachtungszeit läßt noch keine eindeutigen Schlüsse zu. (Staz. sperim. agrar. ital. 46. 274 bis 282. [Januar.] Palermo.)

GRIMME.

W. Schneidewind, *Fütterungsversuche über die Wirkung der verdaulichen Nährstoffe im Rauh- und Kraftfutter,* wozu 36 Ochsen benutzt wurden, zeigten, daß die frühere Rechnung mit verdaulichen Nährstoffen nicht richtig ist, sondern daß es richtiger ist, die Rationen mit Hilfe der KELLNERSchen Stärkewerte zu berechnen. (Landw. Vers.-Stat. 79 u. 80. 207—18. Halle a. S.)

KEMPE.

A. Stutzer und S. Goy, *Die Verdaulichkeit von Lupinenflocken.* Mit Lupinenflocken, die nach dem Verf. von v. FEHRENTHEIL (Illustr. landw. Ztg. 1912. 38) hergestellt waren, wurden *Fütterungsverss.* an Hammeln angestellt. Die Lupinenflocken bilden hiernach ein wertvolles, leicht verdauliches Futter. (Landw. Vers.-Stat. 79 u. 80. 219—28.)

KEMPE.

Paul Ehrenberg und Gisbert Freiherr von Romberg, *Die Giftigkeit der Eibe, Taxus baccata.* Fütterungsverss. mit Kaninchen, Hammeln u. Ziegen zeigten, daß Eibennadeln für diese Tiere nicht giftig sind. Nach nicht ganz eindeutigen Verss. mit Pferden dürfte die Eibe für diese Tiere als gefährlich zu bezeichnen sein. Jedenfalls ist aber die Giftigkeit der Eibe stark übertrieben worden. (Landw. Vers.-Stat. 79 u. 80. 339—88. Hannover-Münden. Chem. Inst. der Forstakademie.)

KEMPE.

Wilhelm Völtz und August Baudrexel, *Über einige Resultate hinsichtlich des Schlachtgewichtes und der Qualität des Fleisches bei einem Mästungsversuch an Gänsen mit Kartoffelflocken und Hefe im Vergleich zu Kartoffelflocken und Fleischmehl.* Ähnlich wie bei den Vers. mit Mastschweinen (VÖLTZ, Webschr. f. Brauerei 28. 537. 550; C. 1912. I. 515) bewährte sich Hefe auch als Mastfutter für Geflügel (Gänse). Gleiche Mengen von verdaulichen Nährstoffen in Form von Hefe waren solchen in Form von Fleischmehl ebenbürtig. (Webschr. f. Brauerei 30. 165—68.)

15/3. Berlin. Ernährungsphysiol. Abt. des Inst. für Gärungsgewerbe und Stärkefabrikation der landw. Hochschule.)
KEMPE.

Analytische Chemie.

F. Olivari, *Studien über thermische Analyse*. RUDOLFI hat (Ztschr. f. physik. Ch. 66. 708; C. 1909. II. 331) aus dem Fehlen des eutektischen Haltepunkts auf partiellen Isomorphismus in einigen binären Gemischen organischer Körper geschlossen. Vf. findet indes bei Wiederholung der Verss. Haltepunkte bei den 3 Substanzpaaren: *Naphthalin* + *Paratoluidin*, *Anthracen* + *Naphthalin*, *Anthracen* — β -*Naphthylamin*. Bei dem vierten von RUDOLFI untersuchten Paar *Anthracen* + β -*Naphthol* bleibt zwar auch bei ihm der eutektische Haltepunkt aus; doch glaubt er, zur Erklärung hiervon nicht Isomorphismus annehmen zu müssen. Vf. leitet ab, daß für binäre Systeme von einem bestimmten Typus die Kurve der Abkühlungszeiten einen singulären Punkt besitzen muß, und findet dies im System *m-Dinitrobenzol-Naphthalin* bestätigt, wo eine äquimolekulare, in der Schmelze merklich dissoziierte Verb. existiert. Endlich stellt er rein mathematische Betrachtungen über die Existenz von Verbb. in der fl. Phase an, die nicht im festen Zustand abzutrennen sind. (Rendiconti della Società Chimica Italiana 5. 7. S. 1911. Lab. f. allgem. Chem. an der Univ. Parma.)
BYK.

P. Lebeau und A. Damiens, *Über eine Methode zur Analyse der Gemische von Wasserstoff und gesättigten, gasförmigen Kohlenwasserstoffen*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 366—72. 5/4. — C. 1913. I. 841. 1061.)
DÜSTERBEHN.

J. König, J. Hasenbäumer und K. Glenk, *Über die Anwendung der Dialyse und die Bestimmung der Oxydationskraft für die Beurteilung des Bodens*. Die Dialyse ist von PETERMANN (Landw. Vers.-Stat. 14. 465) benutzt worden, um die Menge der für die Pflanzen aufnehmbaren Nährstoffe des Bodens zu bestimmen. Vf. haben diese Unterss. fortgesetzt und auf Böden, die in verschiedener Weise behandelt waren, ausgedehnt. Unter anderem zeigte sich dabei, daß durch Erhitzen des Bodens die Menge der dialysierbaren Stoffe erhöht wird. Da aber die Dialyse zu viel Zeit in Anspruch nimmt und mit Ungenauigkeiten behaftet ist, so dürfte sie keine praktische Anwendung finden können. — Da die im Boden gebildeten SS. lösend und aufschließend auf die Pflanzennährstoffe wirken, so kann die Best. der Oxydationskraft eines Bodens, d. h. die Größe der Kohlensäure- und Salpetersäurebildung, ein Mittel zur Beurteilung der Fruchtbarkeit eines Bodens abgeben. Vf. haben daher die Oxydationskraft einer Reihe von Böden ohne und mit Zusatz von Glykose und von Harnstoff untersucht. Durch Zumischung von Glykose zum Boden wurde die B. von CO₂ wesentlich erhöht, die elektrolytische Leitfähigkeit aber vermindert. — Die erhaltenen Resultate wurden durch *Vegetationsversuche* geprüft. Das Erhitzen des Bodens hatte eine Erhöhung der geernteten Trockensubstanz zur Folge, wie nach dem Verhalten der Böden bei der Dialyse und auch ihrer elektrischen Leitfähigkeit zu erwarten war. Zusatz von Zucker zum Boden bewirkte eine Verringerung der Ernte. (Landw. Vers.-Stat. 79 u. 80. 491—534. Münster i. W. Landw. Vers.-Stat.)
KEMPE.

L. E. Walbum, *Nachtrag zu meiner Arbeit: Über die Verwendung von Rotkohlauszug als Indicator bei der colorimetrischen Messung der Wasserstoffionenkonzentration*. (Vgl. S. 1062.) Es ist dem Vf. nachträglich bekannt geworden, daß die Verwendbarkeit des Rotkohlauszugs als Indicator schon früher von E. FULD

(Münch. med. Wchschr. 52. 1197; C. 1905. II. 1192) beschrieben wurde. Vf. selbst betrachtet als Hauptresultat seiner Arbeit nicht das Umschlagen der Farbe in saurem und alkal. Medium, sondern den Nachweis der guten Verwendbarkeit des Farbstoffs bei der colorimetrischen Messung der H-Ionenkonzentration, und zwar besonders in proteinhaltigen Fl. (Biochem. Ztschr. 50. 346. 21/4. [20/3.] Kopenhagen.)
RIESSER.

P. Artmann, *Nachweis von salpetriger Säure neben Ferrisalzen*. Der Vf. hat eine Methode ausgearbeitet, welche es erlaubt, *salpetrige Säure* auch neben größeren Mengen von *Ferrisalzen* mittels der *Jodstärkerk.* nachzuweisen. Die jodometrische Best. des Ammoniaks im Ammoniumphosphormolybdat, welches bei der Phosphorbest. in Eisen u. Stahl ausfällt (S. 1839), wird durch die Molybdänsäure nicht gestört, wenn man nach Zers. des Nd. durch Hypobromit vor der Zugabe von Jodkali eine entsprechende Menge Dinatriumphosphat zusetzt und erst dann ansäuert, um das unzersetzte Hypobromit jodometrisch zurückzumessen. Verss. über den Einfluß des Eisens, das stets mit in diesen Nd. geht, haben gezeigt, daß Phosphate eine verzögernde Wirkung auf die Rk.: $2\text{Fe}^{+++} + 2\text{J}' \rightarrow 2\text{Fe}^{++} + \text{J}_2$, ausüben. Daraus ergibt sich, daß Ferrisalze bei jodometrischen Bestimmungen nicht stören, wenn die Lsg. nahezu mit Phosphat gesättigt ist. Die Empfindlichkeit der J-N₂O₅-Rk. wird sogar durch Ferrisalze bedeutend erhöht. Die Rk. wird wie folgt angestellt: In 100 ccm W. werden 8 g reinstes Na₂HPO₄·12 aq gelöst, hierauf 0,2 g KJ zugegeben, geschüttelt, bis das Phosphat sich gelöst hat, dann wird mit 5 ccm 4-n. H₂SO₄ angesäuert u. 2 ccm Jodzinkstärkelsg. zugefügt. Es können noch 0,1 bis 0,2 mg N₂O₅ neben 500 mg Ferrisalzen im l auf diese Weise nachgewiesen werden. (Chem.-Ztg. 37. 501. 24/4.)
JUNG.

L. Moeser und G. Frank, *Eine Methode der Phosphorsäurebestimmung*. Zur *Phosphorsäurebestimmung* in Mineralien werden 0,3–0,5 g Substanz mit 4–6 ccm konz. H₂SO₄ zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten bringt man 30–40 ccm 95%ig. A. u. 2 ccm 10%ig. alkoh. KOH hinzu, schüttelt um u. filtriert nach vollständigem Erkalten. Das Filtrat wird mit W. verd. und mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht. Durch Zusatz von Magnesiamixtur zu der sd. Fl. wird die Phosphorsäure als *Magnesiumammoniumphosphat* gefällt und als Magnesiumpyrophosphat bestimmt. Nach diesem Verf. wird eine quantitative Trennung der Phosphorsäure von den Basen in fast allen Fällen erreicht. Nur bei größerem Mangan-gehalt ist die Trennung unvollständig. In diesem Falle kann die Phosphorsäure als *Manganammoniumphosphat* abgeschieden u. als Manganopyrophosphat bestimmt werden. (Ztschr. f. anal. Ch. 52. 346–49. 12/4. Univ.-Lab. Gießen.)
JUNG.

M. J. Stritar, *Zur Bestimmung des Mangans im Boden*. Die von REDDROF u. RAMAGE (Journ. Chem. Soc. London 67. 268; C. 95. I. 1042) veränderte Methode von SCHNEIDER haben die Vff. zur Best. von *Mangan* in *Bodenextrakten* angewendet. Vergleichende gewichtsanalytische u. maßanalytische Manganbestimmungen zeigen, daß die Wägung als Sulfat der als Manganoxyduloxyd unbedingt vorzuziehen ist. Während Chlorion bei der Titration nach REDDROF und RAMAGE bei Ggw. von Eisen den durch die katalytische Wrkg. des Ferriions auf H₂O₂ hervorgerufenen positiven Fehler merklich vergrößert, verursacht es bei der Titration nach RAMAGE (Chem. News 84. 209; C. 1901. II. 1216) einen bedeutenden negativen Fehler. Bei Abwesenheit von Fe ist die Ggw. kleiner Mengen Chlor belanglos. Die Entfernung des Chlors geschieht durch Fällung der Lsg. mit AgNO₃. Andere im normalen Bodenextrakt vorhandene Stoffe üben keinerlei schädliche Wrkg. auf die Manganbest. aus. Die Best. wird folgendermaßen ausgeführt: 50 ccm

des salzsauren Auszuges werden im KJELDAHLSchen Kolben mit rauchender HNO_3 eingekocht u. weiter in einer Schale eingedickt. Der Rückstand wird dreimal mit 10–20 ccm HNO_3 eingedampft, mit verd. HNO_3 und W. in einen Meßkolben gebracht und erwärmt. Nach dem Abkühlen wird Rhodanlag. bis zur deutlichen Rötung, dann Silberlsg. bis zum Verschwinden, dann wieder Rhodan bis zum Wiederauftreten der Rötung zugesetzt und der Nd. abfiltriert. 25 ccm des klaren Filtrates werden mit 17 ccm konz. HNO_3 vermischt, auf 17–18° abgekühlt, 15 Min. durchgeschüttelt, mit 1–1,2 g Wismutsuperoxyd versetzt und nach dem Absitzen filtriert. Die gebildete Übermangansäure wird mit H_2O_2 -Lsg. bis zur Entfärbung übertitriert u. mit Permanganat zurücktitriert. Bei manganarmen Böden kann man das Filtrat konzentrieren und nach Zusatz von konz. HNO_3 mit Wismutsuperoxyd oxydieren. Bei Unters. kalkarmer Böden kann man das Eindampfen mit HNO_3 durch Abrauchen mit 50%ig. H_2SO_4 ersetzen. (Ztschr. f. anal. Ch. 52. 337–45. 12/4. Chem. Lab. K. K. Hochschule f. Bodenkultur Wien.) JUNG.

Chemikerkommission des Vereins deutscher Eisenhüttenleute, Über die maßanalytische Manganbestimmung nach Volhard-Wolff. Bei blinden Bestst. bewirkt ein geringer wie auch ein großer Überschuß von Zinkoxyd den gleichen Permanganatverbrauch. Salpetersäurelsgg. geben den höchsten *Permanganatverbrauch*, salzsaure einen etwas geringeren, schwefelsaure den geringsten Verbrauch. Bei Ggw. von Sulfaten ergibt sich ein niedrigerer Verbrauch als bei Ggw. von Chloriden und Nitraten. Ein geringer Zinkoxydüberschuß bewirkt in schwefelsaurer Lsg. einen höheren Verbrauch als ein großer Überschuß. Bei Nitraten und Chloriden bleibt der Zinkoxydüberschuß ohne wesentlichen Einfluß. Der Verdünnungsgrad der zu titrierenden Lösung ist ohne wesentlichen Einfluß. Bei kochenden oder nahezu kochenden Lsgg. wird der höchste Permanganatverbrauch erzielt. Wird Permanganat in mehrmaligen Absätzen hinzugefügt, oder wird die Lsg. während des Zufließens beständig geschüttelt, so erfolgt ein zu geringer Verbrauch. Das Abfiltrieren des Eisennnd. ist bei genauen Bestst. immer erforderlich. Höhere Gehalte an Kobalt geben selbst nach dem Abfiltrieren des Fe-Nd. zu hohe Werte. Andere Metalle üben bei den in Betracht kommenden Mengen keinen Einfluß aus. Es ist erforderlich, die Permanganatlsg. mit einer Substanz von genau ermitteltem Mangan Gehalt einzustellen und die Titerstellung genau so auszuführen, wie die Titration der zu untersuchenden Metallösungen. Kaliumpermanganat kann als Ursubstanz für die Mangan titration nach VOLHARD-WOLFF nur empfohlen werden. (Stahl u. Eisen 33. 633–42. 17/4.) JUNG.

Cesare Finzi und Ernesto Rapuzzi, Über eine industrielle Schnellmethode zur Bestimmung von Bleihyperoxyd in Mennige. Der für die *Hydrazinmethode* benutzte App. besteht aus einem Kolben mit doppelt durchbohrtem Stopfen. Durch eine Bohrung geht ein Hahntrichterrohr, durch die andere ein kleinkalibriges Entwicklungsrohr, welches mittels Gummischlauch mit einem SCHIFFSchen Azotometer verbunden ist. Der Gummischlauch ist mit Quetschhahn versehen. In den Kolben bringt man 1 g Mennige, fügt 30–40 ccm W. hinzu, vertreibt die Luft aus dem App. durch Kochen und fügt 20 ccm einer essigsaurer Lsg. von Hydrazinacetat hinzu. Man erhält eine sehr regelmäßige Stickstoffentw. Aus dem Stickstoffvolumen läßt sich der Gehalt der Mennige an Bleihyperoxyd berechnen. Die zum Vergleich herangezogene Methode von TOPF ergab stets niedrigere Werte als die Hydrazinmethode. Über die Ursachen dieser Differenz stellen die Vff. weitere Unterss. in Aussicht. Die essigsaurer Lsg. von Hydrazinacetat wird bereitet, indem fein gepulvertes Hydrazinsulfat mit konz. Bariumacetatlsg. versetzt wird, und zwar mit einer ausreichenden Menge, um alle H_2SO_4 auszufällen. Die filtrierte Fl. wird bis

zu einem Gehalt von 12% Hydrazinacetat verdünnt u. mit 10% reiner Essigsäure angesäuert. (Ztschr. f. anal. Ch. 52. 358—67. 12/4. Istituto die Chimica Farmaceutica della R. Università Parma.)

JUNG.

H. J. F. de Vries, *Bestimmung von Natriumcarbonat und Kupfer in einem Gemenge von Soda und Kupfersulfat durch Titration mit $\frac{1}{10}$ -n. Kalilauge*. Bestimmt man in Soda den Gehalt an Natriumcarbonat, indem man titrierte S. im Überschuß zusetzt, die CO_2 auskocht, mit $\frac{1}{10}$ -n. Lauge und Phenolphthalein zurücktitriert u. auf Natriumcarbonat umrechnet, so findet man, falls die Soda Natriumhydrocarbonat enthält, das Resultat zu niedrig. Bestimmt in derselben Probe den Gehalt an CO_2 und rechnet den CO_2 -Gehalt auf Na_2CO_3 um, so findet man ein zu hohes Resultat. Aus der Differenz läßt sich der wahre Gehalt an Natriumcarbonat und Natriumhydrocarbonat berechnen. Hat man ein Gemenge von Natriumcarbonat, Natriumhydrocarbonat und Kupfersulfat, so braucht man nur den scheinbaren Na_2CO_3 -Gehalt nach der Kupferdioxymethode zu bestimmen, dann läßt sich rechnerisch der wahre Gehalt an Natriumcarbonat und Natriumhydrocarbonat finden. Anwendung von Phenolphthalein ist dabei aber nicht möglich. Es wird kein Indicator zugesetzt, sondern mit Lauge so weit zurücktitriert, bis durch ein oder zwei Tropfen eine auch bei kräftigem Umschütteln bleibende Trübung von basischem Kupfersulfat entsteht. Bei der Best. von Cu in Kupfersulfat durch Titration mit $\frac{1}{10}$ -n. KOH und Phenolphthalein als Indicator muß der Faktor experimentell bestimmt werden. Er wird beeinflusst durch die Konzentration, Schnelligkeit der Titration und Schärfe der Übergangsfarbe. Die Best. des Faktors wurde mit reinem Kupfersulfat für verschiedene Titrationsgeschwindigkeiten durchgeführt. Die Best. von Natriumcarbonat u. Kupfer erfolgt nun in einem Gemenge von technischen Salzen, indem 2 g des Pulvers in einem Maßkölbchen mit so viel titrierter H_2SO_4 versetzt werden, daß möglichst wenig S. im Überschuß anwesend ist. Man löst unter Erhitzen auf, kocht die CO_2 fort, kühlt ab, füllt auf und filtriert. In 25 cem des klaren Filtrats werden die Soda und das Kupfer titriert. Um zu erfahren, ob die Proben auch Natriumhydrocarbonat enthalten, wird auch der CO_2 -Gehalt bestimmt und auf Na_2CO_3 umgerechnet. (Ztschr. f. anal. Ch. 52. 350—57. 12/4. Landwirtschaftliche Versuchsstation Groningen.)

JUNG.

I. von Hérics-Tóth und A. von Osztróvszky, *Bestimmung des Zucker- und Stärkewertes durch Gärung*. Im Brennereibetriebe wurde der Stärkegehalt verschiedener Rohmaterialien mit chemischer Analyse, bei der die in Lsg. gegangenen Pentosane nach WEISER-ZAITSCHESKs Methode und Faktor bestimmt und von dem rohen Stärkewert in Abzug gebracht wurde, u. mit Gärverss. bestimmt. Die nach beiden Verf. gefundenen Werte stimmen auf 0—2% überein. Bei der Gärmethode gibt der DELBRÜCK-MUNSCHÉ-Faktor genau den Stärkegehalt der Kartoffeln. Für andere Materialien schlagen Vf. folgende Faktoren vor:

Mais	50,380 g CO_2 =	52,480 g A. =	100 g Stärke
Roggen	50,249 „ „ =	52,344 „ „ =	100 „ „
Gerste	50,442 „ „ =	52,445 „ „ =	100 „ „
Hafer	50,029 „ „ =	52,110 „ „ =	100 „ „

welche mit dem nach WEISER-ZAITSCHESKs Methode bestimmten reinen Stärkewert in Einklang gebracht sind. (Ztschr. f. Spiritusindustrie 36. 195. 10/4.; Különlenyomat a Kisérletügyi Közlemények 15. 18 SS. Sep. von Vf. Gödöllő. Brennerei-Vers.-Stat.)

KEMPE.

E. J. Sarin, *Polarimetrische Rohrzuckerbestimmung in Honig nach der Methode von Lehmann-Stadlinger*. Die Methode von LEHMANN und STADLINGER (Ztschr.

f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 13. 414; C. 1907. I. 1555) wurde vom Vf. auf ihre Brauchbarkeit geprüft. Eine Tabelle zeigt, daß die Differenz zwischen den Resultaten der *polarimetrischen Methode* nach LEHMANN und STADLINGER und der *gewichtsanalytischen* von MEISSL im Durchschnitt 0,28%, beträgt, und 0,82% nicht übersteigt. Nach der polarimetrischen Methode werden fast durchweg höhere Resultate erhalten, als nach der gewichtsanalytischen. Wegen der Einfachheit ihrer Ausführung verdient die polarimetrische Methode in der Praxis volle Anerkennung. (Ztschr. f. anal. Ch. 52. 367—71. 12/4. Landwirtschaftl.-bakteriolog. Lab. d. Ackerbauministeriums St. Petersburg.)

JUNG.

Georg Buchner, *Zur Honiguntersuchung*. Zu seiner Notiz über das V. von Calciumoxalat in Honig (S. 1937) bemerkt Vf., daß WITTE bereits früher (Ztschr. f. öffentl. Ch. 18. 362; C. 1912. II. 1991) darauf und auf den etwaigen Einfluß der Oxalsäure auf die FIEHESCHE Rk. hingewiesen hat. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 19. 159. 30/4. [25/4.])

RÜHLE.

Moufang, *Über Ammoniakstickstoff in Gersten*. Die Best. des Eiweißes einer Gerste aus dem Gesamt-N kann unter Umständen zu falschen Zahlen für den wirklichen Eiweißgehalt einer Gerste führen, da ein beträchtlicher Teil des N aus Ammoniak-N bestehen kann. Es empfiehlt sich daher unter Berücksichtigung des Ammoniak-N, den Begriff des Eiweißes in Gerste und Malz exakter zu fassen. Zur Best. des Ammoniak-N erweist sich die Destillation mit MgO oder MgCO₃ als zuverlässig. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 36. 133—34. 15/3 Kirn a. N. Brauerei ANDRES.)

KEMPE.

R. Seibriger, *Zur Frage des Lösungsmittels bei der Bestimmung der Hopfenbitterstoffe und deren Ermittlung durch Kaltextraktion*. Die gemeinsam mit O. Neumann ausgeführten Verss. zeigten, daß die Extraktion der Hopfenbitterstoffe mit kaltem PAe. durch 3—4 stündiges Schütteln erreicht werden kann. Hierzu eignet sich ein Schüttelapp., der dem WAGNERSCHEN App. zur Best. der Phosphorsäure in Düngemitteln nachgebildet ist. Der PAe. läßt sich durch CCl₄ ersetzen. Die Extraktion ist dann schon nach 2 stündigem Schütteln in der Kälte vollständig. (Webschr. f. Brauerei 30. 177—79. 22/3. 196—98. 29/3. Berlin. Rohstoff- u. Stickstoffabteilung der Vers.- und Lehranstalt für Brauerei.)

KEMPE.

Giulio Buzio, *Über einige quantitative Bestimmungen des Cantharidins im Cantharidenpulver und in der Cantharidentinktur*. Vf. prüfte in vergleichenden Bestst. die Methoden von A. KNEIP, N. NEY, J. REIMERS (vgl. Arch. der Pharm. 249. 259; C. 1911. II. 99), GREENISH u. WILSON (Pharm. Journ. and Transactions [4] 40. 257) und R. GAZE (Apoth.-Ztg. 26. 332; C. 1911. I. 1657). Die Methode von KNEIPP wurde als das beste Verf., sowohl für die Best. in Tinkturen als in Pulvern erkannt. Nach NEY und nach REIMERS erhält man etwas höhere Werte, das so isolierte Cantharidin ist aber unrein. (Arch. d. Farmacol. sperim. 15. 163 bis 172. 15/2. Paris. Inst. f. pharmakol. Chemie u. Toxikol. d. Univ.) GUGGENHEIM.

E. Kohn-Abrest, Rochas und Rivera-Maltes, *Einwirkung des aktivierten Aluminiums auf die alkaloidhaltigen Extrakte. Seine Anwendung in der Toxikologie*. Die vorliegende Arbeit ist identisch mit der auf S. 569 referierten von E. KOHN-ABREST. (Ann. des Falsifications 6. 131—38. März.)

DÜSTERBEHN.

A. Scheller, *Über Paraffinbestimmungen in Erdölen*. Bei der Herst. von Paraffin durch Dest. der Erdölrückstände geht ein bedeutender Teil des Paraffins verloren, und zwar sind die Verluste bei den verschiedenen Rückständen ver-

schieden. Vergleichende Verss. über die Paraffinbest. nach HOLDE u. die direkte Best. im Rohöl haben gezeigt, daß die Methode von HOLDE zu geringe Werte ergibt, und daß die Neigung zur Zers. bei den verschiedenen Rohölen verschieden ist. (Petroleum 8. 905—6. 16/4. Zentrallab. der „Steaua Romana“. Campina.)
JUNG.

Emil Schwabe, *Die neuen Grundsätze für amtliche Tintenprüfung*. Die in diesen Grundsätzen angegebenen Verff. zur Ermittlung des Gehaltes der Tinten an Gerb- u. Gallussäure werden kritisiert u. als durchaus mangelhaft für den Zweck, dem sie dienen sollen, bezeichnet (vgl. nachfolgendes Ref.). (Chem.-Ztg. 37. 492. 22/4. [März.] Berlin-Charlottenburg.)
RÜHLE.

F. W. Hinrichsen, *Die neuen Grundsätze für amtliche Tintenprüfung* (S. 1370). Die Einwände SCHWABES (vgl. vorst. Ref.) sind theoretisch berechtigt, praktisch aber bedeutungslos, da die hierdurch bedingten Fehler in die Fehlergrenzen fallen, die in den neuen Grundsätzen ohnehin berücksichtigt sind. (Chem.-Ztg. 37. 492 bis 493. 22/4. [31/3.] Berlin-Lichterfelde.)
RÜHLE.

Technische Chemie.

P. Rohland, *Das Kolloidtonreinigungsverfahren für die Abwässer der Brauereien*. Vf. erörtert die Eigenschaft mancher Tone, kolloide Stoffe zu absorbieren, und empfiehlt sein Kolloidtonreinigungsverfahren für die Reinigung, Klärung und Entfärbung der Brauereiabwässer. (Wechschr. f. Brauerei 30. 152—53. 8/3. Stuttgart.)
KEMPE.

Georg Parchow, *Über die Ursachen der Blaufärbung von Chilesalpeter*. Die von HUNDESHAGEN (S. 1370) angegebene Erklärung für die Blaufärbung von Chilesalpeter kann Vf. nach seinen an Ort und Stelle erworbenen Erfahrungen als zutreffend bezeichnen. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 19. 145—47. 30/4. [15/3.] Berlin.)
RÜHLE.

Clément Berger, *Der Borax in der Metallurgie und Gerberei*. Zusammenfassende Besprechung der Verwendung des Borax bei der Gewinnung der Edelmetalle, insbesondere des Goldes, und in der Gerberei bei der Aufbereitung der Häute, als Konservierungsmittel und hauptsächlich als Neutralisationsmittel in der Chromgerberei. (Revue générale de Chimie pure et appl. 16. 133—36. 27/4.)
RÜHLE.

Reinh. Seidel, *Zur Verwendung von Zinkoxyd*. Zinkoxyd erhöht die Weiße des Porzellans, wenn es der Masse oder der Glasur bei der Porzellanfabrikation zugesetzt wird. (Sprechsaal 46. 271—72. 1/5.)
JUNG.

O. Serpek, *Aluminiumnitrid und das Stickstoffproblem*. Vortrag über die Darst. von Aluminiumnitrid durch Erhitzen von Aluminiumcarbid u. Tonerde mit Kohle bei Ggw. von Stickstoff im Laboratorium und in der Technik und über die Bedeutung des Verfs. für die Aluminiumfabrikation und die Lösung des Stickstoffproblems. (Österr. Chem.-Ztg. [2] 16. 104—9. 15/4. [4/2.*])
JUNG.

Moufang, *Zur Frage des Einflusses verschiedener Wässer auf den Säuregrad der Würzen*. Es zeigte sich, daß bei gleicher Alkalinität des Brauwassers Würzen mit verschiedenem Gesamtsäuregehalt erzielt werden können, je nach dem Maischverfahren, das gewählt wird. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 36. 121—22. 8/3. Kirn a. N. Brauerei ANDRES.)
KEMPE.

Dietrich Wiegmann, *Hopfenkochen und Hopfensparen*. Nach diesen Verss. ist beim Hopfenkochen zwischen guter und rationeller Ausnutzung des Hopfens zu unterscheiden. Der Hopfen ist gut ausgenutzt, wenn die Hopfentreber nur noch geringe Mengen von Bitterstoffen enthalten. Rationell ist der Hopfen erst ausgenutzt, wenn die sog. Kochverluste möglichst vermieden sind, wie es bei den neueren Auslageverfahren der Fall ist. Vf. gibt ein Verf. an, nach dem jede Brauerei ohne bedeutende Hilfsmittel oder App. diese Kochverluste auf dasselbe Maß reduzieren, also Ersparnisse von 10—25% an Hopfen machen kann. (Allg. Brauer- und Hopfen-Ztg. 53. 799—801. 29/3. 863—65. 5/4. Nürnberg. Brautechn. Lab. der allg. Brauer- und Hopfen-Ztg.) KEMPE.

G. Tagliani und W. Krostewitz, *Über Indigofärbungen auf Baumwolle*. Es wird erörtert, welchen Einfluß die mechanische und chemische Vor- und Endbehandlung der Baumwollfaser auf Farbton, -tiefe und Reinheit der Indigofärbungen ausüben. (Färber-Ztg. 24. 143—46. 1/4. [Februar.] Mailand. Soc. Ital. ERNESTO DE-ANGELI.) HÖHN.

H. Pomeranz, *Die gerbsauren Salze der Alkalien und alkalischen Erden als Fixiermittel für basische Farbstoffe*. Die gerbsauren Salze der Alkalien (K, Na, NH₄) und alkal. Erden (Ca, Ba, Mg) fixieren in gel. Zustande basische Farbstoffe ähnlich der freien Gerbsäure und lassen sich deshalb zur Darst. neutraler Tannin-farben verwerten. — Verd. wss. oder essigsaurer Lsgg. von Tannin liefern mit kaustischen Alkalien flockige Ndd. von Alkalitannat, das sich an der Luft nach einiger Zeit bräunt; dagegen bleibt eine stark konz. Tanninlg. bei Zusatz von Alkali anfangs klar, verwandelt sich aber nach längerem Stehen in eine schmierige Masse. In Ggw. von viel Glycerin, Essig-, Wein- oder Citronensäure bleibt die neutralisierte Tanninlg. klar. Gerbsaures Ca, Ba und Mg sind ebenfalls ll. in Glycerin, nur bietet die Auflösung von Ca(OH)₂ und MgO in konz. Tanninlg. einige Schwierigkeiten, während sich Ba(OH)₂ in h. wss. Lsg. ohne weiteres mit der glycerinhaltenen Tanninlg. mischen läßt. Bariumtannat ist schon in verhältnismäßig verd. Glycerin l. und eignet sich besonders als Fixiermittel für hydrosulfithaltige Ätzfarben. (Ztschr. f. Farbenindustrie 12. 101—2. 1/4.) HÖHN.

Ed. Graefe, *Der Asphaltsee auf der Insel Trinidad und Verwertung des Trinidadasphaltes*. (Vgl. Chem. Ind. 35. 175; C. 1912. I. 1406.) Beschreibung des Asphaltsees von Trinidad und Gewinnung, Verarbeitung und Verwertung des Asphalts. (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 233—39. 25/4. [5/3.]) JUNG.

Ed. Graefe, *Die Verwendung des Trinidadasphalts zum Straßenbau*. Über die Verarbeitung des Trinidadasphalts zu Stampf- und Walzasphalt. (Chem. Ind. 36. 269—74. 1/5. Dresden.) JUNG.

E. Grandmougin, *Zur Geschichte des synthetischen Kautschuks*. Der Vf. teilt seine Ansichten über verschiedene Prioritätsansprüche mit. (Chem.-Ztg. 37. 502. 24/4.) JUNG.

Rudolf Bude, *Einfluß heißer Natronlauge auf die Festigkeit der Baumwollware*. Die Festigkeit von Baumwollwaren nimmt schon bei der Behandlung mit h. NaOH der Konzentrationen 8°, 12° und 24° Bé., die noch nicht mercerisierend wirkt, erheblich zu. (Färber-Ztg. 24. 150—60. 15/4.) HÖHN.

M. Kleinstück, *Über Holzfärbung an lebenden Bäumen*. Um den natürlichen Saftauftrieb für Imprägnierungszwecke nutzbar zu machen, wird der Baumstamm

seiner ganzen Breite nach durchbohrt. Das eine Ende wird mittels Kork verschlossen, das andere mit Zuleitungsrohr versehen, das mit einem Flüssigkeitsbehälter in Verbindung steht. Läßt man die Fl. langsam einfließen und lüftet den Kork, so füllt sich der Bohrkana! mit Fl. vollkommen an. Zu den Verss. wurden Stoffe, die ihrer Natur nach Farbstoffe sind, Stoffe, die mit dem Lignin typische Farbrkk. geben, und Stoffe, die durch eine nachfolgende Behandlung am geschnittenen Holz diesem einen bestimmten Farbton geben, verwendet. Malachitgrün und Methylenblau erzeugten auf Birke gleichmäßige Färbungen, während Eosin das Holz nur rot geädert erscheinen läßt. Stoffe, die mit dem Lignin des Holzes Färbungen ergeben, werden sehr leicht u. ungemein rasch vom Baum aufgenommen. Verss., durch einen künstlichen Druck von außen die Anfärbung des Baumstammes zu beschleunigen, führten zu dem Ergebnis, daß der Farbstoff zwar bis in die Zweige gestiegen war, der Stamm aber sehr ungleichmäßig angefärbt war. (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 239—40. 25/4. [2/4.] Hellerau.) JUNG.

Patente.

Kl. 8m. Nr. 260058 vom 18/10. 1912. [13/5. 1913].

Maria Maxim, Bonn a. Rh., *Verfahren zur Herstellung farbstarker, licht- und waschechter Küpfenfärbungen auf der tierischen Faser, vornehmlich auf Seide*, dadurch gekennzeichnet, daß man die Faser vor der Küpfenbehandlung mit ammoniakal. Kupfersalzlsgg. präpariert.

Kl. 8m. Nr. 260507 vom 28/3. 1911. [15/5. 1913].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Erzeugung von violetten bis blauen Färbungen auf der Faser*, darin bestehend, daß man die Baumwolle, welche mit Farbstoffen aus einem Molekül 2,2'-Dinaphthylamin-5,5'-dioxy-7,7'-disulfosäure und einem oder zwei gleichen oder verschiedenen Molekülen von diazotierten Aminoazoverbb., die keine Amino- oder Hydroxylgruppen enthalten, vorbehandelt ist, mit diazotierten Nitranilinen nachbehandelt.

Kl. 8n. Nr. 260278 vom 22/10. 1911. [14/5. 1913].

Robert Rafn, Nürnberg, *Verfahren zur Erzeugung haltbarer Metallüberzüge auf biegsamen Stoffen, wie Gespinnstfasern, Geweben oder Federn*, dadurch gekennzeichnet, daß die Stoffe im Vakuum durch ein zwischen Metallelektroden erzeugtes Stromlinienfeld von solcher Intensität hindurchgeführt werden, daß das Metall einer oder beider Elektroden zerstäubt wird.

Kl. 12g. Nr. 260009 vom 19/12. 1911. [13/5. 1913].

E. Erdmann, Halle a. S., und **Fred Bedford**, Sleaford, Engl., *Verfahren zur Gewinnung sehr voluminöser und leichter, insbesondere für katalytische Reaktionen zwischen Flüssigkeiten und Gasen geeigneter Metalloxyde*. Es wurde gefunden, daß sich Metalloxyde, z. B. Nickeloxyd, dadurch in äußerst fein verteilter, voluminöser Form gewinnen lassen, daß man eine konz. wss. Lag. des salpetersauren Salzes, dessen Oxyd man gewinnen will, mit einer wasserlöslichen, kohlenstoffreichen, organischen Verb. mischt u. diese Mischung bis zum Verbrennen der kohlenstoffhaltigen Verb. und der Zers. des Nitrats erhitzt, indem man sie in ein erhitztes Gefäß eintropfen läßt. Durch die hierbei stattfindende starke Gasentw. wird das Metalloxyd voluminös aufgetrieben und fein zerstäubt. Für dieses Verf. eignen

sich besonders solche organische Verbb., welche, wie die Zuckerarten u. sonstigen Kohlenhydrate, für sich allein erhitzt, eine voluminöse, sich stark aufblähende Kohle geben.

Kl. 12h. Nr. 259 815 vom 17/4. 1908. [14/5. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 206948; C. 1909. I. 1125.)

Elektrochemische Werke, G. m. b. H., Berlin, Elektrischer Ofen zur elektrochemischen Gasbehandlung mit Hilfe wandernder Flammenbögen, insbesondere bei Benutzung geringerer Spannungen und größerer Stromstärken, gekennzeichnet durch kegelförmig ausgebreitete Flammenbögen, die zwischen einem Ring u. einem nicht in der Ebene des Ringes liegenden Stab erzeugt und durch die den Ofen durchströmende Luft zur Wanderung veranlaßt werden.

Kl. 12i. Nr. 259 647 vom 21/12. 1911. [13/5. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 246554; früheres Zus.-Pat. 250377; C. 1912. II. 1168.)

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zur Darstellung von Stickstoffverbindungen des Wolframs. Das Verf. der Patt. 246544 und 250377 zur Darst. von Stickstoffverbb. des Molybdäns ist auch für die Darst. analoger Stickstoffverbb. des Wolframs aus Sauerstoffverbb. des Wolframs mit Vorteil zu verwenden, wenn man dafür sorgt, daß wenigstens der Stickstoff unter erhöhtem Druck zur Einw. gelangt, wobei es ferner besonders vorteilhaft ist, wenn dauernd oder wenigstens gegen Schluß der Operation ein Stickstoff-Wasserstoffgemisch vorhanden ist, u. daß aus diesem durch katalytische Einw. des Wolframs oder der Wolframverbb. etwas Ammoniak entsteht. Hierdurch wird die B. der Wolframstickstoffverbb. wesentlich erleichtert und vervollständigt. Zweckmäßig wählt man die Reaktionsbedingungen, wie Druck, Temp., Strömungsgeschwindigkeit der Gase, Fernhaltung von Kontaktgiften, event. unter Beifügung von Aktivatoren, derart, daß die Ammoniakkonzentration nicht zu gering ist. Die Wolframstickstoffverbb. lassen sich im allgemeinen wie diejenigen des Molybdäns verwenden.

Kl. 12i. Nr. 259 648 vom 31/1. 1912. [15/5. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 246554; frühere Zusatzpatente 250377 u. 259647; s. vorst. Ref.)

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zur Darstellung von Stickstoffverbindungen des Molybdäns aus dessen Sauerstoffverbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Einw. der reduzierenden Gase auf die Molybdänsauerstoffverbb. bei Temp., die 1000° nicht oder nicht wesentlich überschreiten, vor sich gehen läßt und den Stickstoff bei gewöhnlichem Druck über die reduzierten Massen leitet.

Kl. 12i. Nr. 259 649 vom 31/1. 1912. [8/5. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 246554; frühere Zus.-Patt.: 250377, 259647, 259648; s. vorst. Ref.)

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zur Darstellung von Stickstoffverbindungen des Molybdäns aus dessen Sauerstoffverbindungen. Es wurde gefunden, daß die B. von Molybdänstickstoffverbb. aus Sauerstoffverbb. des Molybdäns mittels Stickstoffs und reduzierendem Gas gemäß den Patenten 246554, 250377 und 259648 wesentlich erleichtert und beschleunigt werden kann, wenn man Katalysatoren zu der Molybdänsauerstoffverbb., bezw. zu dem hieraus entstandenen Molybdän zufügt. Als geeignete Katalysatoren sind beispielsweise Metalle, wie Eisen, Kobalt, Nickel oder deren Verbb. genannt.

Kl. 12k. Nr. 259 995 vom 16/5. 1911. [9/5. 1913].

Emil Naumann, Benrath b. Düsseldorf, Verfahren zur Darstellung von Ammoniumnitrat aus Ammoniumsulfat und Natriumnitrat, durch Umsetzung beider Salze

in h. wss. Lsg., dadurch gekennzeichnet, daß man das bei der fraktionierten Kristallisation und aus den Mutterlaugen durch tieferes Abkühlen erhaltene Salzgemenge vom Ammoniumnitrat und Ammonium-Natriumsulfat mit an Ammoniumnitrat verhältnismäßig armen Betriebslagg. (Mutterlaugen) h. verrührt und dabei die Temp. der Beschickung zu Ende der Behandlungen so bemißt, daß eine mit Ammoniumnitrat abgesättigte Lsg. von 25—55° zustande kommt, die man nach Abtrennung von dem gleichzeitig zurückbleibenden, aus *Ammoniumsulfat* und *Ammoniumnitrat* bestehenden Doppelsalz ohne weiteres oder nach vorübergehendem Wasserzusatz bis auf gewöhnliche Temp. abkühlt.

Kl. 12k. Nr. 260 010 vom 24/12. 1911. [13/5. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 246377; C. 1912. I. 1646.)

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zur Darstellung von Ammoniak durch katalytische Vereinigung von Stickstoff und Wasserstoff. Man kann das Verf. des Hauptpatentes dahin abändern, daß man Stickstoff und Wasserstoff nicht gleichzeitig über das Molybdän, bezw. die Molybdänstickstoffverb., sondern abwechselnd überleitet. Hierbei reagiert einerseits der Stickstoff mit dem metallischen Molybdän unter B. der Stickstoffverb., andererseits der übergeleitete Wasserstoff mit dem Molybdänitrid unter *Ammoniak*bildung, und zwar erfolgen beide Rkk. andauernd und genügend rasch, um ein technisches Arbeiten zu ermöglichen. Man benutzt zweckmäßig, insbesondere bei der Behandlung mit Stickstoff, erhöhten Druck. Die Arbeitstemp. wird im allgemeinen unter 600° gehalten. Das Molybdän, das erstmals vorteilhaft bei niedrigen Temp. hergestellt wird, kann auch im Gemisch mit anderen Stoffen verwendet werden.

Kl. 12o. Nr. 260 011 vom 31/3. 1912. [14/5. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 251935; C. 1912. II. 1504.)

Georg Lewit, Ingweiler i. Els., Verfahren zur Darstellung von Schwefel und Alkali enthaltenden Formaldehydverbindungen. Das Verf. besteht darin, daß man *Alkalisulfid* unmittelbar auf *Formaldehyd-Alkalibisulfid* einwirken läßt.

Kl. 12o. Nr. 260 061 vom 1/11. 1911. [13/5. 1913].

Hubert Kappen, Jena, Verfahren zur Herstellung von Thioharnstoff aus Cyanamid, dadurch gekennzeichnet, daß verd. wss. Lsgg. von *Cyanamid* bei erhöhter Temp. mit Schwefelwasserstoff behandelt werden. Die Rk. wird zur Beschleunigung zweckmäßig in Ggw. fester Stoffe mit oder ohne Zusatz von sauer oder alkalisch wirkenden Mitteln vorgenommen.

Kl. 22b. Nr. 260 020 vom 20/4. 1912. [8/5. 1913].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zur Darstellung grüner Küpenfarbstoffe der Anthracenreihe, darin bestehend, daß man die durch Oxydation von Dibenzanthron erhältlichen und eventuell reduzierten Produkte (Patentschrift 259370) in Ggw. von Lösungs- bezw. Suspensionsmitteln und eines geeigneten Kondensationsmittels, erhitzt. Der Farbstoff löst sich in H_2SO_4 blaurot, unl. in verd. SS. und Alkalien, fast unl. in allen organischen Fl.; er färbt die Textilfaser in chlorecten grünen Tönen an.

Kl. 22r. Nr. 259 953 vom 24/3. 1911. [13/5. 1913].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a/Rh. und Elberfeld, Verfahren zur Herstellung lichtbeständiger Lithopone. Es wurde gefunden, daß eine Behandlung mit elektrischem Strom der z. B. in W. aufgeschwemmten, fein gemahlten, fertigen *Lithopone* ihnen die Lichtempfindlichkeit benimmt. Die

Lithopone werden z. B. im Anodenraum einer elektrolytischen Zelle durch Rühren in Suspension erhalten; es ist jedoch nicht notwendig, Anoden- u. Kathodenraum durch ein Diaphragma zu trennen. Wenn die Lithopone nicht schon so viel Salze enthalten, um die Fl. genügend leitfähig zu machen, setzt man eine geringe Menge eines geeigneten Elektrolyten (z. B. Alkalisulfat oder -chlorid) zu, welcher nachher natürlich ausgewaschen wird.

Kl. 22h. Nr. 260192 vom 22/11. 1911. [13/5. 1913].

Erik Wilhelm Enequist, Brooklyn, New York, *Verfahren zur Herstellung eines Farbensträgers*, darin bestehend, daß man das letzte bei etwa 400° erhaltene Dest.-Prod. des Rohpetroleums in geschmolzenem Zustande mit leichten KW-stoffen oder Petroleum oder einem anderen Lösungsmittel mit einem Kp. von 66—150° behandelt, die erhaltene Fl. abkühlen und absetzen läßt und von dem einen grünen Farbkörper bildenden Nd. abzieht.

Kl. 29b. Nr. 260245 vom 26/6. 1912. [14/5. 1913].

G. Gottfried Diesser, Zürich, Schweiz, *Verfahren zum Lösen von Pflanzeneiweiß in Ameisensäure*, dadurch gekennzeichnet, daß man *Kleber* zunächst in alkal. Fl. auflöst, durch SS. fällt u. dann den Nd. in Ameisensäure löst.

Kl. 30a. Nr. 260069 vom 29/8. 1912. [14/5. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 238600.)

Chem.-Techn. Laboratorium G. Robisch, München, *Schattenbildender Körper für Röntgenuntersuchung*. An Stelle der gemäß dem Hauptpatent verwendeten Silicate der Schwermetalle sind auch die Silicate der alkal. Erden, insbesondere *Strontiumsilicat*, als schattenbildende Körper geeignet.

Bibliographie.

- Barnell, E. de B.**, Preparation of Organic Compounds. London 1912. 8. 326 pg. with figures. cloth. Mark 8,50.
- Berzelius, J.**, Lettres, publiées au nom de l'Académie Roy. des Sciences de Suède par **H. G. Söderblom**. I: Correspondence entre Berzelius et C. L. Berthollet (1810—22). Upsala 1912. 8. 105 pg. av. 1 portrait. Mark 2,20.
- Börnstein, R.**, und **Roth, W. A.**, **LANDOLT-BÖRNSTEIN'S** physikalisch-chemische Tabellen. 4., umgearbeitete und vermehrte Auflage. Berlin 1912. 4. XVI u. 1313 SS. mit 1 Bildnis u. zahlreichen Diagrammen. Leinenband. Mark 56.
- Cahen, E.**, and **Wootton, W. O.**, Mineralogy of the rarer Minerals. Handbook for Prospectors. London 1912. XII. 240 pg. with figures. leather. Mark 6,20.
- Chauvenet, R.**, Chemical Arithmetic and Calculation of Furnace Charges. London 1912. roy. 8. 302 pg. cloth. Mark 18,50.
- Ditmar, R.**, Der Kautschuk. Kolloid-chemische Monographie. Berlin 1912. gr. 8. VII und 140 pg. mit 1 Tafel und 21 Figuren. Mark 6.
- Dobbin, L.**, and **Marshall, H.**, Salts and their Reactions. Class-book of practical Chemistry. London 1912. 8. 212 pg. cloth. Mark 3,70.
- Duparc, L.**, **Pearce, F.**, et **Monnier, A.**, *Traité de Technique Minéralogique et Pétrographique*. (2 parties en 3 volumes.) Partie II. Vol. 1: Méthodes chimiques quantitatives. Leipzig 1912. gr. in-8. av. 1 planche et 117 figures. Mark 15.
- Partie I (Méthodes optiques). 1907. 499 pg. av. 1 planche color. et 516 fig. Mark 20.

- Fischer, E.**, Organische Synthese und Biologie. 2. Auflage. Berlin 1912. 8. 28 SS. Mark 1.
- Fischer, F.**, Praktikum der Elektrochemie. Berlin 1912. 8. VIII u. 134 SS. mit 40 Figuren. Leinenband. Mark 5.
- Henrich, F.**, Theorien der Organischen Chemie. Zugleich 2. Auflage der Neueren theoretischen Anschauungen auf dem Gebiete der organ. Chemie. Braunschweig 1912. 8. XIV und 402 SS. mit 12 Figuren. Mark 10.
- Hoffmann, M. K.**, Lexikon der Anorganischen Verbindungen. Mit Rechentafel von A. Thiel. Mit Unterstützung der Deutschen Chemischen Gesellschaft herausgegeben im Auftrage des Vereins Deutscher Chemiker. (3 Bände.) Band II (Aluminium bis Xenon, Nr. 56—81: Bibliographien, Teil VI—XII). Lieferung 5 und 6 (Kobalt bis Nickel, Nr. 61, 62). Leipzig 1912. Lex. 8. SS. 289—432. Mark 8.
- Lienau, D.**, Die Entstehung der Ackerböden. Halle 1912. gr. 8. IX u. 223 SS. mit 3 colorierten Karten und 5 Figuren. kart. Mark 7,50.
- Münz, G., und Rosenberg, N.**, Die richtiggestellten Hauptmethoden der Harnanalyse. Berlin 1912. 8. mit 8 Tafeln. Mark 3.
- Pawlowski, F.**, Die brautechnischen Untersuchungsmethoden. München 1912. gr. 8. XXIX und 247 SS. mit 78 Figuren. Leinenband. Mark 8,50.
- Poulssohn, E.**, Lehrbuch der Pharmakologie für Ärzte und Studierende. Deutsche Ausgabe, mit Einführung von W. STRAUB. 2., vermehrte Auflage. Leipzig 1912. gr. 8. mit 8 Figuren. Mark 13,60.
- Rincklake, A.**, Astrochemie u. -mechanik. Abwechselnde Oxydation u. Reduktion der Himmelskörper, sowie die Rotations- und Revolutionsbewegung derselben. Berlin 1912. 8. Mark 1.
- Rogers, A., and Aubert, A. B.**, Industrial Chemistry. Manual for Students and Manufacturers. London 1912. roy. 8. 868 pg. with figures. cloth. Mark 24,60.
- Ruggli, P.**, Die Valenzhypothese von J. STARK vom chemischen Standpunkt. Stuttgart 1912. (Aus der HERZschen Sammlung chem. und chem.-techn. Vorträge.) gr. 8. 46 SS. mit 17 Figuren. Mark 1,50.
- Schmitz, L.**, Die flüssigen Brennstoffe, ihre Gewinnung, Eigenschaften und Untersuchung. Berlin 1912. 8. VII und 168 SS. mit 56 Figuren. Leinenband. Mark 5,60.
- Schneider, M.**, Zur Reform der Nahrungsmittel-Gesetzgebung. Leipzig. 8. 32 SS. Mark 1.
- Schultz, G.**, Farbstofftabellen. 5., umgearbeitete und vermehrte Auflage der Tabellarischen Übersicht der im Handel befindlichen künstlichen organischen Farbstoffe von G. Schultz und P. Julius. (In etwa 10 Lieferungen.) Berlin 1912. Lex. 8. — Lieferung 5 u. 6: SS. 161—240. Jede Lieferung Mark 3.
- Simon, W., and Base, D.**, Manual of Chemistry. 10. edition. London 1912. 8. with figures. cloth. Mark 15,50.
- Strache, H.**, Entwicklung der Industrie der Leucht- und Heizgase. (Wien, Schrift. Ver. Verbr. nat. Kenntn.) 1912. 8. 32 SS. mit 11 Figuren. Mark 1,50.
- Thornley, T.**, Cotton Waste, its Production, Manipulation and Uses. London 1912. 8. 286 pg. cloth. Mark 7,80.
- Treadwell, F. P., und Meyer, V.**, Tabellen zur qualitativen Analyse. 7., vermehrte Auflage, von TREADWELL. Berlin 1912. Lex. 8. kart. Mark 4.
- Wilson, F. J., and Heilbron, J. M.**, Chemical Theory and Calculations. Elementary textbook. London 1912. 8. 146 pg. cloth. Mark 2,70.