

Chemisches Zentralblatt.

1913 Band I.

Nr. 26.

25. Juni.

Apparate.

Ernst R. Dovey, *Ein neuer Rückflußkühler für Tropenlaboratorien*. Vf. hat für tropische Laboratorien einen neuen Rückflußkühler (Fig. 34) konstruiert, dessen Kühlrohr aus verzinnem Kupfer, und dessen Mantel aus Messing besteht. Die Wärmeabsorption wird durch schnelles Verdunsten einer Fl. mittels eingblasener Luft erreicht. Das Kühlrohr ist zu 3 Kugeln erweitert, die durch eine am Rande mit 4 Löchern versehene Kupferplatte in 2 Teile geteilt sind. Der Kühlraum ist mit Messinggazeplatten und Kegeln angefüllt. Ist der Kühler in Verwendung, so wird durch *a* Luft eingblasen, während man durch *c* 6 ccm W. einlaufen läßt. Durch *b* kann das überschüssige Wasser entfernt werden. Bei Verwendung von 120 l Luft pro Minute können in der Stunde 200 l Ätherdampf kondensiert werden. (The Philipp. Journ. of Science 7. Serie A. 417—18. [Dezember 1912.]

STEINHORST.

W. H. Hunter und J. D. Edwards, *Ein erprobter Apparat zur Bestimmung der Carboxylgruppen organischer Säuren*. Der von FUCHS (Monatshefte f. Chemie 9. 1132. 1143; 11. 363) zur Best. von Carboxylgruppen organischer SS. beschriebene App. ist von den Vff. abgeändert worden. An der Schwefelwasserstoffmethode ist nichts weiter geändert. Der aus der Figur 35 ersichtliche App. wird folgendermaßen benutzt. Durch *C* kann H_2S zur Füllung des App. eingeleitet werden. *D* ist der Reaktionsraum,

durch *B* kann die Probe eingeführt werden, *A* ist ein Dreiweghahn zur Herst. der Verbindung mit *E*, bezw. der Luft. *E* ist ein 360 mm langes und 37 mm weites Rohr, welches in der Mitte einen Glaswollpfropfen (*J*) trägt. *E* steht durch *F* mit der Luft und durch *H* mit der Bürette in Verbindung. Bei Verwendung einer Probe von 0,1800 g ($b = 760$ mm und $t = 22,5^\circ$) kann der Prozentgehalt an $\cdot COOH$ direkt an der Bürette abgelesen werden. Die Berechnung erfolgt unter Zugrundelegung der Reaktionsgleichung:

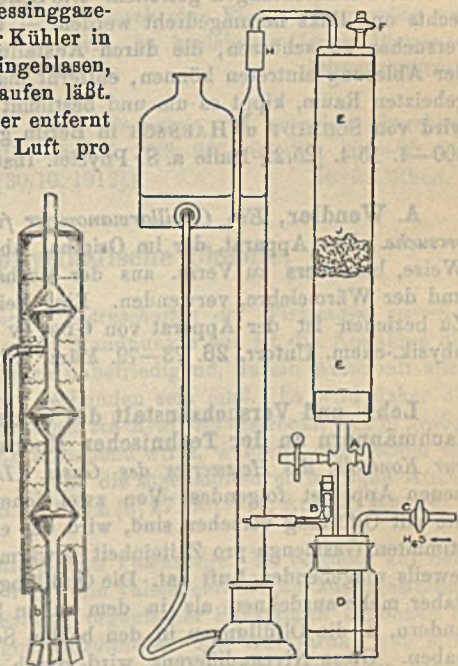
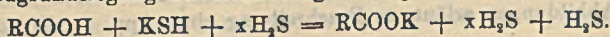


Fig. 34.

Fig. 35.

Gewicht an ersetzbarem H = $\frac{V(b-w) \cdot 0,000\,000\,058\,95}{1 + 0,003\,67\,t}$, oder Gewicht der Gruppe $\cdot \text{COOH} = \frac{V(b-w) \cdot 0,000\,002\,632}{1 + 0,003\,67\,t}$ (V entwickeltes Gasvolumen, b Barometerstand, t Temp.). Eine Reihe von Analyseergebnissen bestätigen die Genauigkeit des App. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 452–61. April. [31./1.] Minneapolis, Minn. Univ. of Minnesota.) STEINHORST.

Emil Abderhalden, *Über eine mit dem Polarisationsapparat kombinierte, elektrische heizbare Vorrichtung zur Ablesung und Beobachtung des Drehungsvermögens bei konstanter Temperatur.* Die Heizvorrichtung besteht aus einem kreisrunden, elektrisch heizbaren Metallgefäß, das mit einem Deckel dicht verschließbar ist. In dem Deckel ist außer der Thermometeröffnung eine größere, durch einen besonderen Deckel verschließbare Öffnung, durch die die Polarisationsrohre in den geheizten Raum gebracht werden können. Um zu bewirken, daß das einzelne Rohr mit seiner Achse genau in die Achse des Polarisationsapparates zu liegen kommt, sind besondere Einrichtungen getroffen. Die Scheibe des Polarisationsapp. kann beliebig rechts und links herumgedreht werden. — Um sich vor Täuschungen bei Fermentversuchen zu schützen, die durch Ausfällung optisch-aktiven Substrates während der Ablesung eintreten können, entfernt man das Polarisationsrohr rasch aus dem geheizten Raum, kippt es um und bestimmt die Drehung sofort wieder. Der App. wird von SCHMIDT u. HAENSCH in Berlin geliefert. (Ztschr. f. physiol. Chem. 84. 300–4. 15./4. [25 2.] Halle a. S. Physiol. Inst. d. Univ.) FÖRSTER.

A. Wendler, *Ein Capillarmanometer für Schülerübungen und Demonstrationsversuche.* Der Apparat, der im Original abgebildet ist, läßt sich in mannigfacher Weise, besonders zu Verss. aus der Mechanik flüssiger und gasförmiger Körper und der Wärmelehre, verwenden. Eine Reihe solcher Verss. werden beschrieben. Zu beziehen ist der Apparat von GUSTAV MÜLLER in Ilmenau i. Th. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 26. 73–79. März. Erlangen.) KEMPE.

Lehr- und Versuchsanstalt des deutschen Vereins von Gas- und Wasserfachmännern an der Technischen Hochschule Karlsruhe, *Ein neuer Apparat zur Kontrolle des Heizwertes des Gases. Das Sarcocalorimeter.* Das Prinzip des neuen App. ist folgendes: Von zwei Schenkeln eines kommunizierenden Rohres, die mit Ölfüllung versehen sind, wird der eine durch Verbrennung einer genau bestimmten Gasmenge pro Zeiteinheit erwärmt, während der andere die Temp. der jeweils umgebenden Luft hat. Die Ölfüllung in dem erwärmten Schenkel wird sich dabei mehr ausdehnen als in dem kalten Schenkel, das spez. Gewicht wird sich ändern, u. die Ölfüllungen in den beiden Schenkeln werden verschiedene Niveaus haben. Diese Niveaudifferenz wird durch 2 Schwimmer, welche an Fäden aufgehängt mit entgegengesetzter Drehwrg. auf eine u. dieselbe Achse wirken, auf diese als Drehung übertragen und durch einen Zeiger angegeben oder durch ein Schreibwerk registriert. Die Angaben dieses Calorimeters weichen um weniger als 1%, von den wirklichen Werten ab. Der Apparat ist zu beziehen von SANDERS REEDERS & Co., London, Fenchurchstreet 108. (Journ. f. Gasbelenchtung 56. 381 bis 382. 19./4.) LEIDTBAE.

R. Donald, *Ein Apparat zur Flüssigkeitsmessung durch Tropfen und seine Anwendung zum Zählen von Bakterien und anderen Zellen und in der Serologie.* Durch zwei Abbildungen erläuterte Beschreibung eines App. zur Erzeugung gleich-

nirmiger Tropfen von beliebiger Größe. (Proc. Royal Soc. London, Serie B. 86. 193—202. 6/3. [16/1.*] London Hospital.) HENLE.

L. Bertiaux, *Neue Elektrode für die elektrolytische Analyse*. Die Platinnetz-elektrode ist durch einen Zylinder aus perforiertem, 10% Ir enthaltendem Platinblech (Fig. im Original) ersetzt worden. Die zusammen mit dieser Elektrode zu benutzende Spirale gleicht derjenigen des HOLLARDSchen App., nur besitzt sie eine mehr zylindrische Form. (Ann. Chim. analyt. appl. 18. 129—30. 15/4.) DÜSTERBEHN.

G. Delattre, *Über einen neuen Apparat zur Destillation des Ammoniaks bei der Kjeldahlschen Methode*. Um einerseits ein Überhitzen und Springen des Kolbenbalses und andererseits ein Mitübergehen von Laugebläschen zu verhüten, hat Vf. einen besonderen vertikalen Aufsatz auf den Destillationskolben konstruiert, wodurch die mitgerissenen Laugebläschen zurückgehalten werden, während das NH_3 völlig zur Absorption gelangt. Das Destillat wird in einem geschlossenen Kolben aufgefangen, der außer dem Kühler eine gebogene, mit Watte gefüllte Röhre trägt, wodurch jegliches Eindringen von NH_3 aus der Laboratoriumsluft in die titrierte S. vermieden wird. Der App. ist im Original durch eine Fig. wiedergegeben und durch den Vf., rue Chauveau-Lagarde 5, Paris, zu beziehen. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 7. 395—97. 16/4.) DÜSTERBEHN.

C. Hajek, *Die Destillationstypen in der Fettindustrie*. Vf. bespricht eingehend die Apparatypen. (Seifensieder-Ztg. 40. 335—36. 26/3. 367—68. 2/4. 394—95. 9/4. 414—15. 16/4. u. 445—46. 23/4. 1913. [30/10. 1912].) ROTH-Cöthen.

Allgemeine und physikalische Chemie.

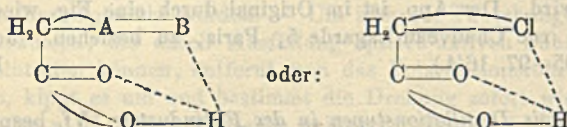
Marcel Brillouin, *Einige allgemeine Eigenschaften der Wirkungen zwischen Atomen*. (Vgl. S. 1082.) Vom dynamischen Standpunkte aus ist die Annahme der Betätigung von Valenzen zwischen Atomen unbefriedigend, da ein Atom mit allen anderen Atomen, die es umgeben, direkt verbunden sein muß. Es wird daher die Annahme untersucht, daß sich um jedes Atom ein Kraftfeld erstreckt, das in großer Nähe abstoßend, in weiterer Entfernung anziehend wirkt, während dazwischen ein neutraler Teil liegt. Es ergibt sich u. a., daß die sogenannten einwertigen Atome nicht isotrop sein können. (Ann. Chim. et Phys. [8] 27. 567—77. April.) MEYER.

Hugo Kauffmann, *Beiträge zur allgemeinen Valenzlehre*. Vf. versucht auf dem von ihm schon früher eingeschlagenen Wege die Valenzlehre weiter auszugestalten. Er hat eine genauere optische Untersuchung organischer Substanzen begonnen in der Erwartung, quantitative Beziehungen aufzufinden. Zur Aufklärung von Mißverständnissen schickt der Vf. seiner Arbeit einige allgemeine Bemerkungen voran, deren Inhalt im Referat nur angedeutet werden kann.

Die Grundbegriffe der Valenzlehre. 1. Die Begriffe Valenz und Affinität sind durchaus verschieden. Z. B. ist die Affinität zwischen Wasserstoff und den verschiedenen Halogenen verschieden. Die Affinitätsbetätigung beim Entstehen einer Bindung zwischen einem Wasserstoff- u. einem Halogenatom hat also verschiedene Werte. Die Valenzbetätigung ist überall dieselbe, nämlich, wie die Formeln $\text{H}-\text{Cl}$ usw. zeigen, stets gleich Eins. 2. Für die Affinitätsbetätigung haben wir keine graphische Darst. Die Valenzbetätigung wird durch eine Zahl von Strichen gemessen, welche von dem Symbol eines Atoms auslaufen müssen, damit ein Bild der Atomverketzung zustande kommt. Die Striche sind das Symbol für die Vor-

stellung, daß zwischen zwei Atomen verkettende Kräfte tätig sind, geben aber weder über die Intensität noch über die Richtung dieser Kräfte irgend welche Anhaltspunkte. Die Kräfte dürfen nicht als Valenz selbst gedeutet werden. Die Valenz ist keine Kraft und alle Anschauungen, die in der Valenz sogar eine gerichtete Kraft sehen wollen, sind irrtümlich. 3. Die Valenz ist teilbar. Die Wiedergabe einer einfachen Bindung durch einen einzigen Strich ist völlig willkürlich. Man kann also an Stelle des einen Strichs mehrere setzen. Unterlegt man den Strichen irgend welche, wenn auch vorläufig noch unbekannte, nähere Bedeutung, so ist zu erwarten, daß man über ihre Zahl nicht frei verfügen darf, und daß diese Zahl die Rolle einer Naturkonstanten spielt. Die Valenz ist keine Kraft, sondern Ausgangspunkt von Valenzlinien; sie wird durch die Zahl der von ihr ausgehenden Valenzlinien gemessen. 4. Mit der Erkenntnis, daß jeder Strich in den Strukturformeln in ein Bündel von Linien zu zerlegen ist, fällt uns das Prinzip von der Teilbarkeit der Valenz ganz von selbst zu.

Negativer und positiver Charakter. Die Wirkungsweise negativer Substituenten (Gruppen mit Doppelbindungen, Chloratome usw.) wird an Derivaten der Essigsäure betrachtet. Wesentlich an den vom Vf. benutzten Formelbildern, wie:



ist die Erkenntnis, daß nicht nur vom Sauerstoff des Carboxyls, sondern auch vom Substituenten Valenzlinien zum Säurewasserstoff gehen. Der Substituent nimmt also unmittelbaren Anteil an den Umständen, welche die elektrolytische Dissoziation ermöglichen. Nach der Elektronentheorie gehen also im Säureion elektrische Kraftlinien sowohl von den Elektronen der beiden Sauerstoffatome als auch von denen des Substituenten aus und laufen auf das Kation zu. Der Substituent ist also tatsächlich negativ elektrisch und wirkt nicht bloß negativierend. Auch schwache Auxochrome können sich als negative Gruppen verhalten, während starke Auxochrome gerade entgegengesetzt wirken. Aus der Wrkg. der Aminogruppe schließt der Vf., daß ein Substituent umso negativer ist, je weniger der durch den Säurewasserstoff an ihm disponibel gemachte Valenzbetrag die Natur einer Alkalivalenz hat. Das, was man als negativen oder positiven Charakter bezeichnet, wird also durch die Fähigkeit eines Substituenten, Valenzlinien des Wasserstoffs anzuziehen und auf sich zu konzentrieren, reguliert. Die Fähigkeit des Stickstoffs, Valenzlinien des Wasserstoffs auf sich zu konzentrieren, läßt sich durch Acylierung bis zu einem gewissen Grade willkürlich abstimmen.

Vf. überträgt nun die vorstehenden Betrachtungen auf das Gebiet der *Halochromie*. Hierbei haben sich folgende Sätze ergeben, deren experimentelle Begründung im Referat nicht ausgeführt werden kann. Schwache Auxochrome sind bei der Halochromie mit konz. Schwefelsäure wirksamer als starke Auxochrome. Die Farbe der Halochromie wird durch die Fähigkeit des Auxochroms, Valenzlinien des Wasserstoffs anzuziehen u. auf sich zu konzentrieren, reguliert. Acylierung vertieft bei Aminoverbb. die Farbe der mit konz. Schwefelsäure auftretenden Halochromie. Acetyl und Benzoyl wirken ungefähr gleich aber nur schwach, Benzolsulfonyl wirkt kräftig. (Ztschr. f. anorg. Ch. 81. CLASSEN-Festschrift. 83-96. 17/4. [7/3.]

POSNER.

A. Schleicher, *Bemerkungen über die Bedeutung der Symmetrie für die Systematik chemischer Verbindungen.* Vf. sucht an zwei der wichtigsten Beispiele *stereo-*

chemischer Forschung (Kohlenstofftetraeder und koordinativ gesättigter Oktaederkomplex) die besondere Bedeutung der Symmetrie stereochemischer Formel darzutun. Bezüglich der Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Ztschr. f. anorg. Ch. 81. CLASSEN-Festschrift 97—101. 17/4. [15/3.] Aachen. Anorg. u. elektrochem. Lab. der techn. Hochschule.)
GROSCHUFF.

C. A. Rouiller, *Keto-Enol-Tautomerie*. Zusammenfassende Besprechung. (Amer. Chem. Journ. 49. 301—14. April.)
ALEXANDER.

W. Stortenbeker, *Isomorphismus*. Eine übersichtliche Darst., in der vor allem auf das Verdienst RETGERS' bei der Aufklärung des Isomorphismus hingewiesen wird. (Chemisch Weekblad 10. 361—69. 26/4. [6/3.*] Vortrag vor der Chem. Gesellsch. von Leiden.)
LEIMBACH.

Richard C. Tolman, *Die allgemeinen Grundlagen für Gleichgewichte in geteilten Systemen*. Es werden die allgemeinen Grundlagen für das isotherme Gleichgewicht in geteilten Systemen betrachtet und eine allgemeine Gleichgewichtsregel erhalten, von der die Phasenregel ein besonderer Fall ist. Ein geteiltes System ist ein heterogenes System, in dem wenigstens eine Phase in mehr als einer Region gegenwärtig ist, während diese Regionen vom Rest des Systems durch Grenzoberflächen geteilt sind, wo ein plötzlicher Wechsel der Eigenschaften stattfindet. In den Regionen sind entweder die Eigenschaften des Stoffes gleichartig, oder sie sind eine zusammenhängende Funktion der (makroskopischen) Lage. Die Zahl der Freiheitsgrade in einem geteilten System ist durch die Gleichung gegeben:

$$f = c - r + v,$$

wo c die Zahl der Komponenten, r die Zahl der Regionen und v die kleinste Zahl von Variablen bedeutet, deren genaue Aufstellung zusammen mit den Zuss. zur thermodynamischen Beschreibung jeder Region notwendig ist. Für Systeme mit thermodynamisch identischen Regionen kann r als die Zahl der nicht verdoppelten Regionen genommen werden und v als die Zahl der Variablen, welche nötig sind für die thermodynamische Beschreibung dieser nicht verdoppelten Regionen. Für den Fall, daß nur Teilung in thermodynamisch identische Regionen erfolgt, nimmt das Gleichgewichtsgesetz die Form an: $f = c - p + v$, wo p die Zahl der Phasen ist.

Es wird noch eine besondere Analyse für das Gleichgewicht in Systemen mit nicht identischen Regionen derselben Phase gegeben, u. es werden die Bedingungen besprochen, unter denen die Variablen vernachlässigt werden können. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 307—16. April. [17/2.] Chem. Lab. of the Univ. of California.)
LEIMBACH.

Richard C. Tolman, *Gleichgewichte in zerstreuten Systemen und die thermodynamische Theorie der Kolloide*. Es handelt sich hier um eine Anwendung der in der vorigen Arbeit (s. vorst. Ref.) entwickelten Grundsätze auf eine Klassifikation der „zerstreuten“ Systeme einschließlich der Kolloide als Spezialfall der „geteilten“ Systeme. Alle Einzelheiten der rein theoretischen Arbeit müssen im Original nachgelesen werden. Das besondere Merkmal, das die „zerstreuten“ Systeme von den anderen „geteilten“ Systemen unterscheidet, ist dies, daß der Grad der Teilung mindestens einer Phase, des Dispersoids, so groß geworden ist, daß die Eigenschaften des Systems bemerkbar von der Lage u. der Zahl der Dispersoidteilchen abhängen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 317—33. April. [17/2.] Chem. Lab. of the Univ. of Columbia.)
LEIMBACH.

F. Dolezalek, *Zur Theorie der binären Gemische und konzentrierten Lösungen. III. Erwiderung an die Herren T. S. Patterson und J. J. van Laar.* (Forts. von Ztschr. f. physik. Ch. 71. 191; C. 1910. I. 982.) Die abweichende Meinung von PATTERSON (Ztschr. f. physik. Ch. 68. 572; C. 1910. I. 597) beruht auf einem Druckfehler in der Abhandlung des Vfs.; Vf. hat die D.D. nach der Volummischungsregel, nicht nach der Dichtemischungsregel berechnet. Die D.D. binärer Gemische lassen sich nach der Theorie des Vfs. noch zehnmal genauer berechnen, als Vf. früher annahm. — Die von VAN LAAR entwickelte Theorie (Ztschr. f. physik. Ch. 72. 723; C. 1910. I. 57) ist nicht geeignet, die Auffassung des Vfs. zu widerlegen, da erstere auf Grundannahmen beruht, die mit den experimentellen Tatsachen u. mit der Thermodynamik im Widerspruch stehen. Näheres siehe im Original. (Ztschr. f. physik. Chem. 83. 40—44. 15/4. [13/1.] Charlottenburg. Physik. Inst. der techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

F. Dolezalek u. A. Schulze, *Zur Theorie der binären Gemische und konzentrierten Lösungen. IV. Das Gemisch Äthyläther-Chloroform.* (Vgl. vorsteh. Ref.) Wie bereits früher gezeigt, tritt beim Vermengen von Ä. und Chlf. eine teilweise gegenseitige Anlagerung der Komponenten unter B. einer Verb. aus 1 Mol. Ä. u. 1 Mol. Chlf. statt, die sich im Dissoziationszustand befindet, derart, daß bei Konzentrationsänderung, dem Massenwirkungsgesetz entsprechend, mehr Verb. sich bildet, resp. dissoziiert. Demzufolge konnte Vf. die wahre molekulare Konstitution der Ä.-Chlf.-Mischung für die Temp. 20—100° berechnen; mit zunehmender Temp. fällt die vorhandene Menge der Verb. rapid ab. Durch fraktioniertes Ausfrieren läßt sich die Verb. in festem Zustand isolieren; F. der Äther-Chloroformverbindung etwa 80°. Beim Vermischen von ungesättigtem Äther- und Chloroformdampf bemerkt man eine deutliche Kontraktion. Es tritt also auch im Gaszustand eine gegenseitige Bindung ein. Bei 80° u. einem Druck von 1 kg/qcm entstehen beim Vermengen gleicher Volumina Dampf 0,64 Mol.-% Verb.

Die Dampfdruckkurven der Ä.-Chlf.-Mischungen sind stark konvex gegen die die Konzentrationsachse. Trotzdem lassen sich dieselben bei den verschiedensten Temp. über das ganze Konzentrationsgebiet hin berechnen. Der Theorie entsprechend, nähert sich die Dampfdruckkurve mit zunehmender Temp. immer mehr dem idealen geradlinigen Verlauf, wie ihn Gemische zeigen müssen, bei denen keine gegenseitige Bindung auftritt. — Durch Messung der Mischungswärme ergab sich die Wärmetönung für die B. der Verb. zu ca. 3000 Cal., ein Wert der nach den Dampfdruckmessungen zahlenmäßig der Änderung der Massenwirkungskonstante mit der Temp. entspricht. Die Wärmekapazität der Gemische ist bedeutend größer als die der Komponenten, weil bei der Anwärmung des Gemisches ein Teil der zugeführten Wärme zur Spaltung der Verb. verbraucht wird. Bei Berücksichtigung der Verb. läßt sich die spezifische Wärme über das ganze Konzentrationsgebiet additiv berechnen. — Beim Mischen von Ä. u. Chlf. tritt eine sehr starke Volumkontraktion ein, so daß die D. der Mischungen von der Volummischungsregel stark abweicht. Die Abweichung verschwindet, sobald man die aus dem Massenwirkungsgesetz abgeleitete molekulare Konstitution berücksichtigt.

Die Formel von H. A. LORENTZ für das langwellige Refraktionsvermögen einer Mischung zwingt ebenfalls zur Annahme der B. einer Verb. — Auch die innere Reibung der Mischungen läßt sich in einfachster Weise aus den Zahlenwerten der Komponenten nur dann berechnen, wenn die B. einer Verb. zugrunde liegt. — Um das gesamte physikalisch-chemische Verb. der Ä.-Chlf.-Gemische darzustellen, genügt es, für eine Konzentration eine Dampfspannungsmessung auszuführen und aus dieser die Massenwirkungskonstante zu berechnen. Mittels derselben lassen sich dann alle Eigenschaften der Gemische über das ganz Konzentrationsgebiet hin

zahlenmäßig ableiten. (Ztschr. f. physik. Ch. 83. 45—78. 15/4. [23/1.] Charlottenburg. Physik. Inst. der techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

J. J. van Laar, *Etwas über die Hydrolyse von Salzen starker Säuren*. Vf. berechnet, daß sich der Einfluß der Hydrolyse auf Salze von starken SS. erst geltend macht, wenn c von der Größenordnung $(\alpha_2)_0$ ist, unter α_2 den Dissoziationsgrad des W. verstanden. Bei einer 10^{-6} -n. Lsg. ist $c = 1,8 \times 10^{-8}$ u. $(\alpha_2)_0 : c = 0,12$, so daß also bei $1/1.000.000$ -n. Lsg. noch nicht $1/8$ der vorhandenen Salzmenge hydrolysiert sein wird. Da solche Verdünnungen nur äußerst selten erreicht werden, kann man sagen, daß selbst bei großen Verdünnungen der Einfluß der Hydrolyse bei Salzen starker SS. vernachlässigt werden kann. (Chemisch Weekblad 10. 334 bis 345. 19/4. [14/2.] Fontanivent sur Clarens.) LEIMBACH.

N. Ishizaka, *Über die Beziehungen zwischen Kolloidfällung und Adsorption und über die Fällungsgeschwindigkeit*. Vf. bestimmte die Adsorption von NaCl, KCl, NH_4Cl , KCN, KNO_3 , K_2SO_4 , K_2CrO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, Kaliumsalicylat, sulfonsaurem Kalium, Kaliumoxalat, Kaliumsuccinat durch gewachsene Tonerde mittels Messung der Veränderung der Anionkonzentration. Die Adsorptionsisotherme erwies sich als gültig. Für die gleichen Salze wurde der Fällungswert eines Aluminiumhydroxydsols gemessen, indem als Fällungswert eine Elektrolytkonzentration bestimmt wurde, die in der gleichen Zeit eine gegebene Änderung der Zähigkeit des Soles hervorrief. Die stark adsorbierbaren Anionen (z. B. Salicylat) fällen stark (entsprechend der Theorie von FREUNDLICH), die schwach adsorbierbaren (z. B. anorganische einwertige Anionen, Sulfanilsäureanion) schwach. Die anorganischen Anionen werden nicht (wie bei den anorganischen Kationen vielfach) in äquimolarer Lsg. gleich stark adsorbiert; vielmehr werden die mehrwertigen deutlich stärker adsorbiert. Die einwertigen anorganischen Anionen werden in äquimolarer Konzentration etwa gleich stark adsorbiert. Ferner wurde die Adsorption durch die Kolloidteilchen des $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Sols bei der Flockung für einige Anionen gemessen und auch hierfür die Adsorptionsisotherme gültig befunden.

Aus der Änderung der Zähigkeit des mit Elektrolyt versetzten Sols wurde der zeitliche Verlauf der Fällung quantitativ verfolgt. Die Ergebnisse bestätigen die von PAINE (Kolloidchem. Beih. 4. 24; C. 1912. II. 2034) an einem Kupfersol gewonnenen Ergebnisse. Außerdem wurde gezeigt, daß die Fällungsgrad-Zeitkurven bei der Flockung durch Kaliumsalicylat sich gut durch eine Differentialgleichung

$$\frac{dx}{dz} = 2kz(1 + bx)(1 - x)^2 \text{ wiedergeben lassen (} x \text{ die gefällte Menge, } z \text{ die Zeit,}$$

b und k Konstanten; b ist, unabhängig von der Elektrolytkonzentration, eine Funktion des für den Wendepunkt gültigen x -Wertes, k ist eine Funktion der Elektrolytkonzentration). — Die Koagulationskonstante k ist mit der Elektrolytkonzentration c durch die Gleichung $k = \lambda c^p$ verknüpft; zwischen dieser und der PAINESchen Gleichung $V = Lc^q$ gelten folgende Beziehungen: $k = hV^2$; $\lambda = hL^2$ und $q = 2p$, wo h eine Proportionalitätskonstante, V der Faktor der Koagulationsgeschwindigkeit ist, und L und p Konstanten sind.

Die maximale Zähigkeit eines Sols nimmt proportional dem Gehalt desselben an Kolloidteilchen zu; bei großen Gehalten ist das Anwachsen stärker als proportional. Die maximale Zähigkeit hängt in gewissem Grade von der Natur des fallenden Elektrolyten ab, und zwar macht sich die lyotrope Folge insofern bemerkbar, als die Zähigkeit bei der Fällung mit Anionen wie NO_3 , CNS kleiner ist als bei der Fällung mit Sulfat, Succinat etc. Auch durch mechanische Einw., Schütteln und dergl. ändert sich die maximale Zähigkeit deutlich.

Bei der Adsorption von Kaliumbichromat durch gewachsene Tonerde, bzw.

Kohle tritt zum Teil eine Umwandlung in Chromat ein. — Ferner wurde eine Methode ausgearbeitet, kleine Mengen von sulfanilsauren Salzen colorimetrisch als Azofarbstoff zu bestimmen. (Ztschr. f. physik. Ch. 83. 97—128. 15/4. [7/2.] Leipzig. Physik.-chem. Inst. — Braunschweig. Physik. chem. Inst. der Techn. Hochschule.)

GROSCHUFF.

A. Rakowski, *Zur Kenntnis der Adsorption. VII. Adsorption und Hydrolyse.* (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 12. 177—81; C. 1913. I. 1385.) FISCHER.

Gilbert N. Lewis und **Frederick G. Keyes**, *Das Potential der Lithiumelektrode* wurde ähnlich wie früher (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 119; C. 1912. I. 1537) das Potential der Kaliumelektrode bestimmt und gegenüber der Kalomel-elektrode gleich 3,3044 Volt gefunden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 340—44. April. [17/2.] Research Lab. of Physical Chem. of the Massachusetts Inst. of Technology.)

LEIMBACH.

J. J. van Laar, *Eine besondere Art Polarisation (nämlich durch Ohnmacht) in Verbindung mit Selbstveredlung bei Konzentrationszellen.* Vf. hat die von VAN DEVENTER (Chemisch Weekblad 8. 468; C. 1911. II. 336 u. frühere Arbeiten) mitgeteilte Selbstveredlung weiter untersucht und erklärt sie mit „Polarisation durch Ohnmacht“. Wenn der Metallstab in die Fl. getaucht wird, werden Ionen aus dem Metall in die Fl. gesandt, d. h. neutrale (Zink-)Atome laden sich mit (zwei) positiven Elektronen, während die entsprechenden negativen Elektronen in der Grenzschicht des Metalles zurückbleiben. Auch die abgestoßenen Zinkionen dringen nicht in die Fl. durch, sondern bleiben in der Grenzschicht der Flüssigkeit. Ist die Konzentration der Fl. an Metallionen außergewöhnlich gering, dann werden während der B. der elektrischen Doppelschicht die durch das Zn ausgestoßenen Zinkionen nicht in der Grenzschicht bleiben, sondern nach der homogenen Fl.-Phase diffundieren, bis ein sicherer stationärer Zustand eingetreten ist, oder aber Gleichgewicht zwischen der Konzentration dieser homogenen Flüssigkeitsphase und der der Grenzschicht erreicht ist. „Polarisation durch Ohnmacht“ tritt ein, wenn sich der normale Potentialunterschied aus irgend welchen Gründen nicht einstellen kann. Die Veredlung der verdünnten Elektrode in Konzentrationszellen kommt nur bei Metallen vom Zinktypus vor. (Chemisch Weekblad 10. 305—13. 12/4. [20/2.] Fontanivent sur Clarens.)

LEIMBACH.

Ch. M. van Deventer, *Über Polarisation durch Ohnmacht.* Vf. stellt fest, daß seine Verss., auf welche VAN LAAR (s. vorst. Ref.) die Theorie von der Polarisation durch Ohnmacht (Vf. schlägt „Potentialanomalie durch Ohnmacht“ vor) stützt, noch keinen Anspruch auf Genauigkeit machten und nur vorläufig mitgeteilt waren. Im übrigen stützt aber die Theorie VAN LAARS von ionologisch-kinetischer Seite seine und VAN LUMMELS Theorie von der Veredlung durch Halbisolat. u. gibt noch ein Mittel an die Hand, um eine scharfe Grenze zwischen leitenden u. halb-isolierenden Salzlgg. zu ziehen. (Chemisch Weekblad 10. 369—70. 26/4. [April.] Utrecht.)

LEIMBACH.

E. J. Shaeffer und **Harry C. Jones**, *Eine Untersuchung der Leitfähigkeit, Dissoziation und Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit gewisser anorganischer Salze in wässriger Lösung, wie sie bedingt sind durch Temperatur, Verdünnung, Hydratation und Hydrolyse.* In den Kreis der Unters. gezogen wurden saures schwefelsaures Ammonium, Tetraäthylammoniumjodid, saures Natriumammoniumphosphat, Natriumchlorid, chloresaures Natrium, überchloresaures Natrium, saures Dinatriumphosphat, chloresaures Kalium, überchloresaures Kalium, Kaliumphosphat, Cal-

cumchlorid, Strontiumchlorid, Bariumbromid, Bariumformiat, Magnesiumchlorid, Magnesiumsulfat, Manganochlorid, Manganonitrat, Aluminiumchlorid, Aluminiumnitrat, Aluminiumsulfat, violettes Chromchlorid, violettes Chromnitrat, violettes Chromsulfat, Bleinitrat, Nickelnitrat, Kupferaluminiumsulfat, Uranyl-sulfat. Bestätigt wurde, daß die Leitfähigkeit mit Temp. und Verdünnung zunimmt. Auch die Temperaturkoeffizienten in Leitfähigkeitseinheiten nehmen mit der Temp. zu. Stark hydratisierte Salze haben große Koeffizienten, nicht stark hydratisierte kleine Koeffizienten; für Salze mit annähernd der gleichen hydratbildenden Kraft sind die Temperaturkoeffizienten von derselben Größenordnung; sie wachsen mit der Verdünnung, und das Wachstum ist am größten für Substanzen mit der größten hydratbildenden Kraft. Mit nur einer Ausnahme wurde gefunden, daß die Dissoziation mit steigender Temp. abnimmt. Auch die Temperaturkoeffizienten in % nehmen mit steigender Temp. ab. Einige Abweichungen von den bekannten Regeln konnten befriedigend erklärt werden. Im Falle der Chromsalze wurde ein Zeitfaktor für die Enthydrolysierung gefunden. Eine $\frac{1}{512}$ -n. Chromchloridlg. z. B. hatte bei 35° eine Leitfähigkeit 487,4, kurz nach 2-stdg. Erhitzen auf 90° ebenso 559,7, und nach 20-tägigem Stehen bei Zimmertemp. 508. Beim Reinigen eines Chromsalzes für Leitfähigkeitsmessungen darf keine höhere Temp. erreicht werden als die, bei der seine Leitfähigkeit bestimmt werden soll, weil der Dehydrolysierungsfaktor für Monate besteht. Beim Reinigen leicht hydrolysiertes Salze kann man die Lsgg. bis auf Temp. erhitzen, welche nicht weit von der Zersetzungstemp. liegen. Schließlich wird noch in vorliegender Arbeit der Einfluß der Luft auf die Beschaffenheit des Leitfähigkeitswassers in Rechnung gezogen, und der Einfluß der Hydratation, Hydrolyse und Polymerisation auf die Leitfähigkeitsmessungen besprochen. Die KOHLRAUSCHSche Leitfähigkeitsmethode ist unzweckmäßig für Messungen der Dissoziation von stark polymerisierten Sulfaten und für Messung der Dissoziation eines Elektrolyten, welcher zu gleicher Zeit hydratisiert u. hydrolysiert ist. (Amer. Chem. Journ. 49. 207—53. März. [Januar.] JOHNS HOPKINS Univ. Chem. Lab.) LEIMBACH.

A. Leduc, Über die Entspannung der Dämpfe und über ihre spezifischen Wärmen. Anwendung auf die Dampfmaschine. (Vgl. S. 881.) Ausführliche Darstellung der bereits früher veröffentlichten Unters. über die Entspannung des gesättigten Wasserdampfes (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 33—35; C. 1912. II. 682) an die sich die entsprechenden Berechnungen für Äther und Benzol jetzt anschließen. Ferner wird das Zahlenmaterial für die bereits referierte Methode zur Best. des Verhältnisses γ der beiden spezifischen Wärmen von Gasen (vgl. S. 92) für Wasser, Äther und Benzol gegeben. Zum Schluß folgen einige theoretische Betrachtungen über den RANKINESchen Kreisprozeß und über die Anwendung von Ätherdampf statt Wasserdampf in Dampfmaschinen. (Ann. Chim. et Phys. [8] 27. 577—613. April.) MEYER.

Victor Henri und René Wurmser, Die bei photochemischen Reaktionen absorbierte Energie. (Vgl. S. 989.) Vff. untersuchten die photochemische Zers. von Wasserstoffsuperoxyd und die Hydrolyse von Aceton; als Lichtquelle diente der Cadmiumfunken. Die Best. der pro Sekunde absorbierten Energie und die Ermittlung der Zahl der an der Rk. beteiligten Moleküle ergab, daß in jedem Falle die zur Zerstörung eines Moleküls erforderliche Energie kleiner ist als das nach dem EINSTEINSchen Gesetz berechnete Energiequantum ($= h \cdot \nu$, worin h die PLANCKSche Konstante $6,5 \cdot 10^{-27}$ und ν die Frequenz der einfallenden Strahlung ist). Es scheint, daß das Licht nur die Rolle eines Katalysators spielt, der die Moleküle in einen Zustand bringt, in dem sie miteinander reagieren. Da die untersuchten Fälle exotherme Rkk. sind, ist es nicht unmöglich, daß bei endo-

thermen Rkk. ein dem EINSTEINSchen Gesetz entsprechendes Energiequantum beobachtet wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 1012—15. [31/3.*]) BUGGE.

J. H. Vincent und J. Marley, *Die Erzeugung von Licht durch chemische Wirkung*. MATUSCHEK und NENNING (vgl. Chem.-Ztg. 36. 21; C. 1912. I. 772) schließen auf Grund von Verss., daß bei gewissen chemischen Rkk. Lichtstrahlen emittiert werden, welche photographisch wirksam sind. Die Vf. untersuchten in derselben Richtung folgende Rkk.: Einw. von Schwefelsäure auf Zink, von Salzsäure auf Natriummetasilicat, von Salpetersäure auf Blei, Elektrolyse von W. mit Platinelektroden. Die zum Teil mehrere Wochen dauernden Verss., bei denen peinlich dafür Sorge getragen wurde, daß kein Licht von außen an die Platte gelangte, ergaben sämtlich negative Resultate. Durch Verss. mit elektrisch geheizten Bädern wurde festgestellt, daß die durch die chemischen Rkk. entwickelte Wärme nicht zur Erklärung der von MATUSCHEK und NENNING erhaltenen positiven Resultate herangezogen werden kann. (Chem. News 107. 138. 20/3. London. County Council Paddington. Techn. Inst.) BUGGE.

B. Whiddington, *Einige Beziehungen zwischen Kathoden- und Röntgenstrahlen*. (Vgl. S. 1323.) Zur Definierung der Eigenschaften eines X-Strahlenbündels gibt man meist den Betrag der Absorption an, welche diese Strahlen beim Durchgang durch ein Standardmaterial (z. B. Al) erfahren. Vf. schlägt vor, die Härte eines X-Strahlenbündels durch die Geschwindigkeit zu bestimmen, welche die Kathodenstrahlen, von denen die X-Strahlen erzeugt werden, beim Auftreffen auf die Antikathode besitzen. Die Anwendung dieser Charakterisierungsmethode auf die von BARKLA entdeckten fluorescenten X-Strahlen führt zu interessanten Folgerungen bezüglich der Natur der Röntgenstrahlung; Genaueres hierüber muß im Original eingesehen werden. (Chem. News 107. 137. 20/3. Cambridge.) BUGGE.

M. de Broglie, *Über die mehrfachen Bilder, welche die Röntgenstrahlen nach dem Durchgang durch Krystalle geben*. Vf. erhielt mit derselben Versuchsordnung, wie sie von LAUE (vgl. S. 1387) benutzt wurde, folgende Resultate: Die Diagramme, die verschiedenen Krystallen gleichen Systems (z. B. Blende, Fluorit, Magnetit etc.) entsprechen, sind bezüglich der Lage der sekundären Bilder identisch. Die Intensität der Bilder ist von Krystall zu Krystall verschieden. Das mit einem Steinsalzkrystall in fl. Stickstoff erhaltene Diagramm unterscheidet sich nicht von dem gewöhnlicher Temp. entsprechenden Bild. Wird ein von X-Strahlen senkrecht zur Würfel­fläche durchlaufener Krystall der Wrkg. eines transversalen Magnetfeldes (10000 Einheiten, parallel zur Würfelkante) ausgesetzt, so erhält man ein Diagramm, das sich von dem ohne Anwendung eines Magnetfeldes nicht unterscheidet. Aus diesem Vers. und aus einem mit einem Magnetit angestellten Experiment folgt, daß in gewöhnlichen Krystallen ebenso wie in magnetischen die für das Magnetfeld eigentümliche Symmetrie nicht dahin wirkt, die ternäre oder quaternäre Symmetrie der erhaltenen Diagramme zu verändern. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 1011—12. [31/3.*]) BUGGE.

M. de Broglie, *Über die Reflexion der Röntgenstrahlen*. (Vgl. vorst. Referat.) Trifft ein leicht divergierendes X-Strahlenbündel im Winkel von 80° zur Normalen auf eine Fläche eines Steinsalzwürfels, so daß die Einfallsebene einer Würfel­fläche parallel ist, so beobachtet man mehr als 50 Reflexionsbilder. Eine besonders deutliche Fleckenanordnung in Form einer Ellipse wird bei kurzer Exposition erhalten; die Spur des verlängerten einfallenden Strahles und der einer regelmäßigen Reflexion entsprechende Fleck befinden sich auf der großen Achse der

Ellipse. Alle Bilder zeigen gewisse Streifen, welche auf regelmäßige Reflexionen des einfallenden Strahles an krystallographisch wichtigen Flächen (z. B. Dodekaederflächen) zurückgeführt werden können. Ähnliche Resultate ergab die Unters. der Reflexion von X-Strahlen an *Magnetit*flächen, sowie an *Wismutspiegeln*. (C. r. d. Acad. des sciences 156. 1153—55. [14/4.*]) BUGGE.

J. Chadwick und A. S. Russell, *Die Erregung von γ -Strahlen durch die α -Strahlen des Ioniums und Radiothorium*s. (Vgl. S. 879.) Vf. zeigt, daß die α -Strahlen des Ioniums eine γ -Strahlung erregen; möglicherweise werden von ihnen auch β -Strahlen erregt. Die γ -Strahlung des Ioniums besteht aus drei Typen, für welche μ/D (in Al) 400, bzw. 8,35, bzw. 0,15 (cm)⁻¹ ist. Die Energie der Strahlung kommt zum größten Teil von dem weichsten Strahlentypus. Wahrscheinlich sind alle drei Strahlenarten charakteristische Strahlungen des Thoriums oder Ioniums. *Radiothorium* emittiert ebenfalls eine γ -Strahlung, die aber so unbedeutend ist, daß sie nicht untersucht werden konnte. (Proc. Royal Soc. London, Serie A. 88. 217—29. 31/3. [13/2.*]) BUGGE.

J. Stark, *Über den Zusammenhang zwischen Fluorescenz und chemischer Konstitution*. Antwort auf die Kritik des Herrn H. v. Liebig (S. 991). Vf. beschränkt sich in seiner Erwiderung darauf, seine eigenen, von LIEBIG mißverständenen theoretischen Anschauungen nochmals kurz zusammenzufassen und die Anzweiflung u. Umdeutung seiner experimentellen Arbeiten energisch zurückzuweisen. (Ztschr. f. Elektrochem. 19. 397—401. 1/5. [18/2.] Aachen. Physik. Inst. d. Techn. Hochschule.) SACKUR.

H. J. Oosting, *Eine Methode zur Bestimmung des Brechungsverhältnisses einer Flüssigkeit* ist von PINGRIFF (Nature 26. 551) angegeben worden. Sie besteht darin, daß die Spitze einer Nadel, die sich oberhalb einer bikonvexen, auf einem ebenen Spiegel liegenden Linse befindet, so lange verschoben wird, bis die Spitze und deren Bild zusammenfallen. Man erhält so die Brennweite der Linse. Das Experiment wird wiederholt, nachdem auf den Spiegel ein Tropfen der Fl. gebracht ist, der zwischen Spiegel und Linse eine plankonkave Flüssigkeitslinse bildet. Aus der neuen und der zuerst gefundenen Brennweite läßt sich die Brennweite der Flüssigkeitslinse und weiter (cf. Original) das Brechungsverhältnis der Fl. finden. Diese Methode ist vom Vf. weiter ausgearbeitet worden. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 26. 89—92. März. In den Helder.) KEMPE.

Georg Wendt, *Über die gegenseitige Beeinflussung benachbarter Spektrallinien desselben Systems im Magnetfeld*. Einige der kürzlich von PASCHEN und BACK (S. 374), sowie VOIGT (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1912. 832 u. 861) mitgeteilten Ergebnisse hat der Vf. bereits früher (Ann. der Physik [4] 37. 550; C. 1912. I. 1360) beschrieben. (Ann. d. Physik [4] 40. 607—8. 20/3. [13/2.] Aachen. Physik. Inst. d. Techn. Hochschule.) SACKUR.

F. Paschen und E. Back, *Normale und anomale Zeemaneffekte*. Nachtrag. (Vgl. S. 374.) Nach den früheren Unterss. war es zu erwarten, daß sehr enge Liniendoublets und -triplets sich in starken Magnetfeldern wie wirklich einfache Linien verhalten und den normalen Zeemaneffekt geben. Um dies nachzuweisen, haben die Autoren ihre Verss. auf noch stärkerer Magnetfelde ausgedehnt und ihre Vermutung bei einigen Linien des O₂ und H₂ bestätigen können. (Ann. der Physik [4] 40. 960—70. 29/4. [4/3.]) SACKUR.

H. Hartridge, *Faktoren, welche die Messung von Absorptionsbändern beeinflussen*. (Vgl. Journ. of Physiol. 44. 1. 22; C. 1912. II. 191. 192.) Bei Best. der

Wellenlänge mittels des Spektroskopes können sowohl durch Verschiedenheiten zwischen den Ablesungen eines und desselben Beobachters, wie auch durch Verschiedenheiten zwischen den Ablesungen mehrerer verschiedener Beobachter (persönliche und individuelle Schwankungen) nicht unerhebliche Fehler resultieren. (Proc. Royal Soc. London, Serie B. 86. 128—40. 7/2. [16/1.*] Cambridge. Physiol. Lab.)

HENLE.

Peter Joseph Brannigan, Alexander Killen Macbeth und Alfred Walter Stewart, *Die Absorptionsspektren von Verbindungen mit labilen Wasserstoffatomen*. Durch die Unterss. von KNORR (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1150; C. 1911. I. 1812) und MEYER (LIEBIGS Ann. 380. 212; C. 1911. I. 1534) ist die Annahme von BALY u. DESCH (Journ. Chem. Soc. London 87. 766; C. 1905. II. 235), daß das bei Zusatz von Alkali zur alkoh. Lsg. des Acetessigesters auftretende Absorptionsband durch Oszillationen zwischen Enol- und Ketoform hervorgerufen wird, widerlegt worden. HANTZSCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 3049; C. 1910. II. 1882) hält das Band einfach für die Absorption des Salzes, dem aber, da die Enolform selbst nicht selektiv absorbiert, eine von dieser verschiedene Konstitution gegeben werden muß. Unter den von HANTZSCH geprüften, aber verworfenen Formeln könnte $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{ONa}$ sehr wohl das Auftreten des Bandes erklären, da auch *Mesityloxyd*, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CH}_3)_2$, ein Band zeigt, das jedoch bei $1/\lambda = 3100$ liegt, so daß seine Entstehung einem ähnlichen Grunde wie die der Absorption des Brenztraubensäureesters, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$, zuzuschreiben sein wird. Die von HANTZSCH schließlich angenommene B. eines inneren Komplexsalzes würde auch zur Deutung des optischen Verhaltens der Na-Derivate des *Malonsäuremethylesters* und des *Malonsäureamids* genügen, das dem des Natriumacetessigesters sehr ähnlich ist. Eine wichtige Stütze findet diese Annahme darin, daß der *Natriumcyanessigsäureäthylester*, der aus chem. Gründen die Formel: $\text{CN} \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{ONa}$ haben dürfte, verglichen mit der Absorption des *Cyanessigsäureäthylesters*, nur eine verstärkte allgemeine, aber keine selektive Absorption zeigt, ähnlich dem *Urethan*, dessen Na-Derivat ebenfalls keinen sechsgliedrigen Ring zu bilden vermag.

Wenn nun die B. eines Salzes allein zur B. eines Bandes nicht ausreicht, so führt andererseits die Annahme eines inneren Komplexsalzes nicht genügend weit; denn erstens ist nicht einzusehen, warum nicht auch H Nebenvalezen haben sollte, was das Auftreten selektiver Absorption bei dem Enol des Acetessigesters zur Folge haben müßte, und zweitens kann so nicht erklärt werden, weshalb β -Chlorcrotonsäureäthylester kein Band hat, aber β -Aminocrotonsäureäthylester an derselben Stelle wie der Natracetessigester selektive Absorption zeigt. Hier kann die Valenztheorie von GEBHARD (Journ. f. prakt. Ch. [2] 84. 561; C. 1912. I. 1293) eintreten, welche eine ziemlich deutliche Erklärung dieser Tatsachen zuläßt und dabei nicht wesentlich von der HANTZSCHSchen Auffassung abweicht.

Im Spektrum des *Diäthylmalonsäureäthylesters* wird durch Zusatz von Alkali die allgemeine Absorption erheblich ausgedehnt, vielleicht infolge einer räumlichen Konjugation der 1,5-ständigen CO-Gruppen oder der B. einer Additionsverb. Daß HCl auf die Absorption des Malonsäuremethylesters zum Unterschied von Acetessigester keinen Einfluß hat, erklärt sich aus dem Fehlen einer Enolform bei jenem. Die Absorption des Mesityloxyds wird durch Basen nicht, die des *Acetons* durch SS. oder Basen kaum verändert. (Journ. Chem. Soc. London 103. 406—19. März. Belfast. Queens Univ. The Sir DONALD CURRIE Labb.)

FRANZ.

Jan Bielecki und Victor Henri, *Quantitative Untersuchungen über die Absorption ultravioletter Strahlen durch einbasische Säuren und Ester der Fettreihe*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2819; C. 1912. II. 1891.) Im wesentlichen schon

S. 587 und S. 1385 referiert. — Vff. ziehen aus ihren Unterss. den allgemeinen Schluß, daß in einem Körper von der Formel $C_nH_{2n+1}\cdot COO\cdot R$ ($R = H$ oder C_pH_{2p+1}) die Absorption sehr wenig von R abhängt, aber durch den übrig bleibenden Rest bestimmt und sehr stark durch die Größe von n beeinflusst wird. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1304—19. 26/4. [15/3.] Paris. Sorbonne. Physiol. Univ.-Lab.)
BUGGE.

W. A. Bone, *Oberflächenverbrennung*. Bei der langsamen Verbrennung von H und CO an erhitzten Oberflächen (S. 771) unterhalb 500° handelt es sich um den Fall eines unvollkommenen Katalysators und nicht, worauf NERNST privatim aufmerksam gemacht hat, um einen idealen Katalysator. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 968—69. 12/4. [14/3.] London. Imperial College of Science and Technology.) FRANZ.

Clément Berger, *Neue Methode zur Erhitzung mit brennbaren Gasen*. Eine eingehende Besprechung der Vorzüge und Anwendungsmöglichkeiten der *flammenlosen Oberflächenverbrennung* nach BONE (vgl. S. 771). (Revue générale de Chimie pure et appl. 16. 117—22. 13/4. Paris. Faculté des Sciences.) GRIMME.

Thomas Fred Eric Rhead und Richard Vernon Wheeler, *Der Vorgang der Verbrennung der Kohle*. Alle bei der *Verbrennung der Kohle* zu beobachtenden Tatsachen lassen sich durch die Hypothese erklären, daß ein primär gebildeter Komplex von Kohlenstoff und Sauerstoff bei der Temp. der Verbrennung gleichzeitig CO und CO_2 (Journ. Chem. Soc. London 101. 846; C. 1912. II. 412) abspaltet. So vermag Kohle bei allen Temp. bis zu 900° und wahrscheinlich noch darüber hinaus Sauerstoff sehr fest zurückzuhalten, der nicht durch Druckverminderung allein, sondern nur durch gleichzeitige Erhöhung der Temp., und zwar als CO und CO_2 wieder abgegeben wird. Im Vakuum ausgeglühte Kohle nimmt je nach der Temp. verschiedene Mengen O auf, bei höherer Temp. weniger als bei tieferer; eine physikalische Adsorption von O oder CO und CO_2 liegt aber nicht vor, da bei Druckverminderung kein Gas abgegeben wird, und CO und CO_2 von ausgeglühter Kohle garnicht aufgenommen werden. Anscheinend handelt es sich um einen lose gebundenen Komplex C_2O_n , der, bei 300° dargestellt, die Formel $C_{100}O$ haben würde; eine einheitliche chemische Verb. kann jedoch nicht angenommen werden, da die Zers. bei einer bestimmten Temp. unter Abpumpen der Prodd. nicht vollständig wird, sondern dauernde Steigerung der Temp. verlangt, so daß neben CO und CO_2 jedesmal eine dritte Substanz entstehen müßte, die dann wieder so bei etwas höherer Temp. zersetzt wird.

Läßt man zu ausgeglühter, auf eine bestimmte Temp. erhitzter Kohle eine zur Sättigung nicht ausreichende Menge O treten, so wird letzterer sehr schnell gebunden; er würde wohl auch in diesem Zustande bleiben, wenn nicht gleichzeitig ein Wärmeeffekt aufträte, der eine Abgabe von CO und CO_2 zur Folge hat, die natürlich um so kleiner ist, je tiefer die Versuchstemp., und je kleiner die Konzentration des O ist; aber selbst bei 900° und reinem O bleiben 14% des verbrannten O im Komplex. Bei einer bestimmten Zersetzungstemp. treten CO und CO_2 in einem konstanten Verhältnis auf; bis 550° wächst die als CO erscheinende Menge des gebundenen O ziemlich regelmäßig, um dann bei überschüssigem O schnell abzunehmen, weil jetzt die Rk.: $2CO + O_2 = 2CO_2$ schnell an Geschwindigkeit zunimmt, und die Kohle den O nicht mehr so schnell aufnimmt; oberhalb 750° gewinnt die Rk.: $CO_2 + C = 2CO$ einen merklichen Einfluß, der von der Zeit abhängt, in welcher CO_2 mit der Kohle in Berührung bleibt. Wenn man nun mit O gesättigte Kohle auf eine bestimmte Temp. erhitzt und einen schnellen Luftstrom darüber leitet, so treten CO und CO_2 in demselben Mengenverhältnis auf wie bei der Zers. des Komplexes bei derjenigen Temp., welche der beim Erhitzen im Luft-

strom durch den Wärmeeffekt veränderten Temp. gleich ist, solange diese unter 550° bleibt, woraus der Schluß gezogen werden muß, daß auch bei der normalen Verbrennung der Kohle CO und CO₂ sekundäre Prodd. sind, die durch Zersetzung eines primären Komplexes C₂O_v gebildet werden. (Journ. Chem. Soc. London 103. 461—89. März. Eskmeals.) FRANZ.

E. Abel und **G. Baum**, *Katalytische Studien. III. Katalytische Ablenkung.* (Forts. von ABEL, S. 1324.) Bei Gegenwart von Molybdänsäure liefert die Oxydation von Thiosulfat durch Wasserstoffsperoxyd in (essig)saurer Lsg. neben Tetrathionat auch Sulfat. Der auf die Sulfatbildung entfallende Reaktionsanteil entspricht der Gleichung: $4\text{H}_2\text{O}_2 + \text{S}_2\text{O}_3'' \rightarrow 2\text{SO}_4'' + 2\text{H}^+ + 3\text{H}_2\text{O}$. Das Äquivalentverhältnis zwischen verbrauchtem Wasserstoffsperoxyd und Thiosulfat variiert bei spureweisem Zusatz von MoO₃ je nach den Versuchsbedingungen zwischen 1 : 1 u. 8 : 1. Die Tetrathionatrk. selbst bleibt in weitem Umfange von der Ggw. der MoO₃ unbeeinflusst; die Sulfatrk. verläuft nicht über das Tetrathionat. Es liegt also ein Fall katalytischer Reaktionsablenkung vor. Die Geschwindigkeit der Sulfatrk. ist unabhängig von der H₂O₂- und proportional der Thiosulfat- und der MoO₃-Konzentration. H⁺-Ionen wirken beschleunigend. Geschwindigkeitsgleichung bei 25° (bezogen auf [H⁺] = 0, Zeit in Minuten, Konzentration in g-Formel-, bzw. Äquivalentgewichten): $-\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = 1500[\text{MoO}_3][\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]$. Die Gesamtgeschwindigkeit der durch die Ggw. von MoO₃ abgelenkten Rk. zwischen Thiosulfat und H₂O₂ ergibt sich aus der Superposition der beiden für den Einzelverlauf gültigen kinetischen Beziehungen (für 25°), wobei die in () befindlichen Größen die Anfangskonzentrationen, x u. y die zur Zeit t vorhandenen Konzentrationen des gebildeten Tetrathionats und Sulfats in den entsprechenden Einheiten bedeuten:

$$\frac{dx}{dt} = 1,53 [(\text{H}_2\text{O}_2) - x - y] \left[(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) - x - \frac{y}{8} \right],$$

$$\frac{dy}{dt} = 1500 [\text{MoO}_3] \left[(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) - x - \frac{y}{8} \right].$$

Der Mechanismus der Sulfatrk. ist wahrscheinlich der, daß H₂O₂ Molybdänsäure zu einer Permolybdänsäure, und diese Thiosulfat zu Sulfat oxydiert, und zwar derart, daß die erste Teilrk. mit außerordentlich großer, die zweite in ihrer Gesamtheit mit meßbarer Geschwindigkeit, selbst aber wieder in Stufen verläuft, deren geschwindigkeitbestimmende, langsame Stufe eine bimolekulare Rk. zwischen Persäure und Thiosulfat ist. — Die auswählende anorganische Katalyse zeigt Analogien mit dem selektiven Verlauf von Ferment- und Enzymrkk. (Monatshefte f. Chemie 34. 425—515. März 1913. [5/12.* 1912.]) GROSCHUFF.

E. Grimsehl, *Die Umkehrung der Spektrallinien*, besonders der Na-Linie, im objektiven Bilde des Spektrums läßt sich in einfacher und sicherer Weise mittels der vom Vf. beschriebenen Versuchsanordnung bewerkstelligen. Das Wesentliche ist hierbei der Brenner, der die Na-Flamme erzeugt. Er besteht aus einem großen Teclubrenner mit schlitzförmigem Aufsatz, über dem 2 mit NaCl-Lsg. getränkte Asbestpappen horizontal so angeordnet sind, daß sie einen ca. 8 mm breiten Spalt zwischen sich lassen. Es gelingt auch, die Umkehrung einiger Strontiumlinien zu demonstrieren. Statt der Asbestpappen sind dann flache, rechteckige Gefäße aus dünnem Messingblech zu verwenden, die mit konz. Strontiumlg. gefüllt werden. Die nötigen App. sind von A. KRÜSZ, Hamburg, Adolfsbrücke 7, u. Gebr. RUHSTRAT, Göttingen, zu beziehen. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 26. 79—81. März. Hamburg.) KEMPE.

Anorganische Chemie.

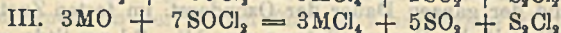
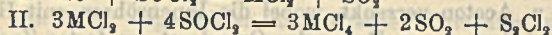
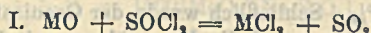
J. Rothmund und A. Burgstaller, *Über die Geschwindigkeit der Zersetzung des Ozons in wässriger Lösung.* (Vgl. ROTHMUND, NERNST-Festschrift 391; C. 1912. II. 1261.) Um bei der Darst. des Ozons jede Möglichkeit der B. von Stickstoffoxyden auszuschließen, wurde der erforderliche Sauerstoff elektrolytisch aus verd. H_2SO_4 entw.; die Ozonisierung erfolgte nach dem Trocknen mit konz. H_2SO_4 u. P_2O_5 . Der Ozonisor selbst, im wesentlichen nach dem SIEMENS-BERTHELOT'schen Prinzip konstruiert, bestand aus 6 Doppelröhren von ca. 20 cm Länge, welche paarweise U-förmig gebogen und so zusammengeschaltet wurden, daß sie vom Gasstrom hintereinander passiert wurden. — Der erzielte Prozentgehalt an Ozon war sehr schwankend, auch bei anscheinend gleichen Versuchsbedingungen. Trockenheit des Sauerstoffs ist günstig, doch wohl nur bis zu einer gewissen Grenze, da die Ausbeute sukzessive schlechter wurde, wenn der sorgfältig getrocknete O den App. längere Zeit passiert hatte, während der Wiedereintritt geringer Mengen von Feuchtigkeit den früheren leistungsfähigen Zustand mit einem Male wieder herstellte. — Bei Zimmertemp., wobei die Temp. des W. in den Innenröhren des Ozonisors auf ca. 30° stieg, wurden im Durchschnitt 7 Gew.-% Ozon erhalten, bei 0° und Innenkühlung mit Eis bis 15%, bei Außenkühlung mit Eis-Kochsalz u. Innenkühlung mit Eis bis 17,5%. Schließlich wurde der Ozonisor in ein Gemisch von fester CO_2 u. Aceton versenkt, wobei die Innenröhren mit Hg gefüllt waren, das sich während der ganzen Dauer der Ozondarst. im festen Zustande erhielt; bei einer Geschwindigkeit des Sauerstoffatoms von $1\frac{1}{2}$ –2 l pro Stde. wurden so durchschnittlich 25%, häufig bis 30% Ozon erzielt. — Die durch Kondensation mit fl. Luft und fraktionierte Dest. zu erzielende Steigerung des Ozongehaltes steht in keinem Verhältnis zu der dadurch verursachten Komplikation. — Über konz. H_2SO_4 ist Ozon recht beständig; die Vf. fanden bei einem Durchschnittsgehalt von 10% Ozon u. Zimmertemp. eine Abnahme von ca. 5% der vorhandenen Ozonmenge in 24 Stdn.

Ozon reagiert mit alkal. oder neutraler Kaliumjodidlösung genau nach der Gleichung: $O_3 + 2KJ + H_2O = O_2 + J_2 + 2KOH$; die zur jodometrischen Best. erforderlichen Titerflüssigkeiten (KJ, Na_2CO_3 , ferner H_2SO_4) dürfen Eisen auch nicht in Spuren enthalten, da dieses die durch den O bedingte Nachbläuung katalytisch beschleunigt. Die in der Mehrzahl der Verss. schwach sauren Ozonlsgg. wurden in das mit überschüss. Na_2CO_3 versetzte KJ unter Umschütteln gegossen, so daß die Gefahr einer lokalen s. Bk. der Fl. vermieden wurde; als Kriterium dafür diente das Ausbleiben einer stärkeren, auf H_2O , hinweisenden Nachbläuung nach dem Austitrieren. — Es wurde festgestellt, daß sich bei der Zers. des gelösten Ozons kein anderes Endprod. bildet als O . — Die Darst. der wss. Ozonlösungen (App. siehe Original) erfolgte bei 0° .

Bei den Verss. in saurer Lsg. zeigte sich, daß die Zersetzungsgeschwindigkeit des gelösten Ozons unter anscheinend gleichen Bedingungen sehr variabel war, doch waren Bemühungen, diese Unregelmäßigkeiten auf die Anwesenheit eines Katalysators zurückzuführen, ergebnislos. So erwiesen sich Zusätze von $CuSO_4$, kolloidaler Platinlsg. u. Stannosulfat (nach BREDIG durch Elektrolyse von Natriumsulfat mit einer Zinnanode erhalten), ferner Verwendung eines innen mit Paraffin überzogenen Kölbchens als wirkungslos; die beobachtete starke Erhöhung der Zersetzungsgeschwindigkeit bei Zusatz von Kaolin ist sehr wahrscheinlich auf partielle Neutralisation der H_2SO_4 durch Kaolin zurückzuführen. — In alkal. Lsg. waren Unregelmäßigkeiten nicht deutlich bemerkbar. Die Zers. des Ozons geht in einigermaßen stark s. Lsgg. langsam vor sich; ihre Geschwindigkeit nimmt mit abnehmen-

der Konz. des Wasserstoffions zu, aber nicht proportional derselben, sondern langsamer. In den stärksten der untersuchten sauren Lsgg. (0,01-n.) verläuft die Rk. annähernd nach der 2. Ordnung, in den schwächer sauren und den alkal. Lsgg. liegt ihre Ordnung zwischen der 1. und 2. — Macht man die Annahme, daß sich 2 Rkk. superponieren, von denen die eine mono-, die andere dimolekular ist, so gelangt man zu der Differentialgleichung: $\frac{dx}{dt} = A(a - x)^2 + B(a - x)$, durch welche sich die Verss. gut darstellen lassen. In den sauren Lsgg. überwiegt das erste Glied, der Verlauf der Rk. ist daher annähernd dimolekular; in den schwächer sauren u. alkal. Lsgg. kommt die monomolekulare Rk. mehr zur Geltung. (Monatshefte f. Chemie 34. 665—92. 24/4. [9/1.*] Prag. Physikal.-chem. Inst. d. deutschen Univ.) HÖHN.

H. B. North und A. M. Hageman, *Über die Einwirkung von Thionylchlorid auf die Oxyde der Metalle und Metalloide.* (Vgl. NORTH, Journ. Americ. Chem. Soc. 32. 184; C. 1910. I. 805.) Die Einw. von Thionylchlorid auf ein Metalloxyd resultiert in der B. eines *Metallchlorids* unter Infreihetsetzen von schwefeliger S. nach I. Bildet ein Metall jedoch zwei Reihen von Salzen, so geht das Oxyd der niederen Reihe, wenn es mit einem Überschuß von Thionylchlorid versetzt wird, in das Chlorid der höheren Reihe über. Das Reagens scheint also zuerst als



Chlorierungsmittel, dann als Oxydationsmittel zu wirken (vgl. II., worin M als zwei- und vierwertiges Metall angenommen wird). III. ist die Summengleichung von I. u. II., und die Endprodd. sind hier neben dem Chlorid stets schwefelige S. und Schwefelchlorür. — Beschrieben wird die Einw. von Thionylchlorid auf Zinkoxyd bei 150° (B. von wasserfreiem, in Thionylchlorid wl. ZnCl₂), Cadmiumoxyd bei 200° (B. von in Thionylchlorid und fl. SO₂ wl. CdCl₂), Arsentrioxyd (B. von AsCl₃ in der Kälte), Antimontrioxyd (B. von SbCl₃ in der Kälte; mit überschüssigem Thionylchlorid B. von SbCl₅), Wismutoxyd (B. von BiCl₃ bei 150—200°), Ferrioxyd (B. von in Thionylchlorid sl. FeCl₃), Magnesiumoxyd (B. von MgCl₂ bei 150—200°), Silberoxyd (B. einer Spur AgCl bei 150°), Cuprioxyd (B. von CuCl₂ bei 200°) und Cuprooxyd (B. von CuCl₂, S₂Cl₂ und SO₂ bei 200°). BeO, CaO, SrO, Al₂O₃ und SnO₂ werden bis 200° nicht angegriffen, ebensowenig Cr₂O₃, entgegen DARZENS u. BOURION (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 270; C. 1911. II. 1201). (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 352—56. April. [6/2.] RUTGERS Coll. New Brunswick, N. Y.) BLOCH.

Alfred Stock und Kurt Friederici, *Über das Tetraphosphortrisulfid, P₄S₃, und ein neues Phosphoroxydisulfid, P₄S₃O₄.* (Über die Schwefelphosphorverbindungen VIII.; VII. vgl. STOCK, HERSCOVICI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1223; C. 1910. I. 2007; vgl. auch STOCK, RUDOLPH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 150; C. 1910. I. 897.) Zur Darst. von reinem P₄S₃ wird das käufliche Sulfid durch Behandeln mit Wasserdampf, Aufnehmen in CS₂ usw. gereinigt. Durch Abkühlen warm gesättigter Benzollsgg. bei Luftabschluß oder durch vorsichtige Sublimation im tiefen Vakuum bei 110° erhält man Präparate vom Schmelzintervall 173—174,5° (korr.). Gegen Temperaturerhöhung ist P₄S₃ bei Abwesenheit von Sauerstoff u. Feuchtigkeit sehr beständig. Selbst bei 700° zers. sich der Dampf desselben kaum; dagegen zers. sich das sogenannte Phosphorpentasulfid, P₄S₁₀, größtenteils, wenn es durch ein evakuiertes rotglühendes Rohr hindurchdest. wird.

Das beim Stehen an der Luft oder beim Durchleiten von Sauerstoff durch Lsgg. des P_4S_8 sich bildende Oxydationsprod. (vgl. STOCK, FRIEDERICI, Ztschr. f. angew. Ch. 25. 2201; C. 1912. II. 2027) ist ein Phosphoroxysulfid von der Bruttoformel $P_4S_8O_4$. Zur Darst. wird — unter sorgfältigem Ausschuß von Feuchtigkeit — durch die Lsg. von 10 g P_4S_8 in 40 ccm reinem trocknen CS_2 bei Zimmertemp. 240 Stdn. lang trockener, mit CS_2 -Dampf gesättigter Sauerstoff geleitet; man wäscht und zentrifugiert mit viel CS_2 und befreit davon im Vakuum über P_2O_5 und durch etwa 24-std. Überleiten von Wasserstoff bis zur Gewichtskonstanz. Es ist ein augenscheinlich nicht krystallinisches, unlösliches, gelblichweißes, lockeres Pulver von D. 1,96 bei Zimmertemp. In der Hitze zers. es sich: im Schmelzpunktröhren wird es bei 150° feucht und schmilzt gegen 250° zu einer goldgelben Fl., in welcher weißliche Teilchen umberschwimmen; im absoluten Vakuum auf 400° erwärmt, liefert es einen nichtflüchtigen, durch W. unter Phosphorwasserstoff- und Schwefelwasserstoffentw. zersetzbaren Rückstand, und ein Sublimat verschiedenflüchtiger, weiß und gelb gefärbter Stoffe, unter denen sich P_4S_8 und wahrscheinlich auch das unzersetzt sublimierbare krystallinische Phosphoroxysulfid, $P_4S_8O_4$, befindet; die Molekulargröße entspricht wohl der einfachen Formel $P_4S_8O_4$. Es zeigt große Empfindlichkeit gegen W.; an der Luft zerfließt es mindestens so schnell, wie P_2O_5 ; in größeren Mengen mit k. W. in Berührung gebracht, entzündet es sich; bei vorsichtigem Eintragen löst es sich in W. unter B. einer milchigen Trübung von Schwefel fast vollständig auf; mit NaOH bildet es eine gelbliche Lsg., welche sich beim Erwärmen unter Entw. phosphinhaltigen Wasserstoffs entfärbt. — Die Oxydierbarkeit des P_4S_8 bewirkt wohl auch die Leichtentzündlichkeit, welcher die Verb. ihre Anwendung zu Zündmassen verdankt. Viel schneller als durch Sauerstoff werden die Lsgg. des P_4S_8 , z. B. in CCl_4 , durch Ozon oxydiert; hierbei geht das zunächst ausfallende $P_4S_8O_4$ in ebenfalls unl., O-reichere, bräunlich gefärbte Substanzen über — vorübergehend entsteht wahrscheinlich $P_4S_8O_7$; — zugleich aber entweicht Schwefel als SO_2 . Die höher oxydierten Präparate ähneln in ihrem Verhalten dem $P_4S_8O_4$; mit NaOH liefern sie aber im Gegensatz dazu eine farblose Lsg., welche in der Hitze kein Gas entw. — Verschiedene Ähnlichkeiten des Oxysulfids $P_4S_8O_4$ und des Sulfids P_4S_7 lassen vermuten, daß das Oxysulfid als ein P_4S_7 anzusehen ist, in welchem 4 S-Atome durch O ersetzt sind. Die Analogie zwischen $P_4S_8O_4$ und P_4S_7 drückt sich ferner darin aus, daß P_4S_8 durch Schwefelaufnahme fast genau so leicht in P_4S_7 übergeht, wie durch Sauerstoffaufnahme in $P_4S_8O_4$. Auch durch einen großen Überschuß von Schwefel wird P_4S_8 bei niedriger Temp. nur in P_4S_7 , nicht in P_4S_{10} übergeführt.

Bezüglich des früher (C. 1912. II. 2027) gezogenen Schlusses, daß das im DRP. 239162 erwähnte Phosphorsulfid P_4S_{10} kein einheitlicher Stoff, sondern ein Gemisch von P_4S_8 und Schwefel ist, wird gezeigt, daß P_4S_8 und Schwefel in CS_2 beim Siedepunkt des letzteren mindestens größtenteils unverbunden nebeneinander vorhanden sind. Indessen sprechen doch einige Tatsachen dafür, daß eine gewisse gegenseitige Beeinflussung zwischen gelöstem P_4S_8 und S stattfindet; mit S versetzte Lsgg. von P_4S_8 in CS_2 oxydieren sich langsamer, als reine P_4S_8 -Lsgg.; u. während man aus Lsgg. von reinem Schwefel in CS_2 den ersten sehr leicht durch Schütteln mit Hg oder Cu völlig entfernen kann, macht dies Schwierigkeiten, sobald die Lsgg. außer Schwefel auch P_4S_8 enthalten. — Erhitzt man ein Gemisch von P_4S_8 und Schwefel auf 100° , so daß starke Selbsterhitzung vermieden wird, so entsteht, wie groß man auch den Überschuß an Schwefel wählt, nur P_4S_7 . Es ist bemerkenswert, daß sich P_4S_7 auch aus P_4S_8 und P_4S_{10} bei verhältnismäßig niedrigen Temp. bildet.

Die von MAI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1233; C. 1911. II. 69) für die Phosphorsulfide vorgeschlagenen Formeln sind schwer in Einklang zu bringen damit,

daß P_4S_7 bei der Zers. mit Lauge Phosphin und Wasserstoff gibt; dies ist nicht zu erwarten, wenn alle P-Atome im P_4S_7 fünfwertig sind. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1380—87. 26/4. [12/4.] Anorg.-chem. Inst. Techn. Hochsch. Breslau.) BLOCH.

H. Guilleminot, *Über die Änderung des elektrischen Widerstandes des von X-Strahlen und Radiumstrahlen bestrahlten Sells.* Die vom Vf. erhaltenen numerischen Ergebnisse (Tabelle muß im Original nachgesehen werden) gestatten, für jeden Anfangswiderstand einer Selenzelle die Änderung mit der Zeit unter dem Einfluß einer X-Strahlung oder Radiumstrahlung von bestimmter Intensität zu entnehmen. Die Ergebnisse lassen sich verwenden: 1. zur genauen Feststellung des Grades der Konstanz von X-Strahlenröhren, 2. für genaue radiometrische Messungen, 3. zur Berechnung der Strahlenabsorption von Filtern. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 1155—57. [14/4.*]) BUGGE.

David Leonard Chapman und Leo Kingsley Underhill, *Die Reaktion zwischen Chlor und Wasserstoff. Der Einfluß der Masse.* (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 97. 845; C. 1910. II. 135.) Um den Einfluß der Masse in photochemischen Rkk. bestimmen zu können, muß man unter Bedingungen arbeiten, unter denen das Energieintegral in einer Versuchsreihe konstant bleibt. In der Rk. zwischen Wasserstoff und Chlor erreicht man dies dadurch, daß man bei konstanter Lichtintensität von einer konstanten Chlorkonzentration ausgeht und den Partialdruck des H variiert. Um die Wrkg. einer spurenweisen Verunreinigung des elektrolytischen H durch O zu eliminieren, wird in Ggw. von O konstanter, relativ geringer Konzentration gearbeitet. Bei Zunahme der H-Konzentration von O ab, wächst die Empfindlichkeit des Gemisches (relative Geschwindigkeit der HCl-Bildung) anfangs sehr schnell zu einem Maximum u. nimmt dann langsam wieder ab. Das Gemisch gleicher Raunteile Cl u. H ist niemals das empfindlichste, das Maximum liegt stets bei erheblich geringerer Menge H; ein solches Gemisch ist noch nicht einmal doppelt so empfindlich wie dasjenige, das nur 3% H enthält; wächst die Menge des H von 1 auf 2 Volumina, so sinkt die Empfindlichkeit von 10 auf 7. Diese Tatsachen sind mit der aus den Verss. mit Cl und CO gezogenen Folgerung von WILDERMAN (Phil. Trans. 199. 337), daß die Geschwindigkeit der Konzentration der farblosen Komponente proportional ist, nicht zu vereinen. Sie widersprechen auch der Anschauung WEIGERTS (Ann. der Physik. [4] 24. 243; C. 1908. I. 92), die zu demselben Schluß führen würde, während doch in Wirklichkeit die Geschwindigkeit von einer bestimmten Menge H ab hiervon fast unabhängig ist.

Dagegen kommt man unter Beschränkung auf die mit einem starken Abfall des chemischen Potentials verbundenen Rkk. zu einer in ihren Konsequenzen mit den Tatsachen übereinstimmenden Theorie, wenn man annimmt, daß das vom Cl absorbierte Licht in eine Art von Vibrationsenergie übergeht, die zum Teil durch den Sauerstoff nach der Größe der beiden Partialdrucke in Temperaturwärme übergeführt wird, zum andern Teil aber in eine höchst aktive aktinische Energie verwandelt wird, die das Cl äußerst aktiv macht, und die ebenfalls verloren gehen kann; ist aber H im Gemisch vorhanden, so wird ein Teil dieser Energie zur Förderung der Rk. verbraucht. Die Abnahme der Geschwindigkeit der Rk. oberhalb einer gewissen H-Konzentration erklärt sich daraus, daß H wie O einen wenn auch geringen Teil der Vibrationsenergie vernichten kann. (Journ. Chem. Soc. London 103. 496—508. März. Oxford. Jesus College. Sir Leoline JENKINS Lab.) FRANZ.

William C. Moore, *Königswasser. II. Die Wirkung von Chloridionen auf das Potential der Salpetersäureelektroden.* In Fortsetzung einer früheren Arbeit (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 1091; C. 1911. II. 1414) sollte hier festgestellt werden,

welche Wrkg. die Ggw. von Chloridionen auf das Oxydationspotential von Salpetersäure hat. Es zeigte sich unmöglich, einen konstanten Wert für das Oxydationspotential der mit NO gesättigten $\frac{1}{10}$ -n. HNO_3 -Elektrode zu erhalten, wegen des Anwachsens der Konzentration der salpetrigen S. als Folge der direkten Reduktion der HNO_3 zu HNO_2 durch das NO, und wegen der Reduktion der Nitrationen zu Nitritionen. Das Chloridion drückt das Potential der HNO_3 -Elektrode herab, wahrscheinlich weil es die Tendenz zur B. von Nitritionen vermindert. Wo keine HNO_3 von außen eingeführt wird, dauert diese Wrkg. wahrscheinlich an. Das Oxydationspotential einer $\frac{1}{10}$ -n. HNO_3 im Gleichgewicht mit HNO_2 und NO bei Atmosphärendruck ist genau bestimmt, und Chloridionen haben keine Wrkg. darauf. Gegen $\frac{1}{10}$ -n. Kalomelektrode bei $25,17 \pm 0,02^\circ$ gemessen, beträgt es 0,4723 Volt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 333—40. April. [30/1.] Columbia. Univ. NICHOLS Lab. of inorgan. Chem.)

LEIMBACH.

E. Beckmann und R. Hanslian, *Verhalten von Jod zu Schwefel, Selen und Tellur*. (Vgl. Ztschr. f. anorg. Ch. 77. 275; C. 1912. II. 1894.) In Jod gelöster Schwefel zeigt sowohl beim F. (114°) als beim Kp. (184°) desselben die Molekulargröße S_8 (kryoskopisch gef. 7,7—8, ebullioskopisch 6,9—7); dabei ist es nicht von wesentlichem Belang, ob präzipitierter, in CS_2 l. oder darin unl., plastischer S verwendet wird. — Bei Selen sinken dagegen die Molekulargewichtswerte in Jod noch unter Se_8 ; kryoskopisch gef. $\text{Se}_{1,33-1,36}$, ebullioskopisch $\text{Se}_{1,36-1,38}$; eine Dissoziation durch die Temperaturerhöhung $104-184^\circ$ ist also nicht zu bemerken. Da in indifferenten Lösungsmitteln auch bis zu höheren Temp. das Molekül Se_8 erhalten bleibt, muß der Zerfall in Jodlösung dem Einfluß des Jods selbst zugeschrieben werden. Dies erscheint um so bemerkenswerter, als Eisen durch Jod nur bis zu Doppelmolekülen aufgespalten wird, u. nach OLIVARI in Jodlsgg. bei organischen SS. assoziierte Moleküle gefunden werden.

Zu kryoskopischen Verss. in Anthrachinon wurde zwecks konstanter Heizung das Außenbad unter möglichster Einhaltung der Konvergenztemp. im Versuchsrohr ein elektrischer Heizmantel konstruiert (Abbildung im Original), der während 2-stdg. Versuchsdauer eine einmal eingestellte Temp. auf wenige Zehntelgrad konstant halten ließ. Die kryoskopische Konstante des Anthrachinons (F. 277°) wurde mit gelöstem Benzil im Mittel zu 148 gefunden. Die Molekulargewichtswerte für in Anthrachinon gel. S u. S_8 zeigen, daß beide in indifferenten Mitteln bis gegen 300° ihre großen Moleküle S_8 , bzw. Se_8 nahezu beibehalten (gef. für S im Mittel M-G = 249, für Se M-G = 602). — Da Mitausscheidung von gelöster Substanz die Molekularwerte erhöht, wurden diese Werte noch ebullioskopisch bestätigt; für solche Verss. eignete sich *Diphenyl* (Kp. 255°), dessen ebullioskopische Konstante im Mittel zu 59,3 gefunden wurde. Schwefel ergab darin ein Mol.-Gew. von durchschnittlich 240,5, Selen 640. Zu den Verss. wurde ein speziell konstruiertes Thermometer mit Stickstofffüllung u. über dem Quecksilbergefäß erweiterter Capillare verwandt (Abbildung im Original).

Amorphes Tellur des Handels (MERCK) bestand im Mittel aus 40% Tellur u. 60% Telluroxyd; wegen der leichten Oxydierbarkeit des amorphen Te, besonders bei Ggw. von Feuchtigkeit, wurde zu den Verss. immer nur kristallinisches, durch Sublimation im Vakuum gereinigtes Te angewandt. Bei Einw. von Te auf Jod zeigt sich im Gegensatz zu Se eine stark exotherme Rk.; die kryoskopischen Werte ($142-181$, entspr. $1,07-1,58$ Te) lassen darauf schließen, daß in verd. Lsgg. ein Teil des Te bis zu Einzelatomen aufgespalten ist; beim Ansteigen der Konz. bis ca. 1% erreichen die Spaltungstücke noch nicht das Doppelatom. — Roter Phosphor reagiert mit geschm. Jod unter Aufspaltung des Moleküls bis zu P_1 (gef. im Mittel 32,4). Verss. mit Phosphoniumjodid, bzw. Ammoniumjodid scheiterten wegen

eintretender Zers. (Ztschr. f. anorg. Ch. 80. 221—34. 8/4. [10/2.] Berlin-Dahlem. Kaiser WILHELM-Inst. f. Chemie.) HÖHN.

Wilhelm Biltz, *Über die Tensionen von Metallammoniakverbindungen.* (Vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 67. 561; C. 1909. II. 1714.) Vf. weist zunächst nach, daß EPHRAIM (S. 1159 u. 1160) infolge Verkennung der Bedeutung und Definition des Ausdrucks „Bildungswärme“ zu falschen Schlüssen gelangt ist. Für die These, daß der Abbau der Ammoniakate zu NH_3 -ärmeren Prodd. sukzessive unter Abspaltung immer nur eines NH_3 -Mol. erfolge, und daß auch sämtliche Abbaustufen wenigstens in labiler Form wirklich existieren, liegt kein Anlaß vor. Damit entfällt auch die Annahme einer Besonderheit der Hydrate gegenüber den Ammoniakaten. Zur weiteren Stütze seiner Ansicht teilt Vf. noch sorgfältige Messungen an *Hexamminnickelobromid*, $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{Br}_2$, nach der statisch-manometrischen und der dynamischen (Durchströmungs-) Methode mit. Das Hexamin geht, ohne eine Zwischenstufe zu passieren, bei $230\text{--}240^\circ$ und Atmosphärendruck direkt in *Diamminnickelobromid*, $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$, (hellgelbgrüne; in k. W. l.; wss. Lsg. setzt nach kurzer Zeit Hydroxyd ab) über. Beim Trocknen des Hexamins bei Zimmertemp. über P_2O_5 findet allmählich ebenfalls ein direkter Übergang in das Diammin statt. (Ztschr. f. physik. Ch. 82. 688—94. 1/4. [6/2.] Clausthal i. H. Chem. Lab. der Bergakademie.) GROSCHUFF.

H. Buisson und Ch. Fabry, *Über die Wellenlängen der Linien des Kryptons.* Vf. bestimmten die Wellenlängen der grünen und gelben Linie im Spektrum des Kryptons zu 5570, 2908 und 5870, 9172 (bezogen auf die von BENOÎT, FABRY und PEROT gegebene Wellenlänge der roten Cadmiumlinie, für Luft bei 15° u. normalem Druck). Die äußerst feinen Linien eignen sich besonders für Interferenzmessungen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 945—47. [25/3.*]) BUGGE.

John Norman Collie und Hubert Sutton Patterson, *Die Anwesenheit von Neon in Wasserstoff nach dem Durchgange der elektrischen Entladung bei niedrigen Drucken durch den letzteren.* Teil I. (J. N. COLLIE). Flußspat oder Calciumfluorid fñhrt sich bei der Bestrahlung mit Kathodenstrahlen an der Oberfläche tief purpurn; die Ursache dieser Erscheinung besteht wahrscheinlich in der B. von metallischem Calcium, da die Farbe bei Einw. von W. unter Auftreten einer alkal. Rk. verschwindet. Als zwecks Nachweises des demnach zu erwartenden Fluors das abgegebene Gas spektroskopisch untersucht wurde, wurden hauptsächlich H und CO gefunden und auÙer diesen noch SiF_4 u. O, der auch durch Zers. von W. entstanden sein konnte. Es gibt kaum Proben von CaF_2 oder Glas, die bei starkem Erhitzen oder unter dem Einfluß von Kathodenstrahlen diese Gase nicht abgeben. Nach dem Durchfunken des Gasgemisches blieb bei der Behandlung mit Holzkohle u. fl. Luft ein Rückstand, welcher Neon enthielt. Dasselbe Resultat wurde erhalten, als CaF_2 durch gereinigte ca. 10 Jahre alte Glaswolle ersetzt wurde. Auch in Wasserstoff von geringem Druck wurde nach der Einw. der Kathodenstrahlen bei gleichzeitigem Erhitzen des Rohres Neon erhalten. Von eingedrungener Luft kann das Neon nicht stammen, da es N-frei ist, der verwendete H u. O waren frei von Neon, Glas u. das als Elektrodenmaterial benutzte Al geben beim Schmelzen kein Neon ab, endlich wird Glas, bis nahe zum Erweichen erhitzt, für atmosphärisches Neon oder Helium nicht durchlässig, was auch nicht unter dem Einfluß der Kathodenentladung eintritt. In einer mit H gefüllten Entladungsröhre, die vollständig von einer zweiten Röhre umgeben war, in der ein solches Vakuum bestand, daß kein Funken hindurch ging, konnte nach zweitägigem Betriebe die gewöhnlich beobachtete Menge Neon nachgewiesen werden; die äußere Röhre enthielt jedoch

einen 50 mal so großen, durch Holzkohle u. fl. Luft nicht kondensierbaren Rückstand, der hauptsächlich aus *Helium* und einer nachweisbaren Menge Neon bestand. Im ganzen wurde bei 35 Verss. dieses noch unerklärte Auftreten von Neon ausnahmslos festgestellt.

Teil II. (H. S. PATERSON). Nimmt man an, daß die M. der Atome eine ähnliche Ursache hat wie die der Elektronen, daß also die Formel für die M. der Elektronen: $m = 2e^2/3a$ auch für Atome gilt, so findet man für den Radius a der kugelförmig vorgestellten Atome kleinere Werte als nach anderen Methoden, was jedoch an sich keine Schwierigkeit macht, da es sich hier nur um den Raum der Hauptmasse handelt. Aus den Verhältnissen der Ladungen und der Massen des α -Teilchens u. des H' folgt dann aber, daß beide dasselbe a haben müssen, so daß *Wasserstoff* in *Helium* übergehen müßte, wenn dem H' mittels einer elektrischen Entladung eine zweite Ladung zugeführt werden könnte. Bei der experimentellen Prüfung dieser Hypothese wurden, anfangs unabhängig von COLLIE, ganz ähnliche Resultate erhalten; nur wurden bei 4 von 15 Verss. neben dem immer in überwiegender Menge vorhandenen Neon Spuren von *Helium* beobachtet. Ein Vers. mit dem doppelwandigen Rohr von COLLIE, bei welchem das äußere Rohr mit O von 15 mm gefüllt war, ergab auch im äußeren Rohr fast reines Neon neben wenig *Helium*. (Journ. Chem. Soc. London 103. 419—26. März. London. Univ. College Leeds. Univ.)

FRANZ.

E. Rengade und N. Costeanu, *Über die wasserfreien Sulfide der Alkalimetalle.*

Diese Sulfide wurden dargestellt ähnlich wie die wasserfreien Alkalioxyde (vgl. RENGADE, Ann. Chim. et Phys. [8] 11. 348; C. 1907. II. 1587) durch direkte Verb. von Schwefel mit einem großen Überschuß des Metalls u. Entfernung des letzteren durch Dest. im Vakuum. Es wurden in einem evakuierten, umgekehrten U-Rohr, dessen beide Schenkel durch eine Capillare verbunden sind, Schwefeldämpfe auf geschmolzenes, vorher eindest. Metall geleitet, dieser Schenkel mehrere Stunden lang auf einer geeigneten Temp. zwischen 200 u. 300° gehalten, das überschüssige Metall nach der Rk. in den kalt gehaltenen Teil des U-Rohres überdest. u. letzteres an der Capillare weggeschmolzen. Zur Analyse wurde der das Sulfid enthaltende Schenkel unter W. geöffnet; die Verb. war vollständig klar u. farblos l. u. wurde durch H₂O, in Ggw. von NH₃ oxydiert; da die Lsg. gegen Helianthin neutral reagierte, so war keine B. von Subsulfiden erfolgt. Die erhaltenen Prodd., *Natriumsulfid*, Na₂S, *Kaliumsulfid*, K₂S, u. *Rubidiumulfid*, Rb₂S, sind weiße, mikrokristallinische Pulver und werden bei höherer Temp. gelb; sie sind weniger gefärbt als die Oxyde und weniger l. in den Metallen, krystallisieren also schwieriger. Die Löslichkeit wächst mit dem Atomgew. Das *Caesiumsulfid* bildet größere Nadeln; das *Natriumsulfid* konnte noch nicht krystallisiert erhalten werden, wohl wegen seiner äußerst geringen Löslichkeit im Metall. — In chemischer Hinsicht erscheinen die Alkalisulfide beständiger als die Oxyde; das Licht scheint sie nicht zu verändern, wasserfreies Ammoniak nicht anzugreifen; sie schm. erst bei der Temp. von weichwerdendem Glas, indem sie sich rot färben, in Persulfide verwandeln u. Metaldämpfe ausstoßen. Sie sind leicht oxydierbar; bei Berührung mit einem erhitzten Glasstab leuchten sie u. verbrennen wie Zunder. An der Luft zerfallen alle außer dem *Natriumsulfid* unter Verwitterung. In W. geworfen, lösen sie sich unter Zischen u. Wärmeentw., aber ohne Explosion. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 791—93. [10/3.*].)

BLOCH.

Karl Grünberg, *Beitrag zur Kenntnis der natürlichen krystallisierten Carbonate des Calciums, Magnesiums, Eisens und Mangans.* Die krystallisierten Carbonate des Calciums, Magnesiums, Eisens und Mangans kommen nebeneinander in

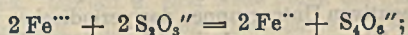
der Natur vor als *Ankerite*, Ca-haltige Mischsalze der Doppelsalze CaMgC_2O_6 , CaFeC_2O_6 , u. CaMnC_2O_6 , bei denen die Summe der Molekularprocente CaCO_3 gleich der Summe der Molekularprocente ($\text{MgCO}_3 + \text{FeCO}_3 + \text{MnCO}_3$) ist, u. deren D. bei alleinigem Vorhandensein der beiden Komponenten CaMgC_2O_6 und CaFeC_2O_6 linear zunimmt von 2,822 für CaMgC_2O_6 bis zu 3,27 für CaFeC_2O_6 und als *Braunspäte*, Ca-freie Mischsalze der Verbb. MgCO_3 , FeCO_3 und MnCO_3 . Die Mischungskomponenten können homogen oder zonar im Krystall verteilt sein. Beim Erhitzen im CO_2 -freien Luftstrom beginnen Braunspäte und Magnesite bei $360^\circ \pm 10^\circ$, Ankerite u. Dolomite bei $500^\circ \pm 15^\circ$ und Calcite bei $570^\circ \pm 15^\circ$ Zers. zu zeigen. Beim Erhitzen im CO_2 -Strom liegt die Temp. für den Beginn einer Zers., wenn kein Mn vorhanden ist, bei Braunspäten und Magnesiten bei $570^\circ \pm 15^\circ$. Ankerite und Dolomite zerfallen dagegen, indem die an Mg u. Fe gebundene CO_2 -Menge bei $700^\circ \pm 20^\circ$ abzugeben begonnen wird und bei $770^\circ \pm 20^\circ$ vollständig ausgetrieben werden kann, während der an Ca gebundene CO_2 -Rest zusammen mit der des Calcits erst oberhalb $900^\circ \pm 20^\circ$ wegzugehen beginnt. Bei künstlichem Dolomit konnte auch in CO_2 -freiem Luftstrom ein solcher Mol.-Zerfall beim Erhitzen beobachtet werden. Hier gab der Mg-Gehalt bei $500^\circ \pm 15^\circ$ und der Ca-Gehalt bei $530^\circ \pm 15^\circ$ sein CO_2 völlig ab. Ggw. von Mn kann bei Braunspäten und Ankeriten im CO_2 -Strom die Zersetzungstemp. bei dem vorhandenen Eisen- und Mangancarbonat um etwa 100° erniedrigen, während sie auf den Mg-Gehalt, sowie im CO_2 -freien Luftstrom nur zersetzungsbeschleunigend zu wirken scheint. Die Korngröße übt nur geringen Einfl. auf die Zersetzungstemp. und -geschwindigkeit aus. Letztere wird durch Erhitzen im feuchten Gasstrom beschleunigt. Die mineralogische Zus. eines Gemenges von Calcit, Ankerit u. Braunspat läßt sich quantitativ durch Erhitzen im CO_2 -freien Luftstrom bestimmen, im CO_2 -Strom ist dies nur für Ankerit- u. Braunspatgemische durch partielles Zersetzen möglich. Ersteres Verf. wurde als mikrochem. Rk. im Dünnschliff verwendet. Normale HCl zersetzt bei ungefähr gleicher Korngröße in 1 Std. die fast gleiche Menge Braunspatpulver, wie $\frac{1}{10}$ -n. in bereits $\frac{1}{2}$ Std. Ankeritsubstanz. Die Mischsalznatur beider Mineralien tritt hierbei insofern hervor, als sich die Fe-haltigen Verbb. schneller als die Mg-haltigen zersetzen, so daß Ätzfiguren bei größerem Gehalt an Fe und Mg nicht erhalten werden können. Ankerite und Dolomite zersetzen sich in HCl als solche. Der entgegengesetzte Schluß HAUSHOFERS (Sitzungsber. Bayr. Akad. d. Wiss. 11. 220) wurde als falsch nachgewiesen. Dasselbe gilt für das Verhalten gegen Kupfernitratlg., nur daß hier die Lösungsunterschiede noch größer sind, und daß die Mg-haltigen Verbindungen sich schneller als die Fe-haltigen umsetzen. Zwei sog. „uneigentliche Dolomite“ (vgl. RAMMELSBURG, Handbuch der Mineralchemie, 2. Aufl.) erwiesen sich als Gemenge von Ankeritkrystallen mit auf den Fugen krystallinisch fein verteiltem Calcit. Ebenso scheint in den Magnesiten der Ca-Gehalt grundmassenartig als Dolomit vorzuliegen. Durch die Unterss. werden die RETGERSSchen Vermutungen (N. Jahrb. f. Mineral. 1892. I. 210) bestätigt. (Ztschr. f. anorg. Ch. 80. 337–96. 6/5. [10/3.] Mineralog. Inst. Univ. Jena.)

JUNG.

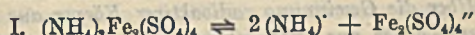
Daniel Florentin, *Über Ferrosulfatmonohydrat und über seine Anwendung in der Maßanalyse*. Das Ferrosulfat, $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, ist ein wohl definiertes, im festen Zustand vollkommen beständiges Salz, nicht hygroskopisch und unter den Bedingungen der Praxis nicht oxydabel. Man kann es sehr leicht herstellen durch Dehydratation des Salzes $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (oder auch des MOHRschen Salzes) mit 50%iger Schwefelsäure; man wäscht das weiße, krystallinische Pulver mit A., dann mit wasserfreiem Ä. und trocknet im Vakuum über Schwefelsäure. Sowohl Ammoniumsulfat als auch Ferrisulfat sind in 50%ig. H_2SO_4 beträchtlich leichter l. als $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Letzteres verliert H_2O erst bei hoher Temp., so daß es als Konsti-

tationswasser anzusehen ist. Das Salz $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ist in allen Punkten vergleichbar den Sulfaten $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ u. $\text{NiSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Dieses Mol. H_2O scheint in mancher Hinsicht die Eigenschaften des Ferroatoms zu maskieren [vielleicht in Form von $(\text{FeSO}_4, \text{H}_2\text{O}) 6\text{H}_2\text{O}$]. Das Salz ist langsam l. in k. W., sehr rasch in lauwarmem, angesäuertem W.; mit h. W. behandelt, bildet es gelbe, basische Salze. — Die Konstanz seiner Zus., die Leichtigkeit seiner Darst., sowie die Bequemlichkeit seiner Anwendung und die geeigneten reduzierenden Eigenschaften lassen es zur *Best. des Titors von Kaliumpermanganat*sgg. geeignet erscheinen; 0,170 g des Salzes entsprechen 10 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KMnO_4 von 3,16 g pro l. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 362—66. 5/4. [28/2.] Lab. Munic. Paris von M. KLING.) BLOCH.

John Theodore Hewitt und Gladys Ruby Mann, *Über die Reaktion zwischen Ferrisalzen und Thiosulfaten*. Es sollte eine Methode ausgearbeitet werden zur Best. der relativen Mengen Ferro- u. Ferrieisen in einer Lsg., welche beträchtliche Mengen organischer Substanz enthielt (vgl. The Analyst 37. 179; C. 1912. II. 61). Zur Reduktion der Ferrisalze wurde Natriumthiosulfat angewandt und die *Reduktionsgeschwindigkeit* bestimmt. Während die Reduktion von Salzen wie FeCl_3 zu rasch erfolgt, um die Geschwindigkeit messen zu können, läßt sich dies durchführen mit Eisenalaunsgg. allein ($\frac{1}{80}$ -n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ u. $\frac{1}{80}$ -n. Eisenalaun) oder solchen, welche Zusätze enthalten (4 oder 12 Mol. Kaliumcyanat, 4 Mol. Phenol oder 4 Mol. Acetessigester). Die Rkk. verliefen immer nach der vierten Ordnung:



es ist also notwendig, daß vier Moleküle oder Ionen gleichzeitig reagieren, u. die vorübergehende Existenz von Ionen $\text{S}_2\text{O}_3'$ erscheint ausgeschlossen. — Die verhältnismäßig langsame Reduktion von *Eisenammoniumalaun* gegenüber der von Lsgg. FeCl_3 oder von Eisenrhodanid, welche nur einen geringen Überschuß von Kaliumrhodanid enthalten, führt zur Annahme, daß das Eisen in diesen Lsgg. als Teil eines komplexen negativen Ions enthalten ist. Diese Ionen können entstehen entweder nach



I. oder II. Da die Rk. quadrimolekular verläuft (zwei Eisenkomplexe müssen mit zwei Thiosulfationen reagieren), so ist das zweite Schema das wahrscheinlichere. — Die Verzögerung mancher Ferrirkk. kann außer nach VORLÄNDER (S. 1794) auch durch die B. komplexer negativer Ionen oder sehr wenig dissoziierter Komplexe erklärt werden. (Journ. Chem. Soc. London 103. 224—29. März. East London Coll. Univ. London.) BLOCH.

Walther Metzener, *Zur Kenntnis der chemischen Eigenschaften von Thorium C und Thorium D*. Vf. arbeitete mit Lsgg., in denen die Konzentration der untersuchten Radioelemente den Größenordnungen 10^{-10} bis 10^{-13} g/ccm entsprach. Es wurde festgestellt, daß *Thorium C* (Halbwertzeit 60,5 Minuten) durch keine Rk. vom gewöhnlichen Wismut getrennt werden kann. Bei der üblichen quantitativen Abscheidung des Th C durch Eintauchen eines Ni-Blechs in eine kochende salzsaurer Lsg. des aktiven Nd. wird durch Zusatz eines Bi-Salzes die Ausbeute verschlechtert; Th C verteilt sich genau in demselben Maße wie Bi zwischen Lsg. u. Metall. Als Th C-haltiges Wismutoxyd weit über seinen F. (820°) erhitzt wurde, konnte nicht der geringste Verlust an Th C konstatiert werden, während beim Erhitzen des aktiven Nd. das Th C schon bei 700° abzudestillieren beginnt. Von den abnormen Rkk. des Th C ist die leichte Fällbarkeit mit Halogensilber zu erwähnen. Aus einer Silbernitratlg. konnte mit HCl eine Ausfällung von 90% be-

obachtet werden. Durch Zusatz von Bi wird diese Rk. fast ganz verhindert. In geringem Maße vermag Th C mit Sublimat auch aus 15%ig. salzsaurem Lsg. zu kristallisieren; ähnliche Verss. mit anderen Salzen zweiwertiger Metalle hatten negative Ergebnisse. Dagegen wurde festgestellt, daß Kristallisationen von Salzen vierwertiger Metalle mehrfach erheblichen Th C-Gehalt aufwiesen, vor allem Thoriumammoniumnitrat, Ceriammoniumnitrat, Bleitetraacetat, weniger Kaliumchlorostannat. Zirkonoxychlorid kristallisierte ohne Th C. Vier- oder fünfwertig ist Th C auch bei der Kristallisation mit Nioboxyfluorid-Fluorkalium (NbOF_5) $_2$ · H_2O . Entsprechend seiner stärker elektropositiven Natur wird das *Thorium D* bei der Abscheidung des Th C auf Ni-Blech in der Lsg. gefunden. Löst man eine Th C-haltige AgCl-Fällung mit NH_3 auf, so geht Th D in Lsg., während Th C vom Filter als Hydroxyd adsorbiert wird. Bei der Kristallisation von K- u. Ammoniumsalzen wurde oft ein Überschuß von Th D gegenüber Th C in den Kristallen konstatiert, besonders auffallend beim Kaliumchlorostannat. Die Vermutung, daß Th D in seinen Rkk. mit Thallium übereinstimmt, wurde bestätigt durch die Kristallisation von Thallionitrat, -carbonat, Thallicarbonat und Thalliammoniumsulfat, wobei keine Trennung vom Th stattfand. Es werden also durch vorliegende Untersuchungen die Forderungen der Theorie von FAJANS (vgl. S. 1173) bestätigt. Vf. resümiert wie folgt: Der Unterschied der Glieder der radioaktiven Reihen, die vor und nach den Emanationen stehen, besteht nicht in einem anders gerichteten Valenzwechsel (vgl. HEVESY, S. 1565), sondern in der Zugehörigkeit jener zu den elektropositiven, dieser zu den elektronegativen Untergruppen des periodischen Systems. Mit FAJANS ist anzunehmen, daß der Übergang von den stärksten elektropositiven Radioelementen, den Erdalkalimetallen, über die elektrochemisch undefinierten Emanationen zu den stärksten elektronegativen Radioelementen in der 6. Gruppe, den Analogen des Poloniums führt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 979—86. 12/4. [19/3.] Plötzensee b. Berlin, Lab. Dr. O. KNÖFLER & Co.)

BUGGE.

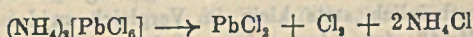
Fritz Glaser, *Über die Gewinnung radioaktiver Körper aus Thorium*. Zur Gewinnung radioaktiver Körper aus *Monazitsand* wird dieser zunächst in bekannter Weise mit Schwefelsäure aufgeschlossen u. das Thorium aus der sauren Lsg. in Ggw. der im Monazit anwesenden Phosphorsäure als Phosphat gefällt. Eine brauchbare Methode zur Abscheidung des *Thoriumphosphats* und der radioaktiven Abkömmlinge des Th besteht darin, daß man die schwefelsaure Monazitlsg. so weit verdünnt, daß der Gehalt an freier H_2SO_4 2—3% entspricht, und dann kurze Zeit zum Sieden erhitzt. Versetzt man den noch feuchten Thoriumphosphatniederschlag mit verd. H_2SO_4 , oder erhitzt man den getrockneten Nd. mit konz. H_2SO_4 u. trägt die breiige M. in kaltes W. ein, so löst sich das Thorium als Sulfat auf, während ein aktiver Körper zurückbleibt, dessen Lebensdauer mit der des *Thorium X* (Halbwertzeit ca. 4 Tage) übereinstimmt. Dieser Körper, den der Vf. „*Thorium Y*“ nennt, ist wahrscheinlich identisch mit Th X, wenn auch seine Darstellungsweise von der des Th X bedeutend abweicht. Es war nicht möglich, aus Thoriumnitrat, das Th X enthielt, Th Y mittels H_2SO_4 abzuscheiden. Im Gegensatz zu dem Verhalten des Th X ist der als Th Y bezeichnete, aus den Thoriumphosphatniederschlägen gewonnene Körper auch nach Entfernung der Phosphorsäure im Ammoniak zum größten Teil unl. Wird ferner das von Phosphorsäure befreite Th Y mit H_2SO_4 gefällt, so geht die ganze Aktivität in den Sulfatniederschlag, während das Filtrat keinen in NH_3 l. aktiven Körper enthält. Vermutlich sind die Unterschiede im Verhalten von Th X und Th Y auf die Ggw. eines schwerlöslichen Sulfats der seltenen Erden zurückzuführen. Durchschnittlich erhielt Vf. Präparate von *Kobthorium Y*, deren Aktivität, direkt nach der Herst. gemessen, etwa 100 mal so groß

war, als die Aktivität des als Ausgangsmaterial dienenden Thoriumphosphatnieder-
schlags. (Chem.-Ztg. 37. 477—78. 19/4. Wiesbaden.) BUGGE.

L. Michiels, *Über die Strahlung von Uranlösungen und über eine Methode zur Bestimmung des Urans auf radioaktivem Wege.* (Ztschr. f. anorg. Ch. 81. 49—60. Classen-Festschrift 17/4. [28/2.] — C. 13. I. 688.) BLOCH.

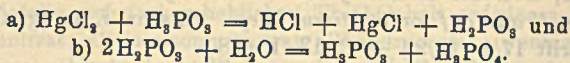
O. Proske, *Über die Zersetzung von Bleisulfat durch Eisenoxyd.* Eine Beimengung an Eisenoxyd begünstigt die Zers. des Bleisulfats, aber nur in geringerem Maße als eine Beimengung von SiO_2 (vgl. HILPERT, Metallurgie 5. 535). — Eine energische Zers. bei einer Temp. niedriger als 900° , wie aus der Bildungstemp. der Bleiferite geschlossen wurde (vgl. MOSTOWITSCH, Metallurgie 8. 771), findet nicht statt. Die Zers. unterhalb 900° ist nur unbedeutend. — Ein Gehalt an *Eisenoxydul* wirkt derartig ein, daß bei tiefen Temp., bis 800° , eine Oxydation des Oxyduls zu Oxyd nur auf Kosten des Sauerstoffs der Luft stattfindet, bei höherer Temp. dagegen eine Zers. des Bleisulfats bewirkt wird, u. der abgegebene Sauerstoff teilweise vom Oxydul aufgenommen wird. — Die physikalische Beschaffenheit spielt beim Eisenoxyd für die Zers. des Bleisulfats eine Rolle: Eisenoxyd, bei 1200° geglüht, wirkt stärker zersetzend ein, als das rote Eisenoxyd. — Daraus ergeben sich einige Anwendungen auf die Praxis des Bleierzröstens, welche vom Vf. besprochen werden. (Metall u. Erz, Neue Folge der „Metallurgie“ 10. 415—20. 22/4. Metallhüttenmännisch. Lab. Techn. Hochschule Berlin.) BLOCH.

A. Gutbier und E. Sauer, *Über kolloides Bleidioxyd. Ein Beitrag zur Kenntnis der Hydrolysenmethoden.* Übergießt man feingepulvertes Ammoniumhexachloroplumbat mit wenig W., so findet B. von PbCl_2 nach der Gleichung:



statt, während bei Zusatz von viel W. klare tiefbraune Lsgg. entstehen, die langsam einen Nd. von PbO_2 abscheiden. Im Verein mit M. Wissmüller konnten Vf. nachweisen, daß diese braune Lsg. eine kolloide Lsg. von Bleidioxyd, bezw. dessen Hydraten darstellt. Beim Filtrieren durch Papierfilter koagulierte sie sofort, so daß das Filtrat nur aus einer farblosen Fl. besteht. Durch Zusatz eines Schutzkolloids (Gummi arabicum) wird die Beständigkeit des PbO_2 -Hydrosols so weit erhöht, daß sich die Lsg. glatt filtrieren läßt. Eine Dialyse durch Pergamentpapier war auch bei Zusatz des Schutzkolloids nicht möglich. Konzentriertere Lsgg. waren stabiler wie verdünntere, wenn sie nicht filtriert wurden. Nach dem Filtrieren entfärbten sich dagegen die konzentrierteren schneller. Besser haltbare kolloide Lsgg. wurden erhalten, bei Verwendung von verd. NH_3 statt W. Überschüssiges NH_3 verhindert die Kolloidbildung. Man trägt am besten das fein gepulvertes Ammoniumchloroplumbat in eine Mischung von NH_3 u. Gummilsg. ein, u. zwar derart, daß auf 1 g Salz 20 cem $\frac{1}{6}$ -n. NH_3 vorhanden sind. Je mehr Salz eingetragen wird, desto konzentrierter muß die Gummilsg. (pro 1 l Lsg. 1 g Gummi auf je 4 g Salz) sein. Derart hergestellte PbO_2 -Lsgg. lassen sich filtrieren u. dialysieren und vertragen auch höhere Temp., können aber nicht auf dem Wasserbade ohne Koagulation konz. werden. Das Kolloid PbO_2 wandert zur Anode; ein Ausflocken wurde dabei nicht beobachtet. Durch HCl , HNO_3 , NaOH werden die kolloiden PbO_2 -Lsgg. entfärbt. Durch Zusatz von NaCl , BaCl_2 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ findet kein Ausflocken statt; es bilden sich nur Ndd. von PbCl_2 , bezw. PbSO_4 . (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 12. 171—77. April. [13/3.] Stuttgart. Lab. für Elektrochemie und Techn. Chemie der Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

G. A. Linhart, *Über den Betrag der Reduktion von Mercurichlorid durch phosphorige Säure*. Die Rk. zwischen Mercurichlorid u. phosphoriger Säure ist in bezug auf das HgCl_2 ein Vorgang erster Ordnung. Die Gesamtreaktion, eine Rk. zweiter Ordnung, spielt sich wahrscheinlich in folgenden zwei Phasen ab:



Hierbei verläuft die Rk. b) ziemlich rasch im Vergleich zur Rk. a), so daß die Konzentration der H_3PO_3 zu einer Zeit t annähernd $(b - \frac{1}{2}x)$ statt $(b - x)$ entspricht, da für je 2 Mol. zersetzter H_3PO_3 1 Mol. H_3PO_3 regeneriert wird. Wasserstoffionen beschleunigen die Rk. Wenn zu Beginn keine HCl anwesend ist, geht der Geschwindigkeitskoeffizient K (für eine Rk. 2. Ordnung berechnet) durch ein Minimum. Dies ist zum Teil auf den Anfangsbetrag der sekundären Rk., der mit wachsender Zahl der H-Ionen zunimmt, zurückzuführen, beruht aber hauptsächlich auf der B. von Komplexen zwischen dem bei der Rk. gebildeten HgCl_2 und der gleichfalls entstehenden HCl und auf der nachfolgenden Zers. dieser Komplexe bei Abnahme der Konzentration des HgCl_2 . Ist HCl zu Beginn anwesend, so zeigt der für eine Rk. 2. Ordnung berechnete Geschwindigkeitskoeffizient ein stetiges Anwachsen auf das 2–3-fache des Anfangswertes. Dies ist in Anbetracht des Zerfalls der Komplexe mit abnehmender Konzentration zu erwarten, wenn man annimmt, daß nur die Einzelmoleküle von HHgCl_2 mit phosphoriger S. reagieren. Übereinstimmende Geschwindigkeitskonstanten werden erhalten, wenn man in der

Geschwindigkeitsgleichung: $\frac{dx}{dt} = k(a - x)(b - \frac{1}{2}x)(C + x)$ (a u. b = Anfangs-

konzentrationen von HgCl_2 , bzw. H_3PO_3) den Ausdruck $(a - x)$ durch $m(a - x)$ ersetzt, worin m denjenigen Teil des insgesamt zu jeder Zeit t anwesenden HgCl_2 bedeutet, der in Form von einzelnen Molekülen (HHgCl_2) vorhanden ist, deren Konzentration wahrscheinlich stets klein im Vergleich zu der Konzentration der Doppelmoleküle $\text{H}_2\text{Hg}_2\text{Cl}_6$ ist. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 35. 353–68. April. YALE Univ. Kent. Chem. Lab.)

BUGGE.

C. M. Stubbs, *Ein spektrophotometrischer Vergleich des Emissionsvermögens von festem und flüssigem Kupfer und von flüssigem Silber bei hohen Temperaturen mit dem Emissionsvermögen eines Vollstrahlers*. Vf. dehnt die früheren Unterss. (vgl. STUBBS, PRIDEAUX, Proc. Royal Soc. London, Serie A. 87. 451; C. 1912. II. 1961) auf Kupfer u. Silber aus, deren Emissionsvermögen bei hohen Temp. im ganzen Bereich des sichtbaren Spektrums mit dem eines schwarzen Körpers bei denselben Temp. verglichen wurde. Wie beim Gold ergab sich auch beim Kupfer, daß das Emissionsvermögen beim F. diskontinuierlich ist. Die für das „relative Emissionsvermögen“ von festem Cu bei hohen Temp. erhaltene Kurve weicht beträchtlich von der Kurve ab, die sich für das Absorptionsvermögen bei niederen Temp. ergibt. Ein merklicher Temperaturkoeffizient des relativen Emissionsvermögens von fl. Cu wurde innerhalb 100° nicht gefunden. Das relative Emissionsvermögen von fl. Ag ist durchweg sehr niedrig, scheint aber etwas größer zu sein als das entsprechende Absorptionsvermögen von festem Ag bei gewöhnlichen Temp. (Proc. Royal Soc. London, Serie A. 88. 195–205. 31/3. [30/1.*] Liverpool. Univ. MUSPRATT Lab.)

BUGGE.

T. Warynski und W. Towtkiewicz, *Oxydation des Zinnchlorürs an der Luft in Gegenwart von Eisenchlorür*. Vf. haben den Einfluß anorganischer u. organischer Substanzen auf die Oxydationsgeschwindigkeit der salzsauren SnCl_2 -Lsgg. an der Luft studiert und gefunden, daß von 28 Mineralsalzen nur das FeCl_3 eine stark

beschleunigende Wrkg. auf die genannte Oxydation ausübt. Diese beschleunigende Wrkg. des FeCl_2 steigt zuerst mit der Konzentration des Katalysators, um dann wieder abzunehmen. Das Maximum der Wrkg. entspricht einer Konzentration von $\frac{1}{6000}$ Mol. FeCl_2 in einer Lsg. von $\frac{1}{60}$ Mol. SnCl_2 . Bei großer Oxydationsfläche u. einständiger Versuchsdauer verlief die Oxydation in Ggw. von FeCl_2 etwa viermal rascher, als in Abwesenheit des Katalysators. — HNO_3 übt selbst in starker Konzentration keine katalysierende Wrkg. auf die Oxydation des SnCl_2 aus. HCl wirkt anfangs schwach verzögernd, bei zunehmender Konzentration beschleunigend. H_2SO_4 ruft eine geringe Verzögerung der Oxydation hervor. Kupfer-, Cadmium- und Palladiumchlorid beschleunigen die Rk. in geringem Maße. (Ann. Chim. analyt. appl. 18. 130—32. 15/4. Genf. Analyt. Lab. d. Chemieschule.) DÜSTERBEHN.

Hans Brenek, *Über Verbindungen des Titandioxyds mit Selenensäure und seleniger Säure*. Eine schwefelsaure Lsg. von α -Titansäure gibt beim Kochen mit Selenensäure in wss. Lsg. einen grobflockigen Nd., der in trockenem Zustand ein feines weißes Pulver darstellt, das sich in Mineralsäuren beim Kochen löst u. auch in W. etwas l. ist. Die Verb. hat die Zus. $\text{TiO}_2 \cdot \text{SeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Bei Anwendung entsprechender Mengen wird eine zweite Verb. erhalten, die die Zus. $2 \text{TiO}_2 \cdot \text{SeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ zeigt und der ersteren in bezug auf Aussehen u. Löslichkeit gleicht. Andere Verbb. konnten nicht dargestellt werden. Ebenso entstehen zwei Verbb. bei Einw. einer wss. Lsg. von seleniger Säure auf schwefelsaure α -Titansäurelsg. Diese Verbb. gehen wie die Selenensäureverbb. beim Kochen in Lsg. u. scheiden sich beim Erkalten wieder aus. Sie werden bei längerem Stehen krystallinisch, es zeigten sich u. Mk. kleine quadratische und rechteckige Blättchen. Sie stellen ein feines weißes Pulver dar, das sich in Mineralsäuren löst. Durch Alkalien werden die Verbb. mit seleniger S. in Selenite, die Verb. mit Selenensäure in Selenate u. Titansäurehydrat zerlegt. In W. sind die Verbb. mit seleniger S. bedeutend löslicher als die Selenensäureverbb. Die Verbb. mit seleniger S. haben die Zus. $\text{TiO}_2 \cdot \text{SeO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ u. $2 \text{TiO}_2 \cdot \text{SeO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Übergießt man diese Ndd. mit einer Mischung aus A., Ä. u. W., so tritt nach einigen Stunden Gelbfärbung ein. Diese Erscheinung wurde bei den Verbb. mit Selenensäure nicht beobachtet. (Ztschr. f. anorg. Ch. 80. 448—52. 6/5. [5/4.] Lab. f. allg. u. analyt. Chem. deutsch. techn. Hochsch. Brünn.) JUNG.

Organische Chemie.

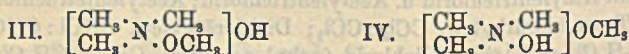
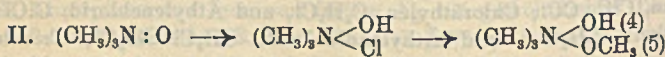
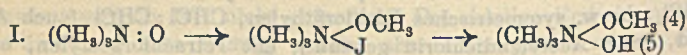
B. M. Margosches, *Über Kohlenwasserstoff- und Kohlenstoffchloride*. I. Es werden Beispiele angeführt für die in der periodischen Literatur angewandte, nicht einwandfreie, in vielen Fällen irrtümliche Nomenklatur der Chloriderivate des Äthans und Äthylens, von denen eine Übersicht mit Angabe der verschiedenen gebrauchten Namen nebst Formeln gegeben wird. Die Verwechslungen finden sich hauptsächlich bei folgenden Vertretern dieser Körperklasse: Symmetrisches Tetrachloräthan, $\text{CHCl}_2 \cdot \text{CHCl}_2$, bzw. symmetrisches Dichloräthylen, $\text{CHCl} : \text{CHCl}$ (auch Acetylen-tetrachlorid, bzw. Acetylendichlorid genannt), mit Tetrachloracetylen, bzw. Dichloracetylen, $\text{ClC} : \text{CCl}$; Chloräthylen, $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$, und Äthylenchlorid, $\text{ClCH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$; Dichloräthylen, $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$, und Äthylendichlorid, $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$; Trichloräthylen, $\text{CHCl} : \text{CCl}_2$, mit Äthylentrichlorid u. Acetylentrichlorid; Acetylentetrachlorid, $\text{CHCl}_2 \cdot \text{CHCl}_2$, und Tetrachloräthylen, $\text{CCl}_2 : \text{CCl}_2$; Dichloräthylen, $\text{CHCl} : \text{CHCl}$, mit Dichloräthan, $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, u. Äthylendichlorid (Äthylenchlorid), $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$; Perchloräthylen, $\text{CCl}_2 : \text{CCl}_2$, u. Äthylenperchlorid; Dibromacetylen, $\text{BrC} : \text{CBr}$, u. Acetylen-dibromid, $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_2$; Xyloldi- u. -tetrachlorid mit Di- und Tetrachlorxylool (auch Xyllylendi- u. -tetrachlorid, $\text{C}_8\text{H}_8\text{Cl}_2$, bzw. $\text{C}_8\text{H}_8\text{Cl}_4$). Die Verb. C_2Cl_4 wäre besser

Perchloräthylen als Tetrachloräthylen zu bezeichnen, die Verb. Perchloräthan besser als Hexachloräthan, Perchlorbenzol als Hexachlorbenzol. Auf synonyme Bezeichnung sollte besondere Rücksicht genommen werden. Das terminologische Moment wird in wichtigen Fragen, z. B. in gerichtlichen Gutachten mit herangezogen. In der Verordnung betreffend den Verkehr mit Arzneimitteln werden die Äthylenpräparate insgesamt zu den Stoffen gezählt, welche außerhalb der Apotheken nicht verkauft oder feilgehalten werden dürfen; dadurch ist eine große Reihe von Verb. miteinbezogen, welche sich ihrem physiologischen Verhalten nach vom Äthylenchlorid u. s. w. in besonders günstigem Sinne unterscheidet.

Zum Schluß wird die Frage der Einreihung der Kohlenstoffchloride und der Kohlenwasserstoffchloride unter die anorganischen Verb. diskutiert und der Wunsch ausgedrückt nach einer strengeren Einhaltung der Klassifikation und der Nomenklaturprinzipien bei nicht kompliziert zusammengesetzten Verb. auf diesem Gebiet. (Chem.-Ztg. 37. 509—11. 26/4. 519—20. 29/4. Brünn.) BLOCH.

Julius Meyer, *Über die Verseifung der Triglyceride*. Die von FORTINI (Chem.-Ztg. 36. 1117; C. 1912. II. 1426) konstruierte Kurve für die Verseifung des Triglycerids ist hinfällig, weil das verbrauchte Alkali nur zum Teil zur Verseifung des Triglycerids, zum andern Teil aber zur Verseifung des Di- u. Monoglycerids verbraucht worden ist. Wie die Konzentrationen der verschiedenen Ester des Glycerins sich während der Verseifung mit der Zeit ändern, hat sich für den Fall der sauren Triacetinverseifung berechnen lassen. Über die Konzentrationen der verschiedenen Prodd. gibt eine Kurve Auskunft, welche die Verseifung des Triacetins durch 0,02-n. HCl bei 25,2° in homogener Lsg. darstellt. Auch die FORTINISCHE Acetylkurve sagt nach Ansicht des Vfs. nichts zugunsten der FORTINISCHEN Hypothese aus. (Chem.-Ztg. 37. 541—42. 3/5.) JUNG.

Jakob Meisenheimer, *Über die Ungleichartigkeit der fünf Valenzen des Stickstoffs*. Die Unmöglichkeit, Ammoniumverb. vom Typus NaabcX oder N(:a)bcX (X = Säureradikal) in optisch Isomere zu spalten, im Gegensatz zu den in zwei enantiomorphen Formen erhaltenen Aminoxyden Nabc(:O) ist dadurch erklärt worden (LIEBIGS Ann. 385. 117; C. 1912. I. 329), daß bei den ersteren Verb. die gleichartigen Radikale, bezw. die Doppelbindung Valenzstellen besetzen, welche nicht ionisierbare Radikale binden, wogegen in den Aminoxyden die sonst den Säurerest mit dem Stickstoffatom verknüpfende Valenz zusammen mit einer der vier übrigen Wertigkeiten an der Doppelbindung sich beteiligt. Die Auffassung setzt voraus, daß in den Ammoniumverb. die fünf Valenzen des Stickstoffs ungleichwertig sind, daß die „fünfte“, d. h. die das ionisierbare Radikal bindende Valenz eine Sonderstellung einnimmt. Es ist dem Vf. in der Tat gelungen, zu beweisen, daß in Verb. wie (CH₃)₃NCl₂ oder (CH₃)₃N(OH)₂ die Chloratome oder Hydroxylgruppen nicht gleichartig gebunden sind. So entstanden zwei durchaus verschiedene Verb. (CH₃)₃N(OH)(OCH₃), je nachdem man das durch Addition von



Halogenalkyl an Trimethylaminoxyd erhaltene Prod. mit NaOH (I.) oder ein Salz des Trimethylaminoxyds mit Natriumalkoholat (II.) umgesetzt. Das durch die Rk. I. entstehende *Trimethylmethoxylammoniumhydroxyd* zerfällt beim Eindampfen der

wss. Lsg. quantitativ in Trimethylamin, Formaldehyd und W.; das nach II. entstehende *Trimethylhydroxylammoniummethylat* dagegen in Trimethylaminoxid und Methylalkohol. Es ließen sich dann noch drei Isomerenpaare $(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{OR})(\text{OR}')$ gewinnen. Sie zerfallen alle in Trimethylamin, Aldehyd u. Alkohol, u. zwar wird stets derjenige Alkylrest als Aldehyd abgespalten, der die Valenzstelle (4) besetzt. Nie entstehen nachweisbare Mengen des anderen Aldehyds. Dadurch ist bewiesen, daß die beiden Alkoxylgruppen nicht in gleicher Weise an das Stickstoffatom gebunden sind.

Vf. wendet sich dann in theoretischen Erörterungen gegen die Auffassung der Aminoxydsalze als von Oxoniumsalzen, sowie gegen die WERNERSche Ammoniumtheorie überhaupt. Er nimmt an, daß sämtliche fünf Radikale durch Hauptvalenz an den Stickstoff gebunden sind, und zwar vier in einer inneren, eins in der äußeren Zone, und schreibt die Formeln nach den Typen III. und IV. Der in der Außenzone stehende, ebenfalls durch Hauptvalenz gebundene Säurerest nimmt, wie in tautomeren Substanzen, wenigstens in Lsg., keinen festen Platz ein und hat daher auf die Asymmetrie des Moleküls keinen Einfluß. Vf. bespricht anschließend auch die Theorie der Sulfoniumverbb.

Über *Trimethylalkoxylammoniumbasen*. (Mitbearbeitet von Kurt Bratring.)
Trimethylaminoxidhydrat, $(\text{CH}_3)_3\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$. Aus Trimethylamin mit Wasserstoffsperoxyd. Lange Nadeln aus A. + Ä.; F. 96°. — *Wasserfreies Trimethylaminoxid*, $(\text{CH}_3)_3\text{NO}$. Aus dem Hydrat durch Sublimation im Vakuum. Sublimiert gegen 180°; F. 208°. Sehr hygroskopisch. — *Trimethylmethoxylammoniumjodid*, $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{ONJ} = [\text{N}(\text{CH}_3)_3(\text{OCH}_3)]\text{J}$. Aus Trimethylaminoxidhydrat mit Methyljodid. Farblose Krystalle aus Methylalkohol. Zers. sich bei ca. 162°. — *Trimethyläthoxylammoniumjodid*, $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{ONJ} = [\text{N}(\text{CH}_3)_3(\text{OC}_2\text{H}_5)]\text{J}$. Aus wasserfreiem Trimethylaminoxyd und Äthyljodid. Farblose, nicht hygroskopische Krystalle aus absol. A.; F. ca. 122—125°; ll. in W. und A., unl. in Ä. — *Trimethyläthoxylammoniumbromid*, $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{ONBr}$. Analog mit Äthylbromid. Sehr hygroskopische Krystalle aus A. + Ä. — *Trimethylpropoxylammoniumjodid*, $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{ONJ} = [\text{N}(\text{CH}_3)_3(\text{OC}_3\text{H}_7)]\text{J}$. Aus wasserfreiem Trimethylaminoxid und n. Propyljodid. Farblose Krystalle aus A.; F. ca. 145—147°; ll. in W. und A., unl. in Ä. Nicht hygroskopisch. Die aus den vorstehend beschriebenen Jodiden mit Silberoxyd entstehenden *Trimethylalkoxylammoniumhydroxyde*, $[\text{N}(\text{CH}_3)_3(\text{OR})](\text{OH})$, sind in verd. wss. Lsg. existenzfähig. Beim Eindampfen zers. sie sich völlig in Trimethylamin u. Aldehyd. Dagegen zerfallen die aus Trimethylhydroxylammoniumchlorid mit Natriummethylat, -äthylat oder -n-propylat in absol. Methyl-, Äthyl- oder n. Propylalkohol entstehenden aber nicht isolierten *Trimethylhydroxylammoniumalkoholate*, $[\text{N}(\text{CH}_3)_3(\text{OH})]\text{OR}$, nicht in Trimethylamin und Aldehyd, sondern in Trimethylaminoxid und den betreffenden Alkohol, und liefern daher mit Salzsäure Trimethylhydroxylammoniumchlorid. — *Tetramethylammoniumäthylat*, $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{OC}_2\text{H}_5 (+ \text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$, läßt sich aus Tetramethylammoniumchlorid u. Natriumäthylat in völlig absol. A. gewinnen. Farblose, sehr hygroskopische Krystalle. Schließlich wurden durch Umsetzung von Trimethylalkoxylammoniumjodiden, $[\text{N}(\text{CH}_3)_3(\text{OR}')]\text{J}$, mit Natriumalkoholaten, NaOR'' , *Trimethylalkoxylammoniumalkoholate*, $[\text{N}(\text{CH}_3)_3(\text{OR}')]\text{OR}''$, in alkoh. Lsg. gewonnen aber nicht isoliert, sondern nur in bezug auf ihre Zersetzungsprodd. geprüft. Sie zerfallen stets in Trimethylamin, dem dem Radical R' entsprechenden Aldehyd und den Alkohol R''OH. So liefert *Trimethylmethoxylammoniumäthylat*, $[\text{N}(\text{CH}_3)_3(\text{OCH}_3)]\text{OC}_2\text{H}_5$, Formaldehyd, *Trimethyläthoxylammoniummethylat*, $[\text{N}(\text{CH}_3)_3(\text{OC}_2\text{H}_5)]\text{OCH}_3$, aber Acetaldehyd. Ebenso liefert *Trimethylmethoxylammoniumpropylat*, $[\text{N}(\text{CH}_3)_3(\text{OCH}_3)]\text{OC}_3\text{H}_7$, Formaldehyd, *Trimethyläthoxylammoniumpropylat*, $[\text{N}(\text{CH}_3)_3(\text{OC}_2\text{H}_5)]\text{OC}_3\text{H}_7$, Acetaldehyd, *Trimethylpropoxylammoniummethylat*, $[\text{N}(\text{CH}_3)_3(\text{OC}_3\text{H}_7)]\text{OCH}_3$, aber Propionaldehyd.

Anhang: Über Phosphenylchloridbromid. Wenn der „fünften“ Valenz beim Phosphor, ebenso wie beim Stickstoff, eine besondere Stellung zukommt, sollte man erwarten, daß durch Addition von Brom an Phosphenylchlorid (I.) ein anderer Körper entsteht, als durch Addition von Chlor an Phosphenylbromid (II.). In



Wirklichkeit entsteht aber in beiden Fällen das gleiche *Phosphenylchloridbromid*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{PCl}_2\text{Br}_2$. Gelbbraunes, amorphes, sehr hygroskopisches Pulver. Sublimiert bei 140–160° in gelbroten Krystallen vom F. 209°. Liefert mit SO_2 $\text{C}_6\text{H}_5\text{POCl}_2$ und SBr_4 . (LIEBIGS Ann. 397. 273–300. 6/5. [9/2.] Berlin. Chem. Lab. d. Landwirtschaftl. Hochschule.)
POSNER.

Jaroslav Milbauer, *Über einige Tetramethylammoniumverbindungen*. Vf. hat folgende Salze des *Tetramethylammoniumhydroxyds* dargestellt. Perchlorat, $\text{N}(\text{CH}_3)_4 \cdot \text{ClO}_4$. Weiße, neutral reagierende Krystalle aus Wasser. Verpufft beim Erhitzen. 1,126 Tle. l. in 100 Tln. W. 0,04 Tle. l. in 100 Tln. A. — Permanganat, $\text{N}(\text{CH}_3)_4 \cdot \text{MnO}_4$. Purpurrote, tetragonale Krystalle. Zers. sich bei Ggw. von Feuchtigkeit. Explodiert beim Erhitzen. — Dithionat, $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{S}_2\text{O}_6$. Regelmäßige, an der Luft leicht zerfallende Krystalle (Kombination von Würfeln und Oktaeder). Schm. unter B. von Sulfat; sll. in W. — Rhodanat, $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{CNS}$. Weiße, verfilzte Nadeln; sll. in W., ll. in A. Schm. beim Erhitzen. — Chlorstannat, $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{SnCl}_6$. Weiße, oktaedrische Krystalle; l. in W. Die wss. Lsg. wird beim Kochen zers. — Bromstannat, $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{SnBr}_6$. Mkr., gelbliche Oktaeder. Wird von W. leicht hydrolysiert. — Borat, $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{BrO}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Wahrscheinlich trikline Krystalle aus W. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 87. 397–403. 1/4. Prag. Chem. Lab. d. Böhm. techn. Hochschule.)
POSNER.

William E. Henderson und David R. Kellogg, *Die Hydrolyse von Äthylacetat durch Neutralsalzlösungen*. In Fortsetzung einer früheren Arbeit (Journ. Americ. Chem. Soc. 31. 403. 886; C. 1909. I. 1468. II. 1212) wird der Einfluß von NaCl , LiCl , BaCl_2 , CaCl_2 , SrCl_2 , CdCl_2 , CdJ_2 auf die Hydrolyse von Äthylacetat untersucht. Obwohl die gefundenen Tatsachen keine der früher aufgestellten Hypothesen über die Wrkg. des Neutralsalzes beweisen, zeigen sie doch ziemlich deutlich, daß die endliche Lsg. des Problems mehr in einer besonderen Wrkg. des nicht-ionisierten Teiles des Salzes gesucht werden muß, als in einer Funktion der Ionen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 396–418. April. [28/1.] Columbus. Ohio. Chem. Lab. of the Ohio State Univ.)
LEIMBACH.

R. F. Weinland und Chr. Beck, *Über komplexe, pyridinhaltige Acetatoferribasen*. Beim Eintritt von Pyridin, bezw. NH_3 in das Kation der Hexacetatotrchrombase tritt in der Verb. der drei Chromatome mit den sechs Essigsäureresten keine Änderung ein. Anders verhält sich die Hexacetatotriferribase (WEINLAND, GUSSMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2144; C. 1910. II. 632). Dem Acetat, sowie dem Jodidacetat, Rhodanidacetat und Permanganataacetat müssen die Formeln I. bis III. zugeschrieben werden. Hiernach ist das ursprüngliche Kation mit den drei Fe-Atomen gesprengt worden; in dem neuen Komplex sind nur noch zwei Fe-Atome vorhanden. In vorliegender Abhandlung sind diese Verhältnisse weiter untersucht worden. Unter der Annahme eines Kations mit 2 Fe-Atomen mußten mehrere Salze als Verb. zweier Moleküle formuliert werden. Eine Vereinfachung würde erzielt werden, wenn man ein Kation mit 4 Fe-Atomen als vorliegend annimmt. Ferner war zu untersuchen, ob wirklich 3 Essigsäurereste auf 2 Fe-Atome zum Kation gehören. — Man gelangt zu Salzen von pyridinhaltigen Acetatoferr-

basen, indem man Ferrisalze in Eg. löst und Pyridin hinzufügt; je nach den Mengenverhältnissen entstehen verschiedene Acetatopyridinferrikationen. Verwendet man z. B. auf 1 Mol. Ferrichloridhexahydrat mindestens 5 Mol. Pyridin und nicht unter 2 Mol. Eg., so ergeben sich gelb- bis braungrüne Kationen, welche durchgehends 4 Atome Fe, 6 Essigsäurereste und 3—6 Pyridinmoleküle enthalten. Geht man mit der Menge des Pyridins auf 2 Mol. herunter, so erhält man bei sehr gesteigerten Eisessigmengen (von 15 Mol. an) einen granatroten Körper mit einem Fe und Cl enthaltenden komplexen Anion. Geht man dagegen mit den Eisessigmengen herunter, so bildet sich entweder ein Gemenge von grüngelben Nadeln und braunen Oktaedern oder die letzteren allein. Der oktaedrische Körper enthält ein Kation mit 4 Fe-Atomen. — Unter Verwendung der gleichen Mengenverhältnisse bilden sich aus Ferribromid, Ferriacetat und Ferrinitrat gleichfalls Kationen mit 4 Fe-Atomen. Jodide dieser Reihen sind über Ferriacetat und Lithiumjodid zugänglich.

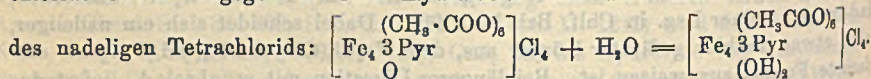
Ferrichlorid, Pyridin und Eisessig. Aus einer Lsg. von 1 Mol. Ferrichloridtri- oder -hexahydrat und 5 Mol. Eg. scheidet sich auf Zusatz von 5 Mol. Pyridin unter starker Wärmeentw. ein Gemenge von gelbgrünen Nadeln und braunen Oktaedern aus. Beim Erkalten verschwinden die Oktaeder, und das Ganze erstarrt zu einer dunkelgrünen, nadeligen M. Ein einheitlicher Körper konnte aus dieser M. nicht isoliert werden. Durch Waschen mit absol. A. wird Pyridin und Cl entzogen; Bzl. dagegen verändert anscheinend nicht, sondern liefert gut krystallisierte, nur wenig nach Pyridin riechende, nadelige, gelbgrüne Körper. Sie zeigen aber bei gleicher Darstellungs- und Waschmethode nicht immer die gleiche Zus. Auch bei Steigerung des Eg. und Pyridins selbst bis zu einem Grade, daß nicht sofort Körper ausgefällt werden, erhält man Gemenge gelbgrüner, nadeliger Verb. Im allgemeinen fallen hierbei die Werte für Pyridin und Cl. Allen diesen Körpern liegt jedoch ein Kation mit 4 Fe-Atomen, 6 Essigsäureresten und schwankendem Pyridingehalt zugrunde.

Es gelingt nun, aus diesem Ausgangsmaterial einen reinen Körper darzustellen, indem man seiner Lsg. in Chlf. Bzl. hinzufügt. Dabei scheidet sich ein nadeliger, aber etwas dunkler gefärbter Körper aus, dem $\text{Fe}_4\text{Cl}_4(\text{CH}_3\cdot\text{COO})_6(\text{OH})_2\text{Pyr}_6$ als einfachste Formel zuzuweisen ist. Bei längerer Digestion mit w. absol. A. liefert das Prod. ein in braunen Oktaedern krystallisierendes Salz, dessen einfachste Formel $\text{Fe}_4\text{Cl}_4(\text{CH}_3\cdot\text{COO})_6\text{O}\cdot\text{Pyr}_6$ ist, das also durch Austritt von 1 Mol. W. aus den beiden Hydroxylgruppen entstand. Aus Ferribromid entsteht in analoger Weise die Verb. $\text{Fe}_4\text{Br}_4(\text{CH}_3\cdot\text{COO})_6\text{O}\cdot\text{Pyr}_6$. — In diesen Körpern treten stets 6 Essigsäurereste auf; überhaupt ist es nicht gelungen, Körper mit 4 Fe-Atomen im Mol. darzustellen, die gleichzeitig weniger als 6 Essigsäurereste enthalten. Demnach ist der Schluß berechtigt, daß in diesen Kationen auf 4 Fe-Atome 6 Essigsäurereste zu rechnen sind. Die 4 Halogenatome sind ionogen gebunden, gehören also zum Anion. Überhaupt sind in diesen Salzen zum Anion zu rechnen sämtliche anorganischen Säurereste und an Essigsäureresten, was über 6 hinausgeht. Die Zugehörigkeit der Pyridinmoleküle zum Kern folgt aus dem Verhalten der Verb. bei sämtlichen Umsetzungen. Im Sinne WERNERS sind die in dem Chlorid vorhandenen beiden Hydroxylgruppen als Hydroxogruppen (nicht O-Gruppen) anzusehen. Dem entsprechend dürfte dem ersten Chlorid Formel (IV.) zukommen. Das braune, oktaedrische Chlorid enthält an Stelle der Hydroxylgruppen 1 O-Atom (V.). Ganz analog ist die Formel des oktaedrischen, granatroten Bromids (VI.).

Verb. (IV.) könnte man auch nach (VII.) formulieren, wie WEINLAND, GUSSMANN dies früher getan haben. Dagegen spricht aber einmal der Umstand, daß alle erhaltenen Körper sich unter der Annahme eines Kations mit 4 Fe-Atomen einfacher formulieren lassen; auch die Zus. des gut krystallisierten oktaedrischen

Chlorids und Bromids, welche Salze gleichfalls 3 Pyridinmoleküle auf 4 Fe-Atome enthalten, spricht dagegen. Denn der Zerfall eines mit Hilfe von Oxosauerstoff aufgebauten Kations durch Hydratation dieses Sauerstoffs in zwei Kationen ist bis jetzt nicht beobachtet. — Von der Konstitution dieser Chloride kann man auch Schlüsse ziehen auf diejenige der Körper, aus denen das Ausgangsmaterial besteht. Es liegt ihnen wohl gleichfalls ein Kation von 4 Fe-Atomen und 6 Essigsäureresten zugrunde, das aber nicht 3, sondern 4, 5 und 6 Pyridinmoleküle enthält. Einheitliche Individuen mit 4, bezw. 5 Pyridinmolekülen im Kern konnten aber hier nicht isoliert werden; doch hat es ziemlich viel Wahrscheinlichkeit für sich, daß sie vorliegen, da Nitrate und Jodide mit solchen Kationen dargestellt werden konnten. — Die Chloride und Chloridacetate der pyridinhaltigen Hexacetatotetraferribasen zeigen durchgehends gute Krystallisationskraft. Diejenigen mit mehr als 3 Pyridinmolekülen im Kation sind gelbgrün, und zwar um so heller, je mehr Pyridin sie enthalten. Dieser Farbenton zeigt einen leichten Einschlag von Braun beim nadeligen Tetrachlorid der Hexacetatotripyridintetraferribase. Das oktaedrische Tetrachlorid ist infolge von Anhydrierung der beiden Hydroxylgruppen braunrot.

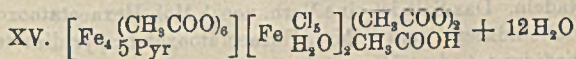
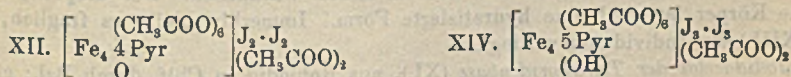
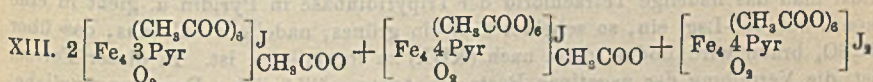
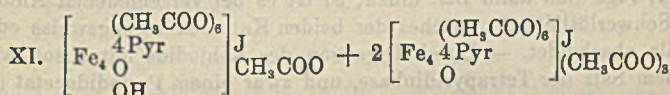
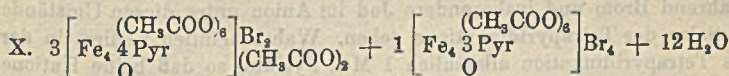
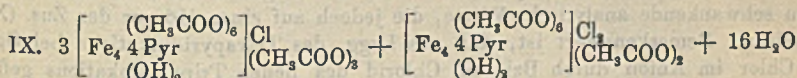
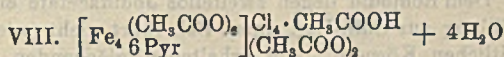
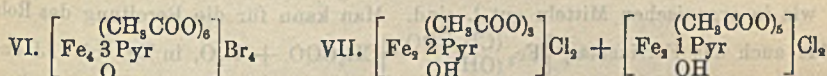
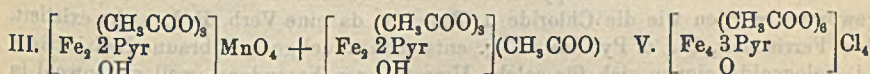
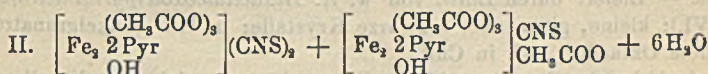
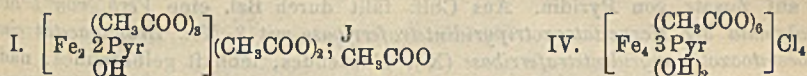
Alle diese Salze liefern rotbraune wss. Lsgg., welche jedoch das komplexe Kation nicht mehr in der ursprünglichen Zus. enthalten. Nach längerem Stehen tritt vollständige Zers. ein unter Gelatinierung der Lsg. A. löst mit rotbrauner Farbe; beim Erwärmen der Lsg. bildet sich aus allen Salzen das oktaedrische Tetrachlorid. Auch Aceton löst rotbraun. Mit der gleichen Farbe löst Chlf. die Salze, das oktaedrische Tetrachlorid weniger als die übrigen; die Lsgg. enthalten die Ionen des nadeligen Tetrachlorids der Tripyridinbase. Pyridinreicheres Ausgangsmaterial jeglicher Zus. verliert in der Chlf.-Lsg. Pyridin. Aus diesen Lsgg. kann man das nadelige Tetrachlorid erhalten, wenn man entweder mit Bzl. fällt oder das Chlf. verdunsten läßt. Um reines Prod. zu erhalten, muß man eventuell wiederholt aus Chlf. mit Bzl. umfällen. Der Komplex des oktaedrischen Tetrachlorids erfährt dagegen in Chlf. Hydratation und wird damit zu demjenigen



Diese Tendenz zu Wasseraufnahme in Chloroformlsg. ist so groß, daß sie auch in entwässertem Chlf. erfolgt; die geringen hierzu nötigen Wassermengen werden der Luft entnommen. Pyridin löst sämtliche hierher gehörigen Körper mit tief dunkelbraungrüner Farbe. Tetrachloride mit 3 Mol. Pyridin liefern aus Pyridinlsg. Körper, die nur wenig pyridinreicher sind. — Aus den roten Lsgg. in Eg. erhält man rein rote Körper. Ihre Unters. zeigt, daß sie zwar noch pyridinhaltige Kationen mit 4 Fe-Atomen und 6 Essigsäureresten enthalten, daß aber ihr Anion aus einer komplexen Eisenchlorosäure besteht. In Ä., Bzl., Lg. sind alle diese Chloride und Chloridacetate unl.

Vf. beschreiben die Darst. und Analyse der für die Bereitung der Chloride und Chloridacetate der pyridinhaltigen Hexacetatotetraferribasen benutzten Rohchloride; man erhält diese aus Ferrichloridhexahydrat oder -trihydrat in Eg. und Pyridin; grüngelbe, lockere Nadeln; Zus. ungefähr (VIII.), bezw. (IX.). — *Hexacetatotripyridindihydroxotetraferritetetrachlorid* (IV.), aus Rohchlorid in Chlf. durch Bzl. (mehrmalige Umfällung); am zweckmäßigsten unterwirft man das oktaedrische, braune Chlorid der Umfällung. Zur Bereitung aus Rohacetat löst man dieses zu 20% in Chlf. und versetzt mit dem doppelten Volumen einer absol. alkoh. Lsg. von Lithiumchlorid; gelbgrüne Nadeln mit einem Stich ins Braune; bis 1 cm lange, säulenförmige Krystalle bei langsamem Verdunsten der Chlf.-Lsg. — *Hexacetatotripyridinoxotetraferritetetrachlorid* (V.), aus sämtlichen Rohchloriden durch längerens

Erwärmen auf 50° mit absol. A.; aus Ferrichloridhexahydrat, Pyridin und Eg. im Verhältnis 1 : 2 : 2; in beiden Fällen wäscht man mit absol. A. und trocknet über konz. H₂SO₄; braune, reguläre (R. LANG) Oktaeder, teilweise in Kombination mit Würfeln. Geht in das Dihydroxotetrachlorid über durch Umlösen aus Chlf. (+ Bzl.). — Durch Einw. von Pyridin wird der Pyridingehalt von IV. und V. nur unwesentlich erhöht.



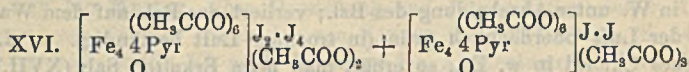
Aus Ferribromid, Pyridin und Eg. entstehen, wie beim Ferrichlorid, gelbgrüne, nadelige Körper wechselnder Zus.; sie enthalten Gemenge von Kationen mit 4–6 Pyridinmolekülen auf 4 Fe-Atome. Im Gegensatz zu den Chloriden fällt aus der Lsg. des Rohbromids in Chlf. durch Bzl. nicht das dem Tetrachlorid der Pyridinbase entsprechende Tetrabromid, sondern ein glänzendes, lebhaft gelbbraunes, nadeliges Salz, das aufgefaßt werden muß als eine Verb. von 3 Mol. einer Base mit 4 Pyridinmolekülen und 1 Mol. einer Base mit 3 Pyridinmolekülen im Kation (X). In der Formel ist die Anordnung der Essigsäurereste u. Bromatome im Anion willkürlich. Da Farbwechsel stets auf Kernänderung beruht, u. im vorliegenden Fall eine andere Änderung nicht möglich erscheint, wird auch hier eine Anhydri-

sierung der Hydroxylgruppen angenommen werden müssen. Doch ist nicht zu entscheiden, ob diese Anhydrierung bei allen oder nur bei einem Teil der vorhandenen Hydroxylgruppen stattgefunden hat. Aus diesem Bromid erhält man durch Digestion mit absol. A. das dem braunen oktaedrischen Chlorid durchaus entsprechende, dunkelgranatrote oktaedrische Bromid (VI). — Die als Ausgangsmaterial dienenden Rohbromide erhält man aus einer Lsg. von Ferribromid in Eg. auf Zusatz von Pyridin. Aus Chlf. fällt durch Bzl. eine Verb. von 1 Mol. Tetrabromid der Hexacetatooxotripyridintetraferribase mit 3 Mol. Bromidacetat einer Hexacetatooxotetrapyridintetraferribase (X.); glänzendes, lebhaft gelbbraunes, nadeliges Salz. — Liefert durch Einw. von w. A. Hexacetatooxotripyridintetraferribromid (VI.); kleine, glänzende, schwarze Krystalle; u. Mk. dunkelgranatrote, gut ausgebildete Oktaeder; swl. in Chlf.

Die Jodide der Acetatpyridiniferribasen können nicht in derselben Weise gewonnen werden wie die Chloride u. Bromide, da eine Verb. FeJ_3 nicht existiert. Aus Ferriacetat, LiJ u. Pyridin in Eg. entstehen nadelige, gelbbraune Rohjodide. Li-Halogenide eignen sich für solche Umsetzungen besonders, weil sie sowohl in W. wie in organischen Mitteln gut l. sind. Man kann für die Bereitung des Rohjodids auch das Ferriacetat, $[\text{Fe}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{OH})_2]$ $\text{CH}_3\text{COO} + \text{H}_2\text{O}$, in Eg. mit LiJ und Pyridin umsetzen. Dem Rohjodid liegen zweifellos Jodidacetate einer Tetrapyridinbase zugrunde. Fällung aus Chlf.-Lsg. durch Bzl. führt nicht (wie bei Chlorid und Bromid) zu einheitlichen Körpern. Die erhaltenen glänzenden, braunen Nadeln geben schwankende analytische Werte, die jedoch auf einen Körper der Zus. (XI) hinweisen. Bemerkenswert ist, daß aus Lsgg. des Tetrapyridinkations bei Ggw. von Chlor im Anion durch Bzl. ein Chlorid des neuen Tripyridinkations gefällt wird, während Brom und insbesondere Jod im Anion unter diesen Umständen vorwiegend Salze des Tetrapyridinkations geben. Wahrscheinlich verliert in der Chlf.-Lsg. das Tetrapyridinkation allmählich 1 Mol. Pyridin, so daß beide Kationen vorhanden sind; fügt man dann Bzl. hinzu, so ist es bei verschiedenen Anionen eine Frage der Schwerlöslichkeit, welches der beiden Kationen vorzugsweise oder allein sich als Salz abscheidet. — Durch Digestion des Rohjodids mit absol. A. gelangt man zu einem Salz der Tetrapyridinbase, und zwar einem Perjodidacetat (XII). — Löst man das nadelige Tetrachlorid der Tripyridinbase in Pyridin u. gießt in eine konz. wss. KJ-Lsg. ein, so scheidet sich ein grünes, nadeliges Salz aus, das über H_2SO_4 braun wird und alsdann nach (XIII.) zu formulieren ist. In dieser Formel ist die Verteilung der negativen Reste im Anion willkürlich. Der ursprüngliche, grüne Körper ist wohl eine hydratisierte Form. Immerhin bleibt es fraglich, ob in (XIII.) ein Individuum vorliegt.

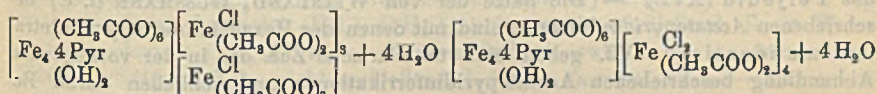
Jodidacetat der Tetrapyridinbase (XI.), aus Rohjodid in Chlf. durch Bzl.; glänzende, braune Nadeln. Das Salz ist eine Verb. von 1 Mol. Hexacetatooxohydroxotetrapyridintetraferribromidacetat und 2 Mol. Hexacetatooxotetrapyridintetraferribromidacetat. — Perjodidacetat der Hexacetatooxotetrapyridintetraferribase (XII.), durch längere Digestion des Rohjodids in absol. A. von 50° ; braunrote Oktaeder. — Verb. von 2 Mol. Jodidacetat einer Tripyridinbase mit 1 Mol. Jodidacetat u. 1 Mol. Dijodid einer Tetrapyridinbase (XIII.), zuerst gelbgrün; wird beim Waschen u. Trocken im Exsiccator braun. — Hexacetatohydroxopentapyridintetraferriperjodidacetat (XIV.), aus der Verb. (XV.) durch Behandeln mit konz. KJ-Lsg.; braungelb; zwl. in W. — Verb. zweier im Anion verschiedener Perjodidacetate des Hexacetatooxotetrapyridintetraferrikations (XVI.), durch Einw. von konz. KJ-Lsg. auf das Salz (XVII.); braungelb; zwl. in W. — Läßt man KJ-Lsg. auf Salz (XVIII.) wirken, so erhält man ein Perjodid, dem dasselbe Kation wie XVI. zugrunde liegt. — Ferrinitrat gibt in Eg. mit Pyridin

ein grünes saures Nitratacetat (XIX.) einer Hexacetatohexapyridintetraferribase, doch ergibt sich bei verschiedenen Darst. nicht immer die gleiche Zus.; II. in Chlf., Pyridin u. w. A. Aus der Lsg. in Chlf. erhält man durch Bzl. unter bestimmten Bedingungen Nitratacetate einer Hexacetatotetraferribase mit 5, 4,5 und 4 Pyridinmolekülen (XX., XXI. und XXII.); braungrüne, nadelige Körper. Das Nitrat mit 6 Mol. Pyridin (XIX.) verliert in h. alkoh. Lsg. Pyridin. Beim Erkalten krystallisieren Nitrate mit nur 3,5 Mol. Pyridin im Kation aus, deren Zus. im Anion aber je nach derjenigen des Ausgangsmaterials wechselt.



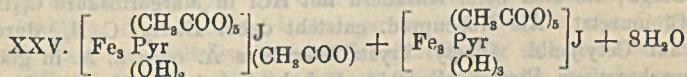
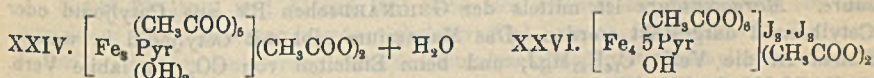
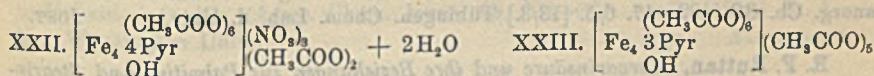
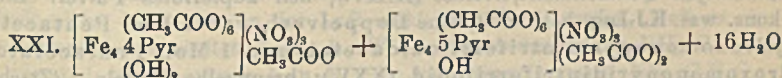
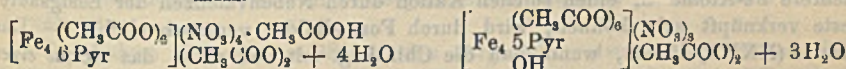
XVII.

XVIII.



XIX.

XX.



Aus Ferriacetat, Eg. u. Pyridin erhält man das Pentacetat einer Hexacetatotripyridintetraferribase (XXIII.); braungelbe, feine Nadeln. Wird nicht immer ganz rein gewonnen. Liefert mit LiCl das Tetrachlorid der Tripyridinbase. Beim Versetzen der Lsg. in Chlf. mit Bzl. fällt ein hellkupferroter Körper aus, der ein völlig neues Kation aufweist, und zwar ein solches mit 3 Fe-Atomen und einem Pyridinmolekül (s. u. Acetat XXIV.; Jodidacetat XXV.). Da diese Prodd. nicht mehr als 5 Essigsäurereste auf 3 Fe-Atome enthalten können, haben Vff. sie als Salze einer Pentacetatomonopyridintriferribase formuliert. — Aus Lsgg. von Ferri-chlorid in Eg. krystallisiert auf Zusatz von wenig Pyridin (2 Mol.) ein granatroter, säulenförmiger Körper, der, von der Mutterlauge befreit, nur kurze Zeit beständig ist. Er wird rasch feucht und mißfarbig und nimmt schließlich eine braungrüne Farbe an, u. zwar unter Verlust von Essigsäure und HCl. Der granatrote Körper unterscheidet sich von den übrigen aus FeCl₃, Eg. und Pyridin erhaltenen gelbgrünen u. braunen Salzen durch einen viel höheren Cl-Gehalt. Um das zugrunde liegende Kation untersuchen zu können, band man es an ein anderes Kation, was durch Behandeln mit konz. wss. KJ-Lsg. gelang. Bemerkenswerterweise bildet sich dabei ein in W. wl. Perjodidacetat (XXVI.). Für das granatrote Salz ergibt sich die Formulierung (XV.). Die leichte Zersetzlichkeit des Salzes auch im trocknen

Zustand erklärt sich damit, daß dieses, an negativen Resten reiche Anion nur bei Ggw. von konz. Essigsäure beständig ist. Ebenso ist es dieses stark saure Anion, dessen dreiwertiges Fe aus der wss. KJ-Lsg. J frei macht u. dadurch die B. des Perjodids veranlaßt. — Aus den roten Lsgg. der gelbbraungrünen und braunen Tetrachloride (s. o.) in Eg. krystallisieren beim Erkalten oder durch Bzl.-Zusatz rote, pyridinhaltige Körper, Salze einer Hexacetatotetrapyridintetraferribase mit komplexem, Fe-haltigem Kation. Das mit Benzol gefällte Prod. XVIII. bildet ein blaßrotes, sehr feines Pulver mit etwa 8 Mol. Krystallbenzol. Löst sich in W. unter Abscheidung des Bzl.; verliert das Bzl. auf dem Wasserbad; wird an der Luft oberflächlich grün (in trockner Luft beständig). — Löst man oktaedrisches Chlorid in w. Eg., so erhält man beim Erkalten Salz (XVII.); u. Mk. körnige, aus roten Blättchen bestehende Aggregate. Aus diesem Salz erhält man das Perjodid (XVI.). — Die Salze der von WEINLAND, GUSSMANN (l. c.) beschriebenen *Acetatopyridinferredite* sind mit denen der Hexacetatotetrapyridintetraferribase identisch. Vf. geben eine tabellarische Zus. der in der vorliegenden Abhandlung beschriebenen Acetatopyridinferreditionen und schließen daran Betrachtungen über den Bau der aufgefundenen komplexen Kationen. Die Art, wie mehrere Fe-Atome in einen solchen Kation durch Nebenvalenzen der Essigsäurereste verknüpft sein können, wird durch Formelbilder veranschaulicht. — Das Acetat (XXIII.) liefert, wenn man die Chlf.-Lsg. mit Bzl. fällt, das *Acetat einer pyridinhaltigen Pentacetatotriferribase* (XXIV.); hell kupferrotes Pulver. Liefert, mit konz. wss. KJ-Lsg. behandelt, eine Doppelverb. von 1 Mol. Pentacetatodihydroxomonopyridintriferrijodidacetat und 1 Mol. Pentacetatodihydroxomonopyridintriferrijodid (XXV.); braungelbe Nadeln. (Ztschr. f. anorg. Ch. 80. 402—47. 6/5. [13/3.] Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.) JOST.

R. F. Ruttan, Margarinsäure und ihre Beziehungen zur Palmitin- und Stearinsäure. *Margarinsäure* ist mittels der GRIGNARDSchen Rk. aus Cetyljodid oder Cetylbromid dargestellt worden. Das Magnesium gibt mit Cetyljodid in wasserfreiem Ä. die Verb. $C_{16}H_{33}MgJ$, und beim Einleiten von CO_2 die labile Verb. $C_{16}H_{33}COOMgJ$, die sich beim Ansäuern mit HCl in Margarinsäure $C_{16}H_{33}COOH$ und $MgJCl$ umsetzt. Als Nebenprod. entsteht dabei *Dicetyl* $C_{32}H_{66}$ durch Einw. von Mg auf Cetyljodid. *Dicetyl* krystallisiert aus Ä. oder h. A. in glänzenden, weißen, wachsartigen Platten, F. $70,5^\circ$; Refraktionsindex 1,4334 bei 72° , fast unl. in k. A. und PAe., sl. in h. Ä.; etwas l. in Margarinsäureseifen. Die geringste Spur von Feuchtigkeit vermehrt bei der Rk. die Menge des entstehenden KW-stoffes ganz bedeutend.

Margarinsäure; krystallisiert aus verd. A. sehr ähnlich wie Palmitinsäure und Stearinsäure in dünnen weißen Platten; F. zwischen $59,9$ und 60° (korr.), D. $0,8532$; Expansionskoeffizient zwischen 60 und 80° $6,65 \times 10^{-4}$; 100 g absol. A. lösen bei 0° $1,53$ g, bei 25° $32,14$ g; Refraktionsindex bei 60° $1,4342$. Ca-, Ba-, Pb- und Mg-Salze sind unl. in W. und werden alle teilweise hydrolysiert. Ammoniumsalz; federige durchsichtige Kreuze. Silbersalz, $C_{17}H_{35}O_2Ag$; weiße Prismen. — *Methyl ester*; sl. in organischen Lösungsmitteln; F. 29° , krystallisiert aus k. verd. A. in kleinen wachsartigen Schuppen. — *Äthylester*, Platten aus sehr k. verd. A. F. $27,5^\circ$. — *Monoglykolmargarat*, $C_2H_4OHC_{16}H_{33}O_2$, u. *Glykoldimargarat*, $C_2H_4(C_{16}H_{33}O_2)_2$ entstehen durch Erhitzen eines Gemisches der S. in Glykol während $5-6$ Stdn. auf 180° . Die Ester werden durch fraktionierte Krystallisation aus verd. A. getrennt, das Dimargarat ist das weniger lösliche von den beiden. Monomargarat ist sl. in verd. A., aus dem es in perlmutterglänzenden Schuppen bei 0° krystallisiert, F. $53,2^\circ$. Das Dimargarat krystallisiert leichter aus A. in glitzernden Platten; F. $70,4^\circ$. In einer Tabelle sind die physikalischen und chemischen Konstanten der

Palmitinsäure, Margarinsäure und Stearinsäure zusammengestellt. Es geht daraus hervor, daß die Konstanten der Margarinsäure zwischen denen der Palmitin- und Stearinsäure liegen, d. h. die meisten Konstanten sind Funktionen des Mol.-Gew. der betr. Säure, ausgenommen hiervon sind die FF., die Refraktionsindices, die Löslichkeit in absol. A. und die Kpp. unter vermindertem Druck. (Original Communications, eighth international Congress of applied Chemistry 25. 431—442. 22/4. Mc GILL University. Montreal, Canada. Sep.) JUNG.

Le Roy Mc Master, *Über Darstellung und Eigenschaften einiger Ammoniumsalze organischer Säuren*. Nach der von KEISER und Mc MASTER (S. 1409) angegebenen Methode stellte Vf. noch die folgenden Ammoniumsalze dar: *Ammoniummalonat*, $(\text{NH}_4)_2 \cdot \text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4$, weißes Krystallpulver, nicht zerfließend, ll. in W. — *Ammoniumsuccinat*, $(\text{NH}_4)_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$, nicht zerfließendes Krystallpulver, ll. in W., swl. in A. — *Ammoniummalat*, $(\text{NH}_4)_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$, sehr wenig zerfließend, ll. in W. — *Ammoniumtartrat*, $(\text{NH}_4)_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$, nicht zerfließend, swl. in A. — *Ammonium-ophthalat*, $(\text{NH}_4)_2 \cdot \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4$, nicht zerfließend, l. in W., fast unl. in A. — *Ammonium-m-phthalat*, $(\text{NH}_4)_2 \cdot \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4$, ist in NH_3 -freiem A. etwas l. Ammonium-p-phthalat konnte nach dieser Methode nicht dargestellt werden, weil p-Phthalsäure in A. u. Ä. unl. ist.

Von Salzen einbasischer SS. wurden dargestellt: *Ammoniumpropionat*, $\text{NH}_4 \cdot \text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2$, leicht zerfließend, ll. in W., A., Eg. — *Ammonium-i-butytrat*, $\text{NH}_4 \cdot \text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2$, zerfließt nicht, kann aber an der Luft nicht getrocknet werden, weil es eine sehr hohe Dampftension besitzt. L. in A., W. — *Ammoniumbenzoat*, $\text{NH}_4 \cdot \text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2$, nicht zerfließend, l. in W., etwas l. in A. — *Ammoniumcinnamat*, $\text{NH}_4 \cdot \text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2$, nicht zerfließend, l. in W. (Amer. Chem. Journ. 49. 294—301. April. [18/2.] St. Louis, Mo., Washington Univ.) ALEXANDER.

Ernst Philipp und Alfred Uhl, *Über den Verlauf der Einwirkung von Ammoniak auf Dicarbintetracarbonsäureäthylester*. (Vgl. SCHOLL, HOLDERMANN, LANGER, S. 1960.) Bei der Amidierung von Dicarbintetracarbonsäuretetraäthylester in absol. alkoh. Lsg. wurde keine Spur von dem zu erwartenden Dicarbintetracarbonsäuretetramid erhalten, da als Nebenrk. Anlagerung von NH_3 an die Doppelbindung eintrat, die dann im weiteren Verlauf der Amidierung zu ganz anderen Körpern führte. — Wenn man *Dicarbintetracarbonsäuretetraäthylester* mit der ca. 10-fachen Gewichtsmenge gesättigten, absol. alkoh. NH_3 (absol. alkoh., um die B. von Ammoniumsalzen auszuschließen) 3 Monate lang gut verschlossen stehen läßt, so lassen sich neben 5,7% des unveränderten Ausgangsprod. isolieren 24,6% *Asparaginsäuredicarbonsäuretetraäthylester* (α -Aminoäthan- $\alpha, \alpha, \beta, \beta$ -tetracarbonsäureäthylester), $(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH} \cdot \text{C}(\text{NH}_2)(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$, und 59,3% *Asparagindicarbonsäuretetramid* (α -Aminoäthan- $\alpha, \alpha, \beta, \beta$ -tetracarbonsäureamid), $(\text{CONH}_2)_2\text{CH} \cdot \text{C}(\text{NH}_2)(\text{CONH}_2)_2$. Daß das Tetramid auf dem Umweg über den Aminoester, nicht primär entsteht, geht daraus hervor, daß es bei nur 1-monatlicher Einw. von alkoh. NH_3 auf Dicarbintetracarbonsäuretetraäthylester in nur sehr geringer Ausbeute erhalten wird, während vom Aminoester viel mehr isolierbar ist als bei 3-monatlicher Einw.

Die Rückbildung von Dicarbintetracarbonsäureester bei der Einw. von HNO_3 auf den Aminoester ist so zu erklären, daß primär der Oxysäureester entsteht, der aber unter dem negativierenden Einfluß der 4 Carbäthoxylgruppen sofort H_2O abspaltet. — Der sichere Beweis dafür, daß das NH_3 tatsächlich an die Doppelbindung angelagert ist, gelang dadurch, daß sich das Ammoniakadditionsprodukt durch 3-stdg. Kochen mit 2-n. HCl unter Verseifung der Estergruppen und Abspaltung von 2 Mol. HCl in racemisches Asparaginsäurechlorhydrat überführen ließ. — *Asparaginsäurechlorhydrat*, $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_4\text{N} \cdot \text{HCl}$, erweicht bei 178° unter Gasentw.

und verändert sich dann bis 280° nicht mehr. — Asparagindicarbonsäuretetraäthylester liefert ein Chloroplatinat, $(C_{14}H_{23}O_8N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$; mkr., hellgelbe Säulen. (Monatshefte f. Chemie 34. 717—31. 24/4. [6/2.*] Wien. II. Chem. Univ.-Lab.)

HÖHN.

Leopold Radlberger, *Über ein Kondensationsprodukt von Melamin und Glucose*. 7 g Melamin (KAHLBAUM) und 11 g Glucose wurden in einer Mischung von 100 ccm W. und 50 ccm 95%ig. A. während 5 Stdn. am Rückflußkühler im Wasserbade erhitzt. In der dann filtrierten Lsg. schieden sich beim Erkalten weiße, glänzende Krystalle aus, die abgesaugt u. mit k. 95%ig. A. gewaschen wurden. Ausbeute etwa 24%. Die Krystalle haben F. 281°; wl. in k. W. u. k. A., ll. in obiger Alkoholwassermischung. FEHLINGSche Lsg. wird nicht reduziert. Krystallwasser nicht nachweisbar. Die Elementaranalyse führt zu der Formel $C_{12}N_{12}H_{22}O_5$; sie löst auf eine Kondensation von 2 Molekülen Melamin mit 1 Molekül Glucose schließen

zu einer Verb. $C_3N_3 \cdot (NH_2)_2 \cdot NH \quad HN \cdot (NH_2)_2 \cdot C_3N_3$
 $HC-(CHOH)_4-CH_2 \cdot OH$ (Vergl. Vf., Österr.-ung.

Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. 41. 745; C. 1912. II. 1963.) (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. 42. 236—39. Chem.-techn. Versuchsstat. d. Zentralvereins f. d. Rübenzuckerind.)

RÜBLE.

B. Oertel, *Zur Kenntnis der Oxycellulose*. Der Vf. hat Oxycellulose durch Oxydation von Cellulose im elektrolytischen Chlorkaliumbad dargestellt. Wenn 60—70% der Cellulose aufgelöst sind, bleibt ein Rückstand, welcher in der Kälte in 10%ig. NaOH unter Gelbfärbung löslich ist und ein sehr starkes Reduktionsvermögen besitzt. Durch Fortsetzung der Elektrolyse entsteht eine kolloidale Lsg., die nach monatelangem Stehen nichts absetzt. Gegen starke Laugen ist die Oxycellulose sehr unbeständig. Die Viscosität in Kupferoxydammoniak ist sehr gering. Die Verzuckerung verläuft ähnlich wie die der Cellulose. Wenn die Oxycellulose drei Tage mit Eg. vorbehandelt wird, ist sie ebenso wie Hydrocellulose, leichter acetylierbar als Cellulose. Die Essigsäuregehalte der Oxycelluloseacetate erreichten in keinem Falle den des Cellulosetriacetats, woraus man auf eine Verminderung der Anzahl der Hydroxyle bei der Oxydation schließen könnte. Während des Acetylierens scheint eine geringe Hydrolyse der Oxycellulose stattzufinden. Die Ausbeute an Celluloseacetat aus Oxycellulose war etwas geringer, als aus Cellulose. Die Resultate der Elementaranalyse der neuen Oxycellulose stimmen am besten auf die Formeln $(C_6H_{10}O_6)_nO$ bis $(C_6H_{10}O_6)_{10}O$. Man hat es bei dieser Oxycellulose wahrscheinlich mit einem oxydierten Abbauprod. oder einem „Celluloseoxydextrin“ zu tun. (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 246—50. 2/5. [1/3.] Chem. Techn. Lab. Kgl. Techn. Hochsch. Hannover.)

JUNG.

G. J. Briggs, *Über Ester der Cellulose mit Benzoesäure und ihren Derivaten*. Der Vf. teilt die experimentellen Einzelheiten der von HAUSER und MUSCHNER (S. 1412) kritisierten Arbeit von CROSS und BEVAN mit und weist darauf hin, daß die Esterifizierung von Baumwolle nur gelingt, wenn eine gallertartige Halb- von kolloidaler Cellulose verwendet wird. Die Cellulose wurde zuerst in NaOH getaucht, u. die so mercerisierte Faser mit Benzoylchlorid behandelt. Auf diese Weise wurde die Alkalicellulose in einem gequollenen, reaktionsfähigen Zustande unter adsorptionsartiger Bindung von NaOH auf den reagierenden Oberflächen der Cellulose erhalten. In diesem Zustande reagiert mercerisierte Baumwollcellulose leicht mit Benzoylchlorid unter B. eines Gemenges von Dibenzat, Tetrabenzat u. unveränderter Cellulose. Der beste Erfolg wurde mit 20%ig. NaOH erzielt. Wenn die Baumwolle mercerisiert worden ist, befindet sie sich in ihrem reaktionsfähigsten

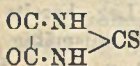
Zustand. Bei Verwendung kolloidaler Cellulose bewirkt schon verdünntere NaOH eine erhebliche Esterbildung, weil kolloidale Cellulose gegen NaOH empfindlicher ist als faserige Cellulose, und weil sie leicht gelatiniert. Solche Cellulose sollte man verwenden, wenn man überwiegend Tetrabenzoat erhalten will, auch hier wurde die höchste Ausbeute bei Verwendung 20%ig. Lauge erzielt. Benzoylchlorid wurde in einem indifferenten Lösungsmittel, z. B. Benzol, verwendet, um den Verlauf der Rk. mäßig u. glatt zu gestalten. Diese Regulierung der Rk. ist wichtig, wenn man ein Prod. erzielen will, das einen möglichst großen Gehalt an Dibenzoat aufweist. Hierfür ist eine 5%ig. Lsg. von Benzoylchlorid in Bzl. günstiger, als eine 10%ig. Wünscht man dagegen die B. von Tetrabenzoat, so muß eine stärkere Lsg. angewendet werden. Zur Reindarst. wurden die Produkte mit organischen Lösungsmitteln extrahiert, um das Tetrabenzoat zu entfernen. Die Lsg. von Tetrabenzoat wurde verdampft. Die faserigen Extraktionsrückstände bestanden aus unveränderter Cellulose und Dibenzoat. Diese wurden mit Kupferoxydammoniaklsg. behandelt. Die aufgelöste Cellulose wurde ausgefällt. Sie erwies sich immer frei von Benzoesäureester. Der in Kupferoxydammoniak unl. Teil bestand aus reinem Cellulosedibenzoat. Wenn der von HAUSER und MUSCHNER bereitete Ester eine einheitliche Subst. ist, dann muß er ein Monobenzoat der Hydrocellulose sein. Aus den gereinigten Cellulosebenzoesäureestern wurden durch Einw. von Salpeterschwefelsäure pentasubstituierte Ester dargestellt, die Nitrat- und Nitrobenzoatgruppen enthalten. Das in den von HAUSER und MUSCHNER erwähnten Acetylcellulosekinofilms enthaltene Cellulosebenzoat muß entweder das 1. Tetrabenzoat sein, das, für sich dargestellt, nachträglich der Acetylcellulose zugefügt wurde, oder die Films müssen aus einem gemischten Essig-Benzoesäureester bestehen. (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 255—56. 2/5. [20/3.] Markirch, Fife.) JUNG.

A. Thiel, *Das Wesen der Zeitreaktion zwischen Kohlensäure und Basen.* (Vgl. S. 997, sowie VORLÄNDER u. STRUVE S. 777). Den Neutralisationsvorgang bei der Kohlensäure kann man sich so denken, daß das Anhydrid CO_2 sich zunächst mit meßbarer Geschwindigkeit hydratisiert, worauf dann unmeßbar schnell die eigentliche Neutralisationsrk. erfolgt. Die experimentelle Prüfung zeigt aber, daß die Reaktionsgeschwindigkeit, wenn man die CO_2 unter sonst gleichen Bedingungen mit starken oder mit schwachen Basen neutralisiert und dafür sorgt, daß keine unl. Verbb. entstehen, und zum Schluß noch ein ausreichender CO_2 -Überschuß verbleibt, so daß die Hydrolyse das Bild nicht kompliziert, nicht immer die gleiche ist. Nach Verss. des Vfs. reagieren unter diesen Bedingungen zwar äquivalente Mengen $\text{Ba}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$, NaOH ungefähr gleich rasch, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und besonders NH_3 dagegen erheblich langsamer. Für den Reaktionsmechanismus muß daher die Stärke der Base von Bedeutung sein, und zwar wahrscheinlich derart, daß die Reaktionsgeschwindigkeit von dem Vorgang: $\text{CO}_2 + \text{OH}' \rightarrow \text{HCO}_3'$, abhängt. Da sich die momentan verlaufende Neutralisation der in der Lsg. bereits fertig gebildeten hydratisierten CO_2 von der nachfolgenden Zeitrk. verhältnismäßig scharf trennen läßt, so kann man die Gesamtkonzentration von H_2CO_3 u. $(\text{H}' + \text{HCO}_3')$ bestimmen und die „wahre“ Stärke der Kohlensäure ermitteln. Nach vorläufigen Verss. ist die wahre Stärke rund $2 \cdot 10^{-5}$, also etwa ebenso groß wie die der Essigsäure. Die Neutralisationsrk. der CO_2 ist ein vollkommenes Analogon zu der Umwandlung der γ -Lactone durch Basen in Salze der entsprechenden γ -Oxyfettsäuren. Bei Verss. mit γ -Valerolacton konnte ebenfalls eine deutliche Zeitgrenze zwischen der Neutralisation der bereits fertig gebildeten S. und der anschließenden Zeitrk. festgestellt werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 867—74. 12/4. [27/2.] Marburg a. L.) GROSCHUPF.

Hj. Lidholm, *Berichtigung zu meiner Mitteilung über die Einwirkung von Schwefelsäure auf Dicyandiamid* (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 156; C. 1913. I. 899). Die vom Vf. als von POHL stammend angeführte *Dicyandiamidformel* ist in Wirklichkeit bereits im Jahre 1880 (vgl. auch Ber. Dtsch. Chem. Ges. 16. 1075) von BAMBERGER aufgeführt und später von ihm experimentell bestätigt worden. Der Abbau des Dicyandiamids zu Guanidin mittels Reduktion ist ebenfalls von BAMBERGER und SEEBERGER (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 26. 1583; C. 93. II. 320) ausgeführt worden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1218. 12/4. [1/3.] Alby.) CZENSNY.

L. Lichtwitz, *Bemerkungen zu der Mitteilung von H. Schade und E. Boden: „Über die Anomalie der Harnsäurelöslichkeit (kolloidale Harnsäure)“* (vgl. S. 1502). Es erscheint nicht zweckmäßig, den von SCHADE und BODEN erhaltenen Zustand der Harnsäure als kolloidal zu bezeichnen. — Ein Gleichgewichtszustand zwischen dem kolloidalen Anteil und dem in echter Lsg. befindlichen existiert bei der Lsg. des Urats im Harn nach den Unterss. des Vfs. nicht (Ztschr. f. physiol. Ch. 64. 144; C. 1910. I. 847). — Der Beweis für eine Inkonzanz der Alkalibindung in den Lsgg. u. Gallerten von SCHADE u. BODEN ist nicht erbracht. (Ztschr. f. physiol. Ch. 84. 416—18. 29/4. [21/3.] Göttingen.) FÖRSTER.

Heinrich Biltz und Ernst Topp, *Synthese der Parabansäure und substituierter Parabansäuren*. Zu einem näheren Studium der Parabansäuren wurden Vf. dadurch veranlaßt, daß sie beim Abbau des Äthylharnsäureglykols einen Stoff erhielten (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1518; C. 1910. II. 294), der zweifellos Äthylparabansäure, aber verschieden von der von ANDREASCH (C. 99. II. 805) als solche beschriebenen Verb. war. Eine einwandfreie Synthese, die sich auch als von allgemeiner Bedeutung erwies, fanden sie in der Einw. von Oxalylchlorid auf Äthylharnstoff. Bei den auf diese Weise dargestellten Parabansäuren wurde zu meist Übereinstimmung mit den älteren Angaben gefunden; nur die erwähnte Äthylparabansäure von ANDREASCH muß gestrichen werden u. ferner die von MICHAEL (Journ. f. prakt. Ch. [2] 49. 35) als Thioparabansäure beschriebene Verb., die sich als etwas ganz anderes erwies; die Angabe von MICHAEL, daß Oxalsäureester mit Thioharnstoff sich zu Thioparabansäure umsetzen, beruht demnach auf einem Irrtum. — Bei der in vorliegender Arbeit beschriebenen Synthese entsteht neben den entsprechenden Parabansäuren bei Verwendung von Harnstoff, Monomethyl- und Monoäthylharnstoff je ein Nebenprod. Der aus Harnstoff und Oxalylchlorid entstandene Stoff erwies sich im wesentlichen als identisch mit dem sogen. Oxalyl-diureid, das GRIMAUZ (Bull. Soc. Chim. Paris [2] 32. 120) beim Zusammenschmelzen von Parabansäure mit Harnstoff erhalten hat; die Homologen ließen sich in entsprechender Weise nicht gewinnen; über die Oxalyl-diureide ist in nachstehender Arbeit näher berichtet. — Während die im experimentellen Teil näher beschriebene



Thioparabansäure nach ihrem Verhalten die nebenstehende Formel hat, erwies sich beim Nacharbeiten der Vorschrift von MICHAEL (s. o.), daß dessen Stoff gar nicht die Zus. einer Thioparabansäure besitzt; vielmehr lag das von NENCKI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 7. 780) schon gewonnene Additionsprod. zweier Mol. Thioharnstoff an ein Mol. Oxalester vor.

Parabansäure, B. aus 1 g gepulvertem Harnstoff mit einer Lsg. von 2,5 g Oxalylchlorid in 30 cem Ä. bei Siedetemp. neben Oxalyl-diureid; Blättchen, ans W. oder A., zers. sich, nach häufigem Umkrystallisieren, bei 242—244°; Löslichkeit in sd. Ä. 0,72. — Parabansäure-1,3-disilbersalz, $\text{C}_3\text{O}_3\text{N}_2\text{Ag}_2$, H_2O , krystallinischer Nd. — *Oxalyl-diureid*, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{N}_4$, unl. in den meisten Lösungsmitteln; Löslichkeit in sd.

Eg. 0,05; F. 270—275° (k. Th.; unter Zers.); ll. in ca. der 5-fachen Gewichtsmenge konz. H_2SO_4 , wird durch W. daraus gefällt. — *Methylparabansäure*, B. aus 4,45 g Methylharnstoff, 7,5 g Oxalylchlorid und 100 g wasserfreiem Ä.; rhombische (A. JOHNSEN) Krystalle, aus W., F. 153—154° (k. Th.); sl. in A., Methylalkohol, ll. in Essigester, W., wl. in Bzl., swl. in Ä., Chlf., unl. in PAe.; Kp.₁₃ 201—202°; verflüchtigt sich allmählich im Trockenschrank bei 105°. — *Oxalyldimethylureid*, $C_6H_{10}O_4N_4$, Nadelchen, aus Eg., F. 230—232° (k. Th., Zers.); swl. in allen Lösungsmitteln, außer in W.; Löslichkeit in sd. Eg. ca. 0,13. — *1-Methyl-3-acetylparabansäure*, $C_8H_8O_4N_2$, B. aus Methylparabansäure in Essigsäureanhydrid bei Siedetemp.; Blättchen, aus Eg. oder Essigsäureanhydrid, F. 183—185°; mäßig l. in A., Methylalkohol, W., weniger in Eg., Essigsäureanhydrid, noch weniger in Bzl., Toluol, Chlf., CCl_4 , kaum l. in Ä., PAe. Entsteht auch aus Oxalylchlorid u. Methylacetylharnstoff in Ä. oder mit Essigsäureanhydrid bei Siedetemp. Gibt in absol. A. beim Sättigen mit HCl-Gas Methylparabansäure; wird beim Erhitzen mit wss., konz. HCl weitgehend gespalten.

Dimethylparabansäure, B. aus symm. Dimethylharnstoff mit Oxalylchlorid; Blättchen, F. 154° (k. Th.); Kp.₁₃ 148—150°. — B. (nach Verss. von K. STRUFE) aus 2 Mol. symm. Dimethylharnstoff und 1 Mol. Äthoxalylchlorid. — *Salzsaure Dimethylharnstoff*, $C_3H_8ON_2$, HCl, zugespitzte Nadelchen, aus symm. Dimethylharnstoff in wasserfreiem Essigester mit HCl, F. 124°; reichlich l. in W., A., Eg., wl. in Essigester, kaum l. in Ä. — *Salzsaure Methylharnstoff*, $C_2H_6ON_2$, HCl, Krystalle, ist sehr hygroskopisch; sintert von ca. 70° ab, schm. bei ca. 85—87°; spaltet von ca. 125° ab HCl ab. — *Äthylparabansäure*, $C_8H_8O_4N_2$, B. aus Äthylharnstoff und Oxalylchlorid; langstrahlige Krystalle, aus konz., wss. Lsg., F. 127—128° ohne Zers.; sl. in h. W., Löslichkeit ca. 50, Essigester und Aceton, etwas weniger in Eg., A., Methylalkohol, Ä., Bzl., swl. in Chlf., CCl_4 , fast unl. in PAe., Kp.₁₃ 195 bis 196°. — *Oxalyldiäthylureid*, $C_8H_{14}O_4N_4$, Nadelchen, aus Eg., F. 220—222° (Zers.); Löslichkeit in Eg. bei Siedetemp. ca. 0,5. — *9-Äthylharnsäureglykol* (vgl. Diss. TOPP, Kiel 1911) gibt beim Kochen in einer wss. Lsg. unter Isomerisation *3-Äthyl-5-oxyhydantoylharnstoff*, der beim Eindampfen der Lsg. unter Zusatz von HCl in *3-Äthylkaffolid* übergeht. Beim Kochen einer wss. Lsg. des 3-Äthylkaffolids entsteht unter Entw. von CO_2 *3-Äthyl-5-oxyhydantoylamid*. Alle diese Stoffe konnten nicht in fester Form gewonnen werden; die Endlsg., die 3-Äthyl-5-oxyhydantoylamid enthielt, gab jedoch bei der Oxydation mit Kaliumpyrochromat und konz. H_2SO_4 bei Siedetemp. Äthylparabansäure; dieselbe S. entstand durch direkte Oxydation von 9-Äthylharnsäureglykol. Durch Erhitzen mit $Ba(OH)_2$ -Lsg. wurde die Äthylparabansäure in Oxalsäure u. Äthylharnstoff gespalten. — *Diäthylparabansäure*, $C_7H_{10}O_4N_2$, B. aus symm. Diäthylharnstoff und Oxalylchlorid; flache Nadeln, aus 3 Tln. W. + 1 Tl. A., F. 49—51°, Kp.₁₃ 138—140°. Dieselbe Diäthylparabansäure wurde beim Abbau des 7,9-Diäthylharnsäureglykols erhalten, desgleichen nach der Vorschrift von ANDREASCH (Monatshefte f. Chemie 2. 276); die bei dieser Gelegenheit gewonnene *Diäthylthioparabansäure* sd. bei 148—150° u. unter 13 mm Druck.

Phenylparabansäure, $C_9H_8O_4N_2$, B. aus Phenylharnstoff (F. 147°) und Oxalylchlorid in Ä. bei Siedetemp.; Blättchen, aus W., beginnt bei 208° zu sintern, F. 213—214° (k. Th.). — *Diphenylparabansäure*, B. aus Diphenylharnstoff ebenso; F. 202° (k. Th.) nach vorherigem Sintern; wl. in A. (Löslichkeit ca. 2,3), wl. in Ä., kaum l. in W. — *Benzylparabansäure*, $C_{10}H_8O_4N_2$, B. aus Benzylharnstoff, Oxalylchlorid und Ä. bei Siedetemp.; aus W., F. 167—169° (k. Th.); sehr reichlich l. bei Zimmertemp. in Essigester, Aceton, langsamer in Eg., reichlich l. in A., Methylalkohol, Chlf., Bzl., weniger in CCl_4 u. W. (Löslichkeit bei 100° ca. 1,5 g); swl. in Ä., kaum l. in PAe. — *p,p-Bisbromphenylparabansäure*, $C_{11}H_8O_4N_2Br_2$, B. aus Bis-

bromphenylharnstoff und Oxalylchlorid bei Wasserbadtemp.; sl. in Aceton, ll. in A., Methylalkohol, Bzl., Chlf., wl. in CCl_4 , Ä., kaum l. in PAe.

Thioparabansäure, $\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$, B. aus Thioharnstoff mit einer äth. Lsg. von Oxalylchlorid bei Siedetemp.; rotgelbe, undeutlich ausgebildete Krystalle, aus Essigester, F. 215—220° (Zers.); sl. in A., Aceton, W., etwas weniger in Essigester, Eg., noch weniger in Ä., unl. in Bzl., Chlf., CCl_4 , PAe. — *Thioparabansäure-1,3-disibersalz*, $\text{C}_3\text{O}_2\text{N}_2\text{SAG}_2$, gibt mit CH_3J im Rohr bei 100° die *Dimethylthioparabansäure*, Nadeln, aus Methylalkohol, F. 113—115°; gibt beim Kochen mit 2-n. HCl oder 5%ig. HNO_3 Dimethylparabansäure. — Die gleiche Dimethylthioparabansäure ließ sich auch aus Dimethylthioharnstoff u. einer äth. Lsg. von Oxalylchlorid herstellen; Kp.₁₃ 153—155°; sie bildete, so dargestellt, aus h. W. sattgelbe, schwertförmige Blättchen mit stark ausgebildeter Mittelachse. — *Äthylthioparabansäure*, B. aus Äthylthioharnstoff und Oxalylchlorid in Ä., zuletzt bei Siedetemp.; gelbe Krystalle, F. 65—69°; sl. in W. und den meisten organischen Lösungsmitteln, etwas weniger in Essigester und CCl_4 , kaum l. in PAe. Ist identisch mit der von ANDREASCH beschriebenen S. — Bei der Entschweflung durch Kochen der alkoh. Lsg. mit AgNO_3 auf dem Wasserbade gibt die Äthylthioparabansäure Äthylparabansäure vom F. 127—128°. — *Diphenylthioparabansäure*, B. aus symm. Diphenylthioharnstoff mit äth. Oxalylchloridslg. bei Siedetemp.; hellgelbe, weich-wollige Nadelchen, aus A., F. 228—230° (k. Th.); sl. in Aceton, Essigester, ll. in Eg., Chlf., weniger in A., Bzl.; wl. in Methylalkohol, CCl_4 und kaum l. in Ä., W., PAe. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1387—1404. 26/4. [25/3.] Kiel und Breslau. Chem. Univ.-Lab.)

BUSCH.

Heinrich Biltz und Ernst Topp, *Über Oxalyldiureid*. Zum Studium des von GRIMAUZ (Bull. Soc. Chim. Paris [2] 32. 120) beim Erhitzen eines Gemisches von Harnstoff und Parabansäure erhaltenen Stoffes $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_4$, den GRIMAUZ als Amino-oxalylbiuret $\text{NH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$ auffaßte, der im Beilstein (3. Aufl. I. 1369) aber unter dem Namen Oxalyldiureid aufgeführt ist, wodurch die Vorstellung von der Formel $\text{NH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$ erweckt wird, wurden Vf. durch die in vorstehender Arbeit erwähnte Beobachtung veranlaßt, daß ein außerordentlich ähnlicher Stoff aus Oxalylchlorid und Harnstoff neben Parabansäure entsteht. Aus dem Tatsachenmaterial schließen Vf. ebenso wie BORNWATER (Rec. trav. chim. Pays-Bas 31. 105; C. 12. II. 910), daß der aus Oxalylchlorid gewonnene Stoff wahres Oxalyldiureid ist; auch das im experimentellen Teil beschriebene Oxydationsprod. von Allantoin halten sie für Oxalyldiureid. Letztere Bildungsweise erklärt sich unter der Annahme einer vorübergehenden B. von 5-Oxyallantoin, das sich sofort zu Oxalyldiureid aufspaltet. Ebenso scheint auch der GRIMAUZsche Stoff zweifellos ebenfalls Oxalyldiureid zu sein; die geringe, an Biuret erinnernde Farbkr. der GRIMAUZschen Präparate, die gegen diese Auffassung spricht, beruht zweifellos auf einer Beimengung. Allerdings traten bei einigen Umsetzungen der verschiedenen Prodd. Unterschiede zutage, bezüglich des Auftretens von Nebenprodd., z. B. bei der Spaltung mit KOH, doch wurden als Hauptprodd. dieser Rk. bei allen drei Präparaten in gleicher Ausbeute Oxalursäure und etwas Oxalsäure gefaßt.

Experimenteller Teil. *Oxalyldiureid*, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_4$, B. Aus einer h. Lsg. von 2 g Allantoin und 3,7 g kristallisiertem Natriumacetat oder der äquivalenten Menge Ammoniumacetat in 100 ccm W. mit einer konz. wss. Lsg. von 3,5 g Ammoniumpersulfat bei Wasserbadtemp.; Prismen, F. 270—275° (k. Th.) unter Zers.; l. in ca. der 5-fachen Menge konz. H_2SO_4 , läßt sich mit W. wieder fällen. Auch mit KMnO_4 in schwach essigsaurer Lsg. oder in wss. Lsg. unter Durchleiten eines Stromes CO_2 ließ sich Allantoin zu Oxalyldiureid oxydieren. Als Nebenprod. bei diesen Oxydationen entsteht *Oxalursäure*, $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_2$; aus W., beginnt von ca. 205° zu

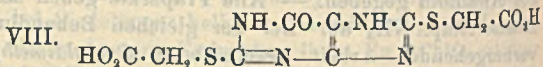
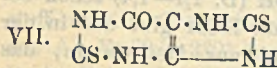
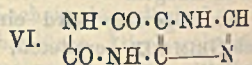
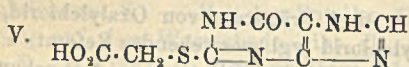
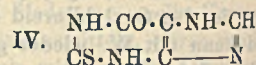
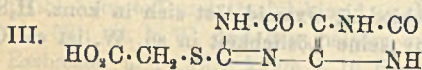
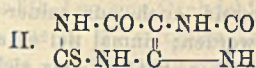
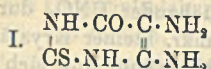
sintern und sich zu zers. — $C_5H_3O_4N_2(NH_4)$: weiche Nadeln, aus W., zers. sich bei 243—245°, Löslichkeit in W. bei Zimmertemp. ca. 17°. — $C_5H_3O_4N_2Ag$: Nadeln, aus W.; Löslichkeit in sd. W. ca. 0,8; swl. in k. W.; färbt sich am Licht langsam dunkel. — Oxalursäure und ihre Salze zers. sich bei längerem Erhitzen ihrer wss. Lsgg. langsam unter B. von Oxalsäure. — Zur Darst. von Oxalyldiureid nach GRIMAUX wurden etwa molekulare Mengen reiner Parabansäure und Harnstoffs auf ca. 130° erhitzt. Das so erhaltene Prod. zeigte auch nach der Reinigung, wenn auch nur sehr schwach, eine Violettfärbung, wenn seine Lsg. in starker KOH mit wenig Cuprisulfatlg. versetzt wurde. Statt durch Fällern aus schwefelsaurer Lsg. kann Oxalyldiureid auch aus seiner Lsg. in rauchender HNO_3 durch Fällern mit W. gereinigt werden; einmal fiel es so in Form mkr. kleiner Kryställchen aus. — Von dem Oxamid, $C_2H_4O_2N_2$, das sich von 230° ab bräunt und sich oberhalb 320° zers., ist das Oxalyldiureid deutlich verschieden; Oxamid löst sich in konz. H_2SO_4 und kann mit W. wieder gefällt werden; seine Löslichkeit in sd. W. ist ca. 0,6; swl. in Laugen.

Im folgenden wird ein Vergleich der drei Präparate von Oxalychlorid, der nach GRIMAUX bereiteten, der aus Oxalychlorid (vgl. vorstehendes Referat) u. der aus Allantoin gegeben. — Alle Präparate geben mit KOH (D. 1,1—1,4) schon bei Zimmertemp. NH_3 ab. Bei der gleichen Behandlung mit KOH gibt das in der vorhergehenden Arbeit beschriebene Oxalyldimethylureid nur Methylamin, das Oxalyldiäthylureid nur Äthylamin ab; daraus folgt, daß die Alkyle endständig in den Harnstoffgruppen stehen, daß also die Konstitutionsformeln $CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$ u. $C_2H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$ sind. — Der Unterschied der Präparate bei der Biuretrk., die nur die GRIMAUXschen Prodd. geben, ist schon oben erwähnt; Vf. schließen, daß die der Biuretrk. ähnliche Färbung dem Stoffe nicht eigentümlich ist, sondern auf einer in geringer Menge vorhandenen Beimengung beruht, die durch die benutzten Reinigungsmethoden nicht völlig zu entfernen ist. — Bei der Spaltung mit Laugen konnte aus keinem Präparat allantoxansaures K erhalten werden; PONOMAREW (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 18. 981), der dies aus dem GRIMAUXschen Oxalyldiureid erhalten zu haben glaubte, muß sich hierbei geirrt haben. An Spaltungsstücken wurden als Hauptprod. Oxalursäure, weiterhin Oxalsäure, CO_2 und NH_3 erhalten. — Oxalursaures Kalium; Prismen mit dachförmigem Ende, aus der 8—10-fachen Menge W., F. 248—250° — Das nach GRIMAUX erhaltene Präparat verhielt sich im wesentlichen hierbei wie die beiden anderen, die gar keine Unterschiede zeigten, lieferte aber bisweilen auch Salze, die bei der Einw. von Laugen auf die anderen Präparate nicht entstanden, und deren B. vermutlich auf die die violette Farbrk. gebende Beimengung zurückzuführen ist

Gegen SS. waren sämtliche Präparate recht beständig; Unterschiede zwischen ihnen traten dabei nicht zutage. Durch Erhitzen mit HJ (D. 1,5) auf 130° oder Kochen mit rauchender HNO_3 wurde Oxalsäure erhalten. — Dimethyl- u. Diäthyl-oxalyldiureid lieferten beim Kochen mit Eg. Methyl-, bezw. Äthylparabansäure; Oxalursäure gab bei derselben Behandlung Parabansäure. — Bei der energischen Reduktion der aus Oxalychlorid und Allantoin hergestellten Präparate von Oxalyldiureid durch Erhitzen mit rauchender HJ (D. 1,96) auf 130—140° entstand neben Prodd. weitgehender Spaltung etwas Hydantoin; die nach GRIMAUX erhaltenen Präparate dagegen lieferten bei der gleichen Behandlung statt seiner eine Verb. $C_4H_5O_5N_3$, deren Konstitution der geringen Ausbeute wegen nicht aufgeklärt werden konnte; sie bildet aus A., Eg. oder W. Blättchen ohne bestimmten Umriß; F. 270—273° (k. Th., unter Zers.); die Verb. gibt als einbasische S. ein NH_4 -Salz und ein Ag-Salz $C_4H_4O_5N_3Ag$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1404—17. 26/4. [25/3.] Breslau. Chem. Univ.-Lab.)

BUSCH.

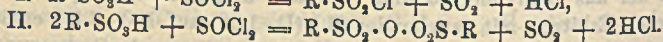
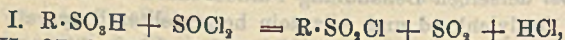
Carl O. Johns und Albert G. Hogan, *Untersuchungen über Purine*. Teil IX. Über 2-Thio-6,8-dioxyypurin und 2,8-Dithio-6-oxypurin. Die Desulfurierung von Thiopurinen. Eine neue Methode zur Darstellung von Xanthin. (Forts. von S. 1273.) Durch Erhitzen von 2-Thio-4,5-diamino-6-oxypyrimidin (I.) mit Harnstoff auf 170 bis 180° erhält man 2-Thio-6,8-dioxyypurin (II.), Krystalle, die bei 310° noch nicht schm., fast unl. in k. W., l. in ca. 500 Tln. sd. W., unl. in A., Bzl. Erhitzt man eine wss. Suspension dieser Verb. mit Chloressigsäure, so entsteht 6,8-Dioxyypurin-2-thioglykolsäure (III.), Nd., Zers.-Punkt ca. 225°, unl. in A., Bzl., l. in ca. 100 Tln. sd. W. Das NH₄-Salz, NH₄·C₇H₅O₄N₄S, gibt beim Erhitzen mit 20%ig. HCl Harn-



säure. — Durch Erhitzen einer wss. Suspension von 2-Thiohypoxanthin (IV.) mit Chloressigsäure erhält man Hypoxanthin-2-thioglykolsäure (V.), Zers.-Punkt ca. 240°, wl. in h. W., unl. in A., Bzl.; eine Verb., die beim Kochen mit 20%ig. HCl in Xanthin (VI.) übergeht. — Durch Erhitzen von 2-Thio-4,5-diamino-6-oxypyrimidin (I.) mit Thioharnstoff auf 180° erhält man 2,8-Dithio-6-oxypurin (VII.), körniger Nd., der bei 310° noch nicht schm., l. in ca. 100 Tln. sd. W., unl. in A., Bzl. Erhitzt man eine wss. Suspension dieser Verb. mit Chloressigsäure, so entsteht 6-Oxyypurin-2,8-dithioglykolsäure (VIII.), Zers.-Punkt ca. 240°, ll. in h. W.; eine Verb., die beim Kochen mit 20%ig. HCl in 2,6-Dioxyypurin-8-thioglykolsäure überzugehen scheint. (Journ. of Biol. Chem. 14. 299—306. April. YALE Univ.) HENLE.

Hans von Liebig, *Das Benzolproblem*. Vf. wendet sich gegen die GEBHARDsche Entgegnung (S. 392) auf seine Abhandlung über die Benzolformel (Journ. f. prakt. Ch. [2] 86. 175; C. 1912. II. 708). Die Ausführungen lassen sich im Ref. nicht wiedergeben. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 87. 393—97. 1/4.) POSNER.

Hans Meyer und Karl Schlegl, *Über Anhydride aromatischer Sulfosäuren*. Bei der Einw. von Thionylchlorid auf aromatische Sulfosäuren und deren Salze nimmt die Rk. bisweilen je nach der wechselnden Qualität des Chlorierungsmittels quantitativ und qualitativ einen verschiedenen Verlauf. Sie kann nämlich in zweifacher Weise vor sich gehen, entweder nach I. unter Säurechloridbildung oder nach II. unter Säureanhydridbildung:



Oft können jene SS., welche mit Thionylchlorid in freier Form Anhydrid ergeben, damit in Form der Alkalisalze nicht zur Rk. gebracht werden; jene SS. dagegen, welche in freier Form Säurechlorid geben, liefern das Anhydrid, wenn sie als Alkalisalz zur Rk. gebracht werden. Immer entstehen dabei aber mehr oder weniger große Mengen von Säurechlorid, welches aus primär entstandenem Anhydrid durch weitere Einw. des Chlorierungsmittels sich bildet und auch durch

Phosphorchloride erhalten werden kann. Aus einzelnen SS. indes, wie aus den drei Xyloisulfosäuren und der α -Naphthalinsulfosäure, wurde bisher ausschließlich das Chlorid erhalten, einerlei, ob die freie S. oder eines ihrer Salze zur Anwendung kam. Der Einfluß der Qualität des Thionylechlorids zeigt sich z. B. darin, daß Mesitylensulfosäure mit reinem Thionylechlorid u. mit manchen Handelsorten ausschließlich Chlorid, mit anderen Präparaten dagegen ein Gemisch wechselnder Mengen von Anhydrid und Chlorid liefert. Von den verschiedenen geprüften Verunreinigungen des Thionylechlorids wirkte ausschließlich Schwefeldichlorid günstig auf eine Anhydridbildung ein. Umgekehrt wie die Mesitylensulfosäure verhält sich die ihr isomere Pseudocumolsulfosäure; mit reinem Thionylechlorid u. jener Handelsware, welche aus Mesitylensulfosäure nur Chlorid entstehen läßt, erhält man hier Anhydrid; verunreinigtes Thionylechlorid liefert dagegen ausschließlich Chlorid. Pseudocumolsulfosaures Natrium ergibt in allen Fällen ein Gemisch von Anhydrid und Chlorid. Wurde chloridfreies Mesitylensulfosäureanhydrid längere Zeit gekocht mit einem Thionylechlorid, welches das gleiche Quantum Mesitylensulfosäure in einem Parallelvers. vollständig in Chlorid verwandelt, so blieb noch ein großer Teil des Anhydrids unverändert. Danach darf man annehmen, daß die B. des Chlorids im wesentlichen direkt, nicht über das Anhydrid, erfolgt.

Die Anhydride der aromatischen Sulfosäuren sind farblose oder höchstens ganz schwach gelbliche, meist gut krystallisierende neutrale Substanzen, welche gegen W. und schwache Alkalien bemerkenswert beständig sind; mit Alkoholen, Ammoniak und Aminen reagieren sie fast momentan unter B. der entsprechenden Derivate; sie zeigen in der Regel keinen eigentlichen F., sondern verkohlen bei höherer Temp.; sie lassen sich gut sulfonieren und nitrieren; in den indifferenten Lösungsmitteln sind sie im allgemeinen wl. u. lassen sich dadurch leicht besonders durch Extraktion mit reinem Ä. von den Säurechloriden trennen. Das Benzolsulfosäureanhydrid wird von wasserhaltigen Lösungsmitteln (Chlf., Ä.) oder an der Luft äußerst rasch hydratisiert; dagegen kann man es sonderbarerweise mehrere Tage lang mit viel W. in offenen Gefäßen stehen lassen, ja sogar gelinde erwärmen, ohne daß es wesentlich verändert würde.

Zur *Reinigung* wird das *Thionylechlorid* über Dimethylanilin oder besser über Chinolin destilliert, vollkommen farblos wird es erhalten, wenn man es langsam über Leinöl, event. noch über reinem Bienenwachs destilliert. So bereitetes Chlorid gibt mit Triphenylchlormethan keine Rk. und enthält wohl keinerlei katalytisch wirkende Verunreinigungen.

Experimentelles. *Benzolsulfosäureanhydrid*; der F. $90-91^\circ$ wird schon durch Spuren von Verunreinigungen verändert; geht beim Erhitzen mit wss. NH_3 in ein Gemisch des Benzolsulfonamids mit dem NH_4 -Salz der Benzolsulfosäure, mit Äthyl- und Methylalkohol in die beiden Ester über. — *p-Brombenzolsulfosäureanhydrid*, ($\text{Br}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SO}_2$), O; dicke Krystalle (aus Ä.); schm. bei $164-167^\circ$ unter Zers. — *p-Brombenzolsulfochlorid*; F. $72-73^\circ$. — *2,5,1-p-Dibrombenzolsulfosäureanhydrid*; ist sehr beständig. Die freie Sulfosäure bildet ein krystallinisches Pulver. — *m-Nitrobenzolsulfosäureanhydrid*; Krystalle (aus Ä.); der Zersetzungspunkt liegt zwischen $130-140^\circ$. Das als Nebenprod. erhaltene Chlorid hat F. 58° . — *p-Toluolsulfosäureanhydrid*; Krystalle (aus Ä.); F. $122-125^\circ$; ll. in Thionylechlorid. — *Mesitylensulfosäureanhydrid*; Krystalle (aus Ä.); schm. bei raschem Erhitzen bei $150-160^\circ$ unter Verkohlung. — *Pseudocumolsulfosäureanhydrid*; Krystalle (aus Ä. oder aus Thionylechlorid). — *β -Naphthalinsulfosäureanhydrid*; kleinkrystallinisch; schwach gelblich. — *α -Anthrachinonsulfosäure*; citronengelbe Kryställchen (aus Bzl. oder Chlorbz.); F. $210-211^\circ$; liefert mit Thionylechlorid das Chlorid; gelbe Krystalle (aus Aceton); F. $203-204^\circ$. — *Chlorid der β -Anthrachinonsulfosäure*; Krystalle (aus Toluol). — *1,4,2-Chlornitrobenzolsulfosäureanhydrid*; fast

farblose Kryställchen (aus Ä.); schm. bei 120—125° unter Zers. (Monatshefte f. Chemie 34. 561—78. 24/4. 1913. [5/12. 1912.] Chem. Lab. Deutsche Univ. Prag.)

BLOCH.

A. Seyewetz, *Einwirkung von Salzsäure auf die Chinonsulfosäure*. Löst man konz. HCl bei einer Temp. unterhalb 20° auf das Na-Salz der Chinonsulfosäure einwirken, so erhält man das Na-Salz einer *Chlorhydrochinonsulfosäure*, $C_6H_2Cl[OH]_2 \cdot SO_3Na$, weiße Nadeln aus W., zl. in k., leichter in sd. W., unl. in den organischen Lösungsmitteln. Die wss. Lsg. reduziert $AgNO_3$ augenblicklich; in Ggw. von Alkali bildet sie einen *photographischen Entwickler*, der an der Luft weit weniger rasch oxydiert wird, als eine alkal. Hydrochinonlsg. Bei höher Temp., rasch in der Siedehitze wird die Chinonsulfosäure durch die konz. HCl unter Abspaltung der Sulfogruppe in ein Gemisch von Mono- und Dichlorhydrochinon verwandelt. Der sublimierbare Teil dieses Gemisches besteht aus *2,6-Dichlorhydrochinon*, $C_6H_2Cl_2[OH]_2$, weiße Blättchen, F. 165°, der nicht sublimierbare Teil aus *Monochlorhydrochinon*, $C_6H_3Cl[OH]_2$, weiße Nadeln aus Toluol, F. 104°. (C. r. d. Acad. des sciences 156. 901—3. [17/3.*])

DÜSTERBEHN.

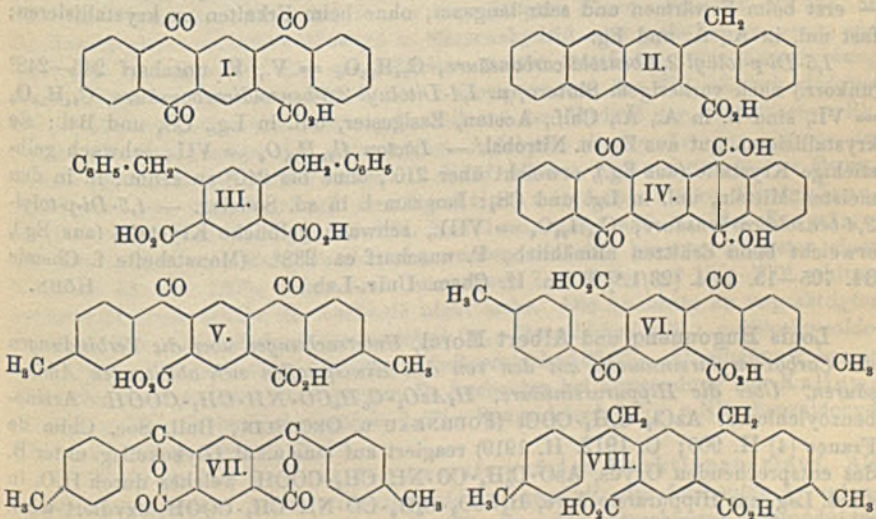
F. Mauthner, *Über die Kondensation des Dimethyl- α -resorcylsäurechlorids mit den Phenoläthern*. *3,5-Dimethoxybenzoylchlorid*. Krystalle aus Lg. F. ca. 35—36°. Kp_{16} 157—158°. — *3,5-Dimethoxybenzoesäure*. Aus α -Resorcylsäure und Dimethylsulfat. Nadeln aus A. F. 180°. — *Amid*, $C_9H_{11}O_3N$. Nadeln aus Bzl. F. 148 bis 149°, ll. in A., Ä. und Chlf. — *Anilid*, $C_{15}H_{15}O_3N$. Farblose Nadeln aus Bzl. F. 124—125°, ll. in A. und Ä. — *3,5,4'-Trimethoxybenzophenon*, $C_{16}H_{16}O_4$. Aus 3,5-Dimethoxybenzoylchlorid u. Anisol mit $AlCl_3$. Farblose Nadeln aus Bzl. F. 97 bis 98°, ll. in A., Bzl. und Ä. — *3,5,3',4'-Tetramethoxybenzophenon*, $C_{17}H_{18}O_6$. Aus 3,5-Dimethoxybenzoylchlorid und Veratrol mit $AlCl_3$. Farblose Nadeln aus Bzl. F. 114—115°, ll. in A., Ä. u. h. Bzl. — *3,5,2',4'-Tetramethoxybenzophenon*, $C_{17}H_{18}O_6$. Aus 3,5-Dimethoxybenzoylchlorid und Resoreindimethyläther mit $AlCl_3$. Farblose Nadeln aus Bzl. + PAe. F. 73—74°, ll. in A. und Ä. — *3,5,3',4'-Tetramethoxy-2'-oxybenzophenon*, $C_{17}H_{18}O_6$. Aus 3,5-Dimethoxybenzoylchlorid und Pyrogalloltrimethyläther mit $AlCl_3$. Hellgelbe Krystalle aus A. F. 123—124°, ll. in A. u. Ä. — *3,5,2',4',6'-Pentamethoxybenzophenon*, $C_{18}H_{20}O_6$. Aus 3,5-Dimethoxybenzoylchlorid und Trimethylphloroglucin mit $FeCl_3$. Nadeln. F. 132—133°, ll. in Bzl. und Ä. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 87. 403—9. 1/4. [11/1.] Budapest.)

POSNER.

F. Mauthner, *Über die Verkettung der Phenolcarbonsäuren*. III. In Fortsetzung seiner früheren Verss. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 85. 308; C. 1912. I. 1373) hat Vf. jetzt die Verkettung der α -Resorcylsäure studiert. Zum Vergleich wurden auch noch einige Verkettungen der Anissäure und der Trimethylgallussäure untersucht. — *3,5-Dimethoxybenzoyl-p-oxybenzoesäuremethylester*, $C_{17}H_{16}O_6$. Aus p-Oxybenzoesäuremethylester und 3,5-Dimethoxybenzoylchlorid (s. vorst. Ref.). Farblose Nadeln aus Lg. F. 91—92°, ll. in A. und w. Ä. — *3,5-Dimethoxybenzoyl-m-oxybenzoesäuremethylester*, $C_{17}H_{16}O_6$. Analog aus m-Oxybenzoesäuremethylester. Farblose Nadeln aus Lg. F. 66—67°, ll. in A. und Ä. — *3,5-Dimethoxybenzoylvanillinsäuremethylester*, $C_{18}H_{18}O_7$. Analog aus Vanillinsäuremethylester. Farblose Nadeln aus Methylalkohol oder Bzl. + PAe. F. 89—90°, ll. in A. u. Ä. — *3,5-Dimethoxybenzoyl-2,3-oxynaphthoesäuremethylester*, $C_{21}H_{18}O_6$. Aus 2,3-Oxynaphthoesäuremethylester und 3,5-Dimethoxybenzoylchlorid. Farblose Nadeln aus Methylalkohol oder Bzl. + Lg. F. 119—120°, ll. in A. und Ä. — *Trimethylgalloyl-m-oxybenzoesäuremethylester*, $C_{18}H_{18}O_7$. Aus Trimethylgallussäurechlorid und m-Oxybenzoesäuremethylester. Farblose Nadeln aus Methylalkohol oder aus Bzl. + PAe. F. 143 bis 144°, wl. in Ä., ll. in h. A. — *Trimethylgalloyl-2,3-oxynaphthoesäuremethylester*,

$C_{22}H_{20}O_7$. Aus Trimethylgalloylchlorid u. 2,3-Oxynaphthoesäuremethylester. Farblose Nadeln aus Methylalkohol oder Bzl. + PAe. F. 149–150°, ll. in A. und Ä. — *Pentamethyl-p-digallussäuremethylester* (l. c.). Der F. wurde jetzt zu 173–174° gefunden. — *Anisoyl-m-oxybenzoesäuremethylester*, $C_{16}H_{14}O_5$. Aus Anissäurechlorid und m-Oxybenzoesäuremethylester. Farblose Nadeln aus Methylalkohol oder Lg. F. 79–80°, ll. in A. und Ä. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 87. 409–15. 1/4. [11/1.] Budapest.) POSNER.

Ernst Philippi, *Kondensation von Pyromellithsäureanhydrid mit Benzol und mit Toluol*. II. Mitteilung. (Vgl. Monatshefte f. Chemie 32. 631; C. 1911. II. 1344.) Vf. versuchte, die durch Kondensation von Pyromellithsäureanhydrid mit Benzol entstandenen Dibenzoylbenzolcarbonsäuren zu reduzieren, um dann durch intramolekulare Wasserabspaltung zu dem Anthranol entsprechenden Derivaten der Dinaphthantracenreihe zu gelangen. — Bei der Darst. des Diphthaloylbenzols (l. c.) läßt sich als Zwischenprod. die *2-Benzoylanthracinon-3-carbonsäure* I. isolieren, aus der sich durch Reduktion *2-Benzylanthracen-3-carbonsäure* = II. gewinnen läßt. — 1,5-Dibenzoyl-2,4-benzoldicarbonsäure ist zu *1,5-Dibenzyl-2,4-benzoldicarbonsäure* = III. reduzierbar; die Kondensation derselben zum Dianthranol mittels konz. H_2SO_4 scheiterte daran, daß vorher Sulfurierung eintritt. — Diphthaloylbenzol liefert bei der Zinkstaubdest. eine um 2 H reichere, gut krystallisierende Verb., für die die Struktur eines *linearen Phthaloyloxyanthranols* = IV. am wahrscheinlichsten ist. Derselbe Körper entsteht, wenn man Diphthaloylbenzol mit alkal. Hydrosulfit verküpert und die Küpe sich an der Luft oxydieren läßt; es scheidet sich dann ein blauer Nd., jedenfalls das Alkalisalz, ab, der beim Ansäuern rotbraun, mit Alkali wieder blau wird. Die Darst. einer Acetylverb. gelang nicht. Eine Best. der Hydroxylgruppen nach ZEREWITINOFF ergab nur ca. $\frac{1}{4}$ des für 2 OH berechneten Wertes, wahrscheinlich wegen der geringen Löslichkeit in Pyridin. — Mit HJ + P liefert Diphthaloylbenzol anscheinend ein Hexahydroprod.



Die Kondensation von Pyromellithsäureanhydrid mit Toluol verläuft analog wie mit Benzol; auch hier entstehen zwei isomere, durch ihre verschiedene Löslichkeit in W. und Nitrobenzol trennbare SS., von denen die leichter l. *1,5-Di-p-toluyl-2,4-benzoldicarbonsäure* = V., die schwerer l. *1,4-Di-p-toluyl-2,5-benzoldicarbonsäure*

= VI. ist. Ein Ringschluß durch Abspaltung von $2\text{H}_2\text{O}$ gelang bei keiner der beiden SS., weder mit konz. H_2SO_4 noch mit ZnCl_2 . Säure V. liefert mit Zinkstaub u. Cu in alkal. Lsg. in sehr träger Rk. das Lacton VII., mit HJ + P neben diesem in schlechter Ausbeute die 1,5-Di-p-tolyl-2,4-benzoldicarbonensäure = VIII.

Nach der Kondensation der isomeren Dibenzoylbencardicarbonensäuren mit konz. H_2SO_4 bei ca. 90° läßt sich aus dem Rohprod. die 2-Benzoylanthracen-3-carbonsäure, $\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{O}_5$ = I., durch verd. Sodalsg. in Lsg. bringen; sie entsteht als Hauptprod., wenn man die Wasserabspaltung durch konz. H_2SO_4 bei etwas niedrigerer Temp. und in kürzerer Zeit durchführt. Die S. erweicht bei ca. 280° , F. unscharf $283-285^\circ$ (unkorr.); wl. in Ä., Chlf., kaltem Aceton, Eg. und Nitrobenzol, ll. in A., heißem Aceton, Eg. und Nitrobenzol, praktisch unl. in Lg., CS_2 , Bzl. und Xylol; küpft mit intensiv dunkelroter Farbe, färbt aber nicht an. — 2-Benzylanthracen-3-carbonsäure, $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{O}_5$ = II., entsteht aus I. mit ammoniakalischem Zinkstaub und Kupferlsg. langsam und in schlechter Ausbeute; Krystalle (aus Eg.), F. unscharf $235-237^\circ$ (unkorr.). — 1,5-Dibenzyl-2,4-benzoldicarbonensäure, $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_4$ = III., aus 1,5-Dibenzoyl-2,4-benzoldicarbonensäure mit HJ (D. 1,7) u. rotem P im Rohr bei $140-150^\circ$ (6 Stdn.); schwach gelbliche Krystalle, zers. sich langsam über 200° ; ll. in k. A., Ä., Aceton, Essigester, zll. in k. Chlf., Nitroblz. u. Eg., swl. in Bzl. und Xylol, praktisch unl. in Lg., CS_2 und CCl_4 . — Lineares Phthaloyloxyanthranol, $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_4$ = IV., entsteht aus Diphtaloylbenzol mit Zinkstaub im H-Strom bei ca. 400° und $40-50$ mm Druck in einer Ausbeute von ca. 80% des Ausgangsmaterials; B. aus der Küpe s. o. Leuchtend rotbraune Nadeln (sublimiert), verändert sich nicht bis 360° ; swl. in fast allen Lösungsmitteln in der Hitze, ohne beim Erkalten auszukristallisieren, kristallisiert nur aus Nitrobenzol. Smaragdgrün l. in konz. H_2SO_4 . — Bei 4-stdg. Erhitzen mit rotem P und HJ (D. 1,7) im Rohr auf $150-160^\circ$ liefert Diphtaloylbenzol die Hexahydroverb. $\text{C}_{22}\text{H}_{20}$; fast farblose Krystalle (aus Xylol und CCl_4), F. $210-215^\circ$ unter Zers.; löst sich in den meisten Mitteln — Bzl., Chlf., Lg., Xylol, Essigester, Acetessigester, Aceton, CS_2 — erst beim Erwärmen und sehr langsam, ohne beim Erkalten zu kristallisieren; fast unl. in A., Ä. und Eg.

1,5-Di-p-tolyl-2,4-benzoldicarbonensäure, $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}_5$ = V., F. unscharf $245-248^\circ$ (unkorr.) nach vorherigem Sintern, u. 1,4-Ditolyl-2,5-benzoldicarbonensäure, $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}_5$ = VI., sind ll. in A., Ä., Chlf., Aceton, Essigester, unl. in Lg., CS_2 und Bzl.; sie kristallisieren gut aus Eg. u. Nitroblz. — Lacton $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}_4$ = VII., schwach gelbstichige Krystalle (aus Eg.), erweicht über 210° , ohne bis 240° zu schm.; ll. in den meisten Mitteln, unl. in Lg. und CS_2 ; langsam l. in sd. Sodalsg. — 1,5-Di-p-tolyl-2,4-benzoldicarbonensäure, $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{O}_4$ = VIII., schwach gelbliche Krystalle (aus Eg.), erweicht beim Erhitzen allmählich, F. unscharf ca. 238° . (Monatshefte f. Chemie 34. 705—15. 24/4. [23/1.*] Wien. II. Chem. Univ.-Lab.) HOHN.

Louis Hugouneq und Albert Morel, Untersuchungen über die Verbindungen der Carboxyarylsäuren mit den von den Eiweißstoffen sich ableitenden Aminosäuren. Über die Hippurarsinsäure, $\text{H}_2\text{AsO}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$. Arsino-benzoylchlorid, $\text{AsCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COCl}$ (FOURNEAU u. OECHSLIN, Bull. Soc. Chim de France [4] 11. 909; C. 1912. II. (1919) reagiert auf eine alkal. Glykokollsg. unter B. des entsprechenden Oxyds, $\text{AsO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, welches durch H_2O_2 in alkal. Lsg. zur Hippurarsinsäure, $\text{H}_2\text{AsO}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, oxydiert wird. Letztere S. läßt sich von der gleichzeitig entstehenden Benzarsinsäure, $\text{H}_2\text{AsO}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH}$, leicht infolge der Schwerlöslichkeit der letzteren in W. trennen. Durch Reduktion mittels Na-Hydrosulfit nach EHRlich und BERTHEIM geht die Hippurarsinsäure in die Arsenohippurarsäure, $\text{COOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{As} : \text{As} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, über. — Das Trinatriumsalz der Hippurarsinsäure,

$\text{Na}_3\text{AsO}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2\text{COONa} + 4\text{H}_2\text{O}$, bildet stark hygroskopische, begierig CO_2 aus der Luft anziehende Nadeln. Die freie Hippurarsäure ist ll. in W., l. in Methylalkohol u. A., fast unl. in den Fettlösungsmitteln, schm. nicht ohne Zers., gibt erst in der Siedehitze mit CaCl_2 , BaCl_2 u. Magnesiamixtur Ndd. Die Arsenohippursäure bildet ein gelbes, in Alkalicarbonaten u. -phosphaten l. Pulver. Haltbarer als diese Lsgg. sind solche in Alkalilauge. — Hinsichtlich der Giftigkeit gleicht die Arsenohippursäure fast völlig der Arsenobenzoessäure u. den keine Säuregruppe im Mol. enthaltenden Arsenoverbb. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 7. 383 bis 389. 16/4.) DÜSTERBEHN.

Guido Goldschmiedt, *Die Struktur des Ratanhins*. (Vgl. S. 1021.) Die Best. des an N gebundenen Methyls nach HERZIG-MEYER, sowie die Identifizierung der durch Kohlensäureabspaltung entstehenden Base mit β -p-Oxyphenyläthylmethylamin ergab, daß *Ratanhin* die Struktur einer β -p-Oxyphenyl- α -methylaminopropionsäure (*Methyltyrosin*) = $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NHCH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ hat. Dieselbe Substanz ist in der Geoffroyarinde und in anderen Papilionaceen aufgefunden worden und erscheint außer als *Ratanhin* auch unter den Namen *Surinamin*, *Geoffroyin*, *Angelin* und *Andirin* in der Literatur. — Mit Jod gibt l-Ratanhin in alkal. Lsg. *Dijodratanhin*, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{NJ}_2$; kaum gefärbte, mkr. Nadelchen (aus verd. ammoniakal. Lsg. mit verd. Essigsäure), zers. sich bei 206—207°. — β -p-Oxyphenyläthylmethylamin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{ON}$, fast farblose Blättchen (aus Bzl.), F. 128—129°, wl. in W. mit stark alkal. Rk., gibt die MILLONsche Rk. — Chlorhydrat, Nadelchen (aus absol. A. mit Ä.), F. 146—147°, sl. in absol. A. — $(\text{C}_6\text{H}_5\text{ON})_2 \cdot \text{H}_2\text{PtCl}_6$, gelbe Kryställchen, F. 205—206° (korr.). (Monatshefte f. Chemie 34. 659—64. 24/4. [13/2.*] Wien. II. Chem. Univ.-Lab.) HÖHN.

Hans Meyer und Robert Beer, *Über die Perkinsche Reaktion*. Bei der PERKINSchen Zimtsäuresynthese erfolgt zunächst Aldolkondensation zwischen Aldehyd und α -ständigem Methylen der reagierenden Carbonsäure; das Resultat der weiteren Rkk. ist Wasserabspaltung und B. der ungesättigten Säure. Fraglich ist nur, ob die Kondensation zwischen Aldehyd u. Säureanhydrid oder zwischen ersterem und dem zum Gelingen der Rk. unerläßlichen Acetat stattfindet. Zur Entscheidung dieser Frage wurden zunächst 2 der 3 Komponenten der Rk., nämlich *Aldehyd* und *Acetat*, variiert, wobei sich ergab, daß auf den Verlauf der PERKINSchen Rk. sowohl die Konstitution des verwendeten Aldehyds als die Art des *Kations des Acetats* bestimmenden Einfluß haben. I. Einfluß der Substitution des Benzaldehyds auf den Verlauf der Reaktion mit Acetat und Essigsäureanhydrid. 1 Mol. Aldehyd, 0,7 Mol. Natriumacetat und 2,1 Mol. Essigsäureanhydrid (günstigstes Mengenverhältnis) wurden zunächst bis zum Eintreten einer lebhaften Rk. (ca. 150°), dann noch im ganzen 7—8 Stdn. auf 180—200° erhitzt; weiteres Erhitzen erhöht die Ausbeute nicht mehr. Die Ausbeute an ungesättigter S. betrug bei *p*-Dimethylaminobenzaldehyd 0%; *Benzaldehyd* 48%; *o*-Nitrobenzaldehyd 51%; *o*-Chlorbenzaldehyd 66,2%; *o*-Jodbenzaldehyd 85,5%. Durchgängig besser sind unter sonst gleichen Bedingungen die Ausbeuten bei Verwendung von Kaliumacetat: *p*-Dimethylaminobenzaldehyd 5%; *Benzaldehyd* 64%; *o*-Nitrobenzaldehyd 70%; *o*-Chlorbenzaldehyd 72,1%.

II. Einfluß des Kations des Acetats auf den Reaktionsverlauf. Als reagierender Aldehyd wurde *o*-Chlorbenzaldehyd gewählt; die Ausbeuten in untenstehender Tabelle I. sind auf Grund der Titration des getrockneten Rohproduktes gerechnet. Die Zahlen der 3. Kolumne geben an, wieviel % des Aldehyds in 8 Stunden in Rk. getreten sind.

Lithiumacetat verhält sich also dem Natriumacetat, Rubidiumacetat dem Kalium-

acetat ähnlich; von den 3 am raschesten reagierenden Salzen liefert das Rb-Salz die besten Ausbeuten. Auffallend sind die geringen Ausbeuten bei den Erdalkalimetallen und dem Cu; das Quecksilberacetat wird teilweise durch den Aldehyd reduziert.

III. Zimtsäuresynthesen mittels Acetat und Eisessig. Längeres Erhitzen von Benzaldehyd, Essigsäure und Natriumacetat auf 180—200° ergibt keine Spur von Zimtsäure; gleichwohl verläuft die Rk. in Eisessigsig. ohne Anhydrid, wenn man entweder einen reaktionsfähigeren Aldehyd oder aber ein energischer wirkendes Acetat anwendet. Benzaldehyd liefert bei 26-stünd. Erhitzen mit 2 Mol. Kaliumacetat und 3 Mol. Eg. unter langsamer Abdestillation des entstandenen W. mit einem Teil des Eg. 30—40% Zimtsäure, o-Chlorbenzaldehyd in gleicher Weise mit Na-Acetat 24% Chlorzimtsäure, o-Nitrobenzaldehyd mit K-Acetat gegen 40% Nitrozimtsäure. Die Tabelle II. zeigt des Verhalten von o-Chlorbenzaldehyd bei der Kondensation in Eg.

Tabelle I.

Kation	Ausbeute an Chlorzimtsäure	Verbrauchtes Chlorbenzaldehyd	Kation	Ausbeute an Chlorzimtsäure	Verbrauchtes Chlorbenzaldehyd
Li	58,4%	25,0%	Hg	36,6%	83,4%
Na	71,2%	93,0%	Cu	2,6%	10,0%
K	78,6%	92,0%	Ca	7,6%	6,7%
Rb	82,3%	91,0%	Ba	2,7%	8,4%
Pb	70,0%	76,7%	Mg	—	10,0%

Tabelle II.

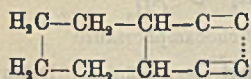
Acetat von	Chlorzimtsäure	Umgesetzter Aldehyd	Acetat von	Chlorzimtsäure	Umgesetzter Aldehyd
Li . . .	31,0%	50,0%	Hg . . .	0%	93,4%
Na . . .	24,0%	54,6%	Cu . . .	0%	50,0%
K . . .	72,9%	89,4%	Ca . . .	0%	5,7%
Rh . . .	88,4%	50,0%	Ba . . .	1,6%	16,7%
Pb . . .	71,1%	95,0%	Zn . . .	0%	31,4%

Das Rubidiumacetat liefert auch hier die besten Ausbeuten (noch höher als mit Anhydrid, aber die Reaktionsgeschwindigkeit ist gegen die des K- u. TI-Salzes um die Hälfte verringert. — Die Anschauung von MICHAEL, wonach die Rk. zwischen Aldehyd u. Anhydrid stattfindet, kann nach obigem keinesfalls richtig sein. Während aber das Anhydrid durch seine wasserentziehende Kraft in jedem Fall auf den Reaktionsverlauf bestimmend einwirkt, scheint der Eg. ausschließlich als Lösungsmittel zu wirken. Bei Anwendung von stark wirkenden Kondensationsmitteln (Kaliumacetat) und reaktionsfähigen Aldehyden (o-Chlorbenzaldehyd) tritt Zimtsäurebildung auch durch Erhitzen ohne weitere Zusätze ein. 36-stünd. Erhitzen von 1 Mol. o-Chlorbenzaldehyd und 2 Mol. k. Acetat auf 240° ergab 40% Chlorzimtsäure; verwendet man statt K-Acetat das bei 224° schm. Gemisch gleicher Teile K- und Na-Acetat, so sinkt die Ausbeute auf 13%. (Monatshefte f. Chemie ³⁴ 649—58. 24/4. [6/2.*] Prag. Chem. Lab. d. Deutschen Univ.) HORN.

Paul Levy, *Betrachtungen über die Konstitution der Abietinsäure.* (Vgl. Ztschr. f. angew. Ch. 18. 1739; Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3659; 42. 4305; C. 1905. II. 1795; 1907. II. 1620; 1910. I. 31.) Über die Struktur der Abietinsäure, deren empirische Formel jetzt mit Sicherheit als $C_{70}H_{100}O_2$ angenommen werden muß, läßt sich nach den bisherigen Unterss. folgendes sagen: Die Abietinsäure ist eine echte

Carbonsäure, sie ist ungesättigt und enthält zwei doppelte Bindungen. Sie gehört zu den alicyclischen Verbb., steht in Beziehung zum Reten u. enthält einen hexahydrirten Benzolkern, welcher endständig anzunehmen ist. Die Carboxylgruppe der Abietinsäure befindet sich an einem tertiären Kohlenstoffatom. Ferner enthält die Abietinsäure eine Isopropylgruppe und steht auch in Beziehung zum Pinen.

Abietinsäure addiert 2 Mol. HBr unter Bildung von *Dihydrobromabietinsäure*, $C_{20}H_{38}O_2Br_2$. Krystallinisch, swl. in allen Lösungsmitteln, F. 170—175° unter Zers. Beim Erhitzen von Abietinsäure (oder Harzöl) mit Schwefel entsteht *Reten*, $C_{18}H_{18}$. Krystallblättchen aus A., F. 98—99°. Beim andauernden Erhitzen mit Salpetersäure (1,18) liefert Abietinsäure *r-Trans-Hexahydrophthalsäure*, $C_8H_{12}O_4$ (Krystalle aus W., F. 218°), und vielleicht Dinitropropan. Von den bisher aufgestellten Konstitutionsformeln der Abietinsäure entspricht nur die von EASTERFIELD u. BAGLEY (Journ. Chem. Soc. London 85. 1241; C. 1904. II. 1308) allen bisher bekannten



Tatsachen. Mit Sicherheit kann bisher nur die Lage von 10 Kohlenstoffatomen im Sinne nebenstehender Formel angenommen werden. Über die Gruppierung der übrigen 10 Kohlenstoffatome herrscht noch keine

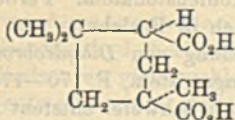
Klarheit, und es ist sogar noch fraglich, ob der Retenkern ursprünglich in der Abietinsäure vorhanden gewesen ist oder sich erst beim Erhitzen mit Schwefel gebildet hat. (Ztschr. f. anorg. Ch. 81. CLASSEN-Festschrift. 145—55. 17/4. [21/3.] Aachen. Organ. Lab. d. Techn. Hochschule.) POSNER.

Alec Duncan Mitchell und Clarence Smith, *Die Existenz von racemischen Verbindungen im flüssigen Zustande*. (Vgl. THOLE, S. 1418.) Nach RAMSAY und SHIELDS ist der Temperaturkoeffizient der molekularen Oberflächenenergie jedenfalls für eine einzelne nichtassoziierte Fl. eine Konstante: $k = \delta [\gamma (M v^{2/3})] \delta t$. Um diese Beziehung auf das Problem der Existenz *fl. d,l-Verbb.* (vgl. GRÖH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 1441; C. 1912. I. 1888) anzuwenden, wurde die *Oberflächenspannung* einer optisch-aktiven Verb. aus der capillaren Steighöhe und die D. derselben dilatometrisch innerhalb eines möglichst großen Temperaturbereiches bestimmt, u. hieraus k berechnet. Der für die entsprechende *d,l-Verb.* unter Annahme desselben Mol.-Gew. abgeleitete Wert von k' muß zwischen k und $k/2^{1/2}$ liegen, wenn ein Gleichgewicht zwischen den aktiven Formen und der *d,l-Verb.* besteht, oder einer der beiden Grenzen gleich sein. Bei allen untersuchten Verbb., als welche nur erfahrungsgemäß nichtassoziierte KW-stoffe und Ester ausgewählt wurden, war $k = k'$, so daß alle optisch-inaktiven Modifikationen sich als Gemische und nicht als Racemverbb. erwiesen.

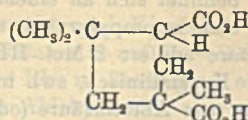
Experimentelles. *d-Pinen*, Kp_{-30} 85°, $[\alpha]_D^{15} = +13,4^\circ$, $D.^{12,0}$ 0,8686, $D.^{49,8}$ 0,8378, $D.^{91,4}$ 0,8032, $k = 2,36$. — *l-Pinen*, Kp_{-25} 70,5°, $[\alpha]_D^{15} = -22,0^\circ$, $D.^{11,4}$ 0,8709, $D.^{47,7}$ 0,8410, $D.^{93,8}$ 0,8025, $k = 2,32$. — *d,l-Pinen*, $Kp. 156^\circ$, opt.-inakt., $D.^{92,0}$ 0,8513, $D.^{63,2}$ 0,8260, $D.^{95,0}$ 0,7994, $k = 2,35$. — *d-Limonen*, K_{-40} 135°, $[\alpha]_D^{15} = +122,6^\circ$, $D.^{10,9}$ 0,8511, $D.^{44,4}$ 0,8247, $D.^{90,3}$ 0,7892, $k = 2,34$. — *l-Limonen*, K_{-78} 100°, $[\alpha]_D^{15} = -105,4^\circ$, $D.^{6,2}$ 0,8600, $D.^{45,1}$ 0,8291, $D.^{95,5}$ 0,7895, $k = 2,23$. — *Dipenten* (*d,l-Limonen*), Kp_{-760} 176°, $D.^{10,5}$ 0,8668, $D.^{45,1}$ 0,8393, $D.^{93,8}$ 0,8004, $k = 2,26$. — *d-Weinsäuremethylester*, F. 42,4°, Kp_{-13} 158°, $[\alpha]_D^{15} = -9,2^\circ$ ($p = 5$ in Chlf.), $D.^{92,0}$ 1,2903, $D.^{96,3}$ 1,2545, $D.^{135,1}$ 1,2140, $k = 1,99$. — *d,l-Weinsäuremethylester*, F. 89,5°, Kp_{-30} 169°, $D.^{89,6}$ 1,2604, $D.^{124,3}$ 1,2237, $D.^{158,3}$ 1,1878, $k = 2,03$. (Journ. Chem. Soc. London 103. 489—95. März. East London College.) FRANZ.

A. E. Sandelin, *Die stereomeren Isofenchocamphersäuren*. Es wurden die *trans-Isfenchocamphersäuren*, die stereomeren Formen der von WALLACH (LIEBIGS Ann. 362. 191; C. 1908. II. 1179) und ASCHAN (LIEBIGS Ann. 387. 1; C. 1912. II. 343)

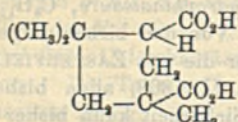
erhaltenen *cis*-Isofenchocampfersäuren nach der Methode von ASCHAN dargestellt. Um die sterischen Verhältnisse bei der Isofenchocampfersäure, für deren aktive Vertreter folgende Formeln anzunehmen sind, darzulegen, wurde eine größere An-



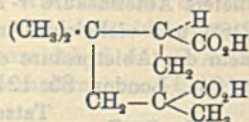
cis-d-Isofenchocampfersäure



trans-d-Isofenchocampfersäure



cis-l-Isofenchocampfersäure

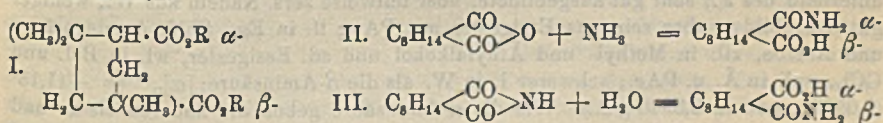


trans-l-Isofenchocampfersäure

zahl ihrer Derivate, die Anhydride, Dimethylester, Methylestersäuren, Diäthylester, Äthylestersäuren, Dianilide, Diamide, Imide und Aminsäuren dargestellt und untersucht. Das *aktive Paar* der *cis*- und *trans*-Säuren hat mit Ausnahme des Zeichens des Drehungsvermögens dieselben physikalischen Eigenschaften. Die *racemischen Säuren* zeigen höheren F. und geringere Löslichkeit als die aktiven Säuren; ebenso schmelzen die *cis*-Säuren höher u. sind weniger l. als die *trans*-Säuren. Das Drehungsvermögen ist durchgehend gering. Bei Umlagerung der *cis*-Säure in die *trans*-Säure ändert sich das Vorzeichen nicht, nur die Intensität nimmt ab. Der *Dissoziationskoeffizient* ist bei allen *cis*-Säuren gleich groß, ebenso bei den *trans*-Säuren, obgleich hier etwas kleiner. Die *cis*-Säuren können zu etwa gleichen Teilen in die *trans*-Säuren umgelagert werden, was entweder durch Erhitzen der Säure mit Eisessig und Salzsäure im Rohr oder durch Verseifung der Dichloride der Säuren bei 180 oder 200° bewirkt wird. Bei einem Vergleich nachstehender Cyclopentandicarbonsäuren-1,3: *Cyclopentandicarbonsäure-1,3*, *Apocampfersäure*, *Campfersäure* und *Isofenchocampfersäure*, ergaben sich folgende Übereinstimmungen: Die *trans*-Säuren schmelzen niedriger und sind schwerer l. in W. als die *cis*-Säuren; die aktiven Säuren sind bei den *cis*- u. *trans*-Säuren durchgehend leichter l. als die inaktiven; die *trans*-Säuren haben einen kleineren Dissoziationskoeffizienten; dieser scheint abzunehmen, wenn in die Cyclopentandicarbonsäure Methylgruppen eintreten; die *cis*-Säuren werden zu etwa 50% in die *trans*-Säuren umgelagert und umgekehrt. Diese Übereinstimmung der Isofenchocampfersäure mit den übrigen Cyclopentandicarbonsäuren-1,3 ist ein weiterer Beweis für die Konstitutionsformel von ASCHAN.

Die *Anhydride* schmelzen niedriger als die Säuren u. drehen etwas schwächer als diese; sie werden, im Gegensatz zu den Anhydriden der Campfersäuren, schon durch W. und schwach alkal. Lsgg. leicht gespalten. Die *Dimethylester* der *cis*-Säuren sieden 5–6° höher als die der *trans*-Säuren. Die Drehungsrichtung schlägt bei den Estern der *trans*-Säuren um, die Ester der *cis*-Säuren drehen etwas mehr als die Säuren. Sie besitzen schwachen, himbeerähnlichen Geruch. Das Drehungsvermögen der *Diäthylester* ist kleiner als das der Säuren und das der *Dimethylester*; auch hier ändert sich bei den *trans*-Eestern die Drehungsrichtung. Bei der Esterifizierung der Isofenchocampfersäuren, die äußerst leicht vonstatten geht, wird zum größten Teile Neutralester u. nur in kleinerer Menge Estersäure gebildet. Da die Campfersäuren beim Kochen mit A. u. H₂SO₄ oder HCl beinahe nur α -Estersäure geben, üben anscheinend die beiden Methylgruppen in der Stellung 2,2 eine stark verzögernde Wrkg. auf die Veresterung des β -Carboxyls aus, eine Wrkg., die bei der Isofenchocampfersäure nicht eintritt. Beim Verseifen der Neutralester

wird nicht nur β -Estersäure, sondern auch Isofenchocamphersäure gebildet. Die *trans*-Anilide schmelzen höher als die *cis*-, die racemischen niedriger als die aktiven. Die *trans*-l-Säure gibt ein rechtsdrehendes, die *trans*-d-Säure ein linksdrehendes Dianilid. Die Anilide drehen stärker wie die Säuren. Beim Ersatz von Cl in dem Dichlorid der Säure durch C_6H_5NH wird nur eines der beiden geometrischen isomeren Anilide gebildet; ersetzt man dagegen Cl durch OH, so werden nebeneinander *cis*- und *trans*-Isofenchocamphersäure gebildet. Das Verhalten stimmt mit dem der Camphersäure und ihrer Dianilide überein (vgl. МАВРН, Chem. News 60. 307; C. 90. I. 219). Bei den Imiden bewirkt die Ringschließung größere Änderung des Drehungsvermögens und Umkehrung der Drehungsrichtung. Von den *cis*-Säuren konnten keine *Diamide* dargestellt werden; die aktiven *trans*-Diamide krystallisieren mit 1 Mol. Krystallwasser, das racemische Diamid ist krystallwasserfrei. Die Isofenchocamphersäuren bilden 2 Reihen Aminsäuren, wodurch bewiesen ist, daß die beiden Carboxyle unsymm. angeordnet sind. Die α -Aminsäuren werden durch sd. W. teilweise verseift, die β -Aminsäuren sind beständiger. Der F. der α -Aminsäuren ist höher als der der β -Aminsäuren, und ebenso bei den *cis*-Aminsäuren höher als bei den *trans*-Verbb. Die racemischen Aminsäuren, ausgenommen die *cis*-d,l- β -Aminsäure, schmelzen niedriger als die aktiven Säuren. Das Drehungsvermögen der *cis*-Aminsäuren ist kleiner, das der *trans*-Aminsäuren größer als bei den entsprechenden Isofenchocamphersäuren. Die inaktiven Säuren, die durch Zusammenmischen der entsprechenden aktiven Säuren erhalten wurden, sind wirkliche racemische Formen, da sie selbst wie ihre Derivate dieselben chemischen Eigenschaften zeigen wie die aktiven, und durch gleichartige Rkk. wie jene erhalten werden können.



Experimenteller Teil. *cis*-l-Isofenchocamphersäure, erhalten nach den Vorschriften von WALLACH (s. o.), ASCHAN (s. o.) und BERTRAM und HELLE (Journ. f. prakt. Ch. [2] 61. 293; C. 1900. I. 1101) in einer Ausbeute von 45% der Theorie; schmale Prismen vom F. 158—159°; $K = 0,00492$; l in W. (1,412 : 100 bei 25°); $[\alpha]_D^{21} = -14,54^\circ$ (1,5436 g gel. in 15,0958 g A.). — *Anhydrid*, analog dem von ASCHAN dargestellten Anhydrid der *cis*-d,l-Isofenchocamphersäure erhalten; schmale Prismen; F. 98°; mit Wasserdämpfen flüchtig; riecht stechend senfölig; ll. in k. Ä; etwas weniger l. in k. A. und Eg.; ll. in h. CCl_4 , Chlf., Bzl., Eg. u. CS_2 ; zwl. in PAe.; $[\alpha]_D^{19} = -13,46^\circ$ (0,4416 g gel. in 5,8794 g Bzl.). Das Anhydrid verwandelt sich durch Auflösen in Kalilauge in die Ausgangssäure zurück. — *Dimethylester*, neben 90% Estersäure beim Kochen der S. mit CH_3OH und H_2SO_4 in einer Ausbeute von 87% der Theorie erhalten; $K_{p.780} = 253-255^\circ$; farbloses, schwach nach Himbeeren riechendes Öl; $[\alpha]_D^{13} = -19,06^\circ$. Die Konstitution der Ester- u. Aminsäuren, die von den Isofenchocamphersäuren gebildet werden, ist analog mit den entsprechenden Derivaten der Camphersäuren anzunehmen, da sie durch die gleichen Rkk. gebildet werden. Für die Estersäuren ergibt sich so mit die Konstitutionsformel I. Die B. der α -Aminsäuren, die durch Einw. von Ammoniak auf die Anhydride erhalten werden, verläuft nach Gleichung II.; die B. der β -Aminsäuren, die bei Einw. von Natronlauge auf die Imide entstehen, ist durch Gleichung III. wiedergegeben.

α -Methylestersäure, in quantitativer Ausbeute bei Einw. von Natriummethylat auf das Anhydrid, dickes, farb- u. geruchloses Öl, das nach längerem Aufbewahren nicht erstarrt und beim Abkühlen nicht krystallisiert; wird, wie die übrigen Ester-

säuren bei der Dest. im Vakuum zers. — β -Methylestersäure, durch Verseifung von Dimethylester mit der berechneten Menge methylalkoh. Kali. — Alle β -Estersäuren sind ölig und krystallisieren nicht, wohl weil sie etwas α -Estersäure enthalten. Die Salze der Estersäuren werden ganz allgemein leicht hydrolytisch gespalten. — *Diäthylester*, in einer Ausbeute von 92% durch 3-stdg. Kochen von S. (7 g) mit Äthylalkohol (56 g) und H_2SO_4 (4 ccm) neben 5% α -Äthylestersäure; Kp_{780} 270—272°; stellt ebenso wie die anderen Diäthylester eine farblose Fl. mit schwachem Geruch nach Himbeeren dar; $[\alpha]_D^{12} = -11,16^\circ$. — α -Äthylestersäure, in fast quantitativer Ausbeute aus dem Anhydrid mit Natriumäthylat. — *Dianilid*, durch Eintropfenlassen des *Dichlorids* (erhalten aus der S. mittels $POCl_3$, Kp_{12-13} 127—130°) in äth. Lsg. von Anilin unter starker Kühlung; wohlausgebildete, schiefe, glänzende Tafeln aus wasserhaltigem A.; F. 184—185°; ll. in Bzl., Eg., A.; schwerer l. in Ä., Chlf., Essigester und Aceton; unl. in W. und PAe.; $[\alpha]_D^{18} = -26,53^\circ$ (0,2098 g gel. in 7,7460 g A.). — *Imid*, gewonnen durch Erhitzen des Diammoniumsalzes, das durch freiwilliges Verdunsten der ammoniakalischen Lsg. der S. entsteht; glänzende Schuppen aus W. vom F. 120—121°; wl. in k. W., ll. in Ä. und A.; l. in Natronlauge, unl. in Sodalsg.; reagiert schwach sauer gegen Lackmus; $[\alpha]_D^{18} = +12,67^\circ$ (0,5342 g gel. in 4,7178 g A.). Aus der Lsg. in Natronlauge wird das Imid durch SS. wieder ausgefällt. — α -Aminsäure, erhalten durch Hinzutropfen des Dichlorids zu einer Ammoniaklsg. oder in reinerer Form durch Einleiten von trockenem Ammoniakgas in eine trockene äth. Lsg. des Anhydrids unter Kühlung; sintert bei schnellem Erwärmen bei 217—218° und schm. scharf bei 220° unter starker Gasentw. (NH_3) und B. des Anhydrids; langsam erhitzt, zerfällt sie schon unterhalb des F.; sehr gut ausgebildete, aber teilweise zers. Nadeln aus W.; weniger gut ausgebildet, aber rein aus Essigester mit PAe.; ll. in Eg., Chlf., Ameisensäure und Aceton, zll. in Methyl- und Äthylalkohol und sd. Essigester, wl. in Bzl. und CCl_4 , unl. in Ä. u. PAe.; schwerer l. in W. als die β -Aminsäure; $[\alpha]_D^{20} = -11,18^\circ$ (0,0582 g gel. in 3,3946 g A.). Wie die α -Aminsäure geben die anderen *cis- α* - und β -Aminsäuren beim Erhitzen über den F. Ammoniak ab, wobei sie in das Anhydrid übergehen. — β -Aminsäure, durch 2-stdg. Kochen einer wss. Imidlg. mit der berechneten Menge NaOH; gut ausgebildete Nadeln aus h. W., durch das sie im Gegensatz zu der α -Aminsäure nicht verseift wird; F. 180—181°; ll. in w. A., w. Essigsäure und w. W.; l. in w. Essigester; wl. in Bzl.; unl. in Ä. und PAe.; $[\alpha]_D^{18} = -8,73^\circ$ (0,5734 g gel. in 6,1306 g A.).

cis-d-Isosfenhocampfersäure, aus L-Fenchon erhalten, schmale Prismen aus W.; F. 158—159°; wl. in Bzl., PAe., CS_2 ; ll. in Eg., Chlf., A. u. Ä.; l. in W. (1,409:100); $K = 0,00492$; $[\alpha]_D^{18,5} = +14,58^\circ$ (0,5084 g gel. in 5,5959 g A.). — *Anhydrid*, Prismen aus A. oder PAe.; F. 98°; ll. in w. Bzl., Chlf., CCl_4 u. CS_2 ; $[\alpha]_D^{18,5} = +13,33^\circ$ (0,6572 g gel. in 5,6111 g Bzl.); ist mit Wasserdämpfen flüchtig und riecht dabei senförlartig; wird durch Kochen mit Natronlauge zu *cis-d-Säure* aufgespalten. — *Dimethylester*, Kp_{764} 253—255°; $[\alpha]_D^{21} = +19,17^\circ$. — α -Methylestersäure, ölig. — *Diäthylester*, erhalten in einer Ausbeute von 92,2% durch 4-stdg. Kochen von 5 g Säure, 40 g A. und 3 ccm H_2SO_4 (neben 5,2% α -Estersäure), Kp_{764} 269—271°; $[\alpha]_D^{20} = +11,52^\circ$. — α -Äthylestersäure, aus dem Anhydride in fast quantitativer Ausbeute. — *Dianilid*, schiefe, tafelförmige Krystalle aus wasserhaltigem A.; ll. in Eg., A., Bzl.; wl. in W., PAe., Ä.; $[\alpha]_D^{18,5} = +26,26^\circ$ (0,2072 g gel. in 8,4762 g A.). — *Imid*, erhalten durch 24-stdg. Erhitzen des Diammoniumsalzes der Säure; glänzende Schuppen aus W.; F. 120—121°; ll. in A. u. Ä.; wl. in k. W.; reagiert schwach sauer; l. in Alkalien, unl. in kohlen-sauren Alkalien; $[\alpha]_D^{18} = -12,73^\circ$. — α -Aminsäure, undeutliche Krystalle aus Essigester, teilweise zers. Nadeln aus W.; F. 220°; ll. in Eg., Chlf., Aceton; l. in A.; unl. in Ä. und PAe.; $[\alpha]_D^{20} = +10,99^\circ$. — β -Aminsäure, in quantitativer Ausbeute durch 2-stdg. Kochen des

Imids mit der berechneten Menge NaOH; F. 180—181°; wohlausgebildete Nadeln oder schmale Prismen, die nicht verseift sind, aus W.; ll. in Eg., l. in A., unl. in Ä. oder PAe.; $[\alpha]_D^{17} = +8,91^\circ$ (0,5858 g in 6,1944 g A.).

cis-dl-Isofenchocamphersäure, aus dem DL-Fenchon erhalten, krystallisiert beim Zusammenmischen der wss. Lsg. der aktiven SS. sofort aus, schm. bei 174—175°; l. in W. (0,224 : 100 bei 25°); $K = 0,00491$. — *Anhydrid*, schm. bei 95—96°. — *Dimethylester*, in einer Ausbeute von 82% durch 2-stdg. Kochen von 10 g S., 20 g Methylalkohol und 5 ccm H_2SO_4 (neben 15% Estersäure); Kp_{760} 252—253°. — *Diäthylester*, in einer Ausbeute von 92% durch 4-stdg. Kochen von 7 g S. mit 70 g A., der 3% HCl enthielt; Kp_{773} 267—269°. — *α -Äthylestersäure*, ölig. — *Dianlid*, gut ausgebildete Nadeln aus Bzl.; schm. bei 142—144°; ll. in A., Chlf., Eg. u. w. Bzl.; wl. in Ä., unl. in W. — *Imid*, durch 21-stdg. Erhitzen des Diammoniumsalses im Rohr bei 180—190°; glänzende Schuppen aus W.; F. 122—123°; ll. in A., Ä. und h. W.; wl. in k. W.; reagiert schwach sauer und löst sich in Alkalien. — *α -Aminsäure*, aus dem Anhydrid in äth. Lsg. in fast quantitativer Ausbeute; sehr ausgebildete, aber teilweise zers. Nadeln aus W., ll. in Methyl- u. Äthylalkohol, Aceton und Eg., etwas weniger l. in Chlf. und Essigester, unl. in Ä. und PAe. Das Ammoniumsals der α -Aminsäure gibt Fällungen mit den Salzen von Cu, Ag, Ni, Pb, Fe; Cd, Zn, Mg, Mn die Alkali- und Erdalkalimetalle, geben keine Fällungen. — *β -Aminsäure*, quantitativ durch 1½-stdg. Kochen der wss. Lsg. des Imids mit der berechneten Menge NaOH; lange, schmale Prismen aus W.; F. 194—195°; ll. in Eg. und A., etwas l. in w. Essigester und w. Bzl., unl. in Ä. und PAe.

Die trans-Isofenchocamphersäuren werden durch 24-stdg. Erhitzen der *cis-Isofenchocamphersäuren* mit dem 6fachen Gewicht einer Mischung von gleichen Teilen Eg. und HCl (D. 1,20) im Rohr bei 180—200°, wobei die cis-Säure als Anhydrid und die trans-Säure als freie S. erhalten wird, dargestellt. Die Trennung wird durch w. Schwefelkohlenstoff bewirkt, der nur das Anhydrid auflöst. Durch Zusammenmischen der so erhaltenen reinen aktiven trans-Säuren in gleicher Menge (in W. gel.) wird die inaktive trans-d,l-Säure erhalten, die nach einmaligem Umkrystallisieren den F. des reinen Racemats, 173—174°, zeigt. Die Ausbeute an trans-Säure wechselte zwischen 40 und 45%. Unter Berücksichtigung der durch die Arbeitsweise bedingten Verluste ist anzunehmen, daß die cis-Säuren sich zu etwa 50% umgelagert haben. Die trans-Säure wird auch durch Verseifen des Dichlorids der cis-Säure erhalten, ähnlich der Darst. der l-Isocamphersäure durch MARSH (s. oben); die Ausbeute ist etwa 45%. Umgekehrt werden aus dem Dichlorid der trans-Säuren die beiden geometrischen Isomeren erhalten, ebenfalls in 45% Ausbeute.

Trans-l-Isofenchocamphersäure, lange, schmale Prismen aus sd. W.; ll. in A., Ä., sd. W. und Eg.; unl. in Bzl., CS_2 , PAe.; l. in W. (0,458 : 100 bei 25°); $K_2 = 0,00421$; $[\alpha]_D^{20} = -4,13^\circ$ (0,6784 g gel. in 5,8862 g A.). — *Dimethylester*, erhalten nach NOYES und KNIGHT in einer Ausbeute von 70% (neben 24% Estersäure); Kp_{757} 248—249°; Kp_8 115—117°, farblose Fl. (wie die übrigen Dimethyl- und Diäthylester der trans-Säuren); von ähnlichem Geruch wie die Ester der cis-Säuren. $[\alpha]_D^{18} = +1,18^\circ$. — *α -Estersäuren*, erhalten als Nebenprodd. bei Darst. der Neutral-ester, und *β -Estersäuren*, erhalten durch halbe Verseifung der Neutralester, blieben unrein und ölig. — *Diäthylester*, durch 20 Minuten langes Kochen von 6,4 g S. mit 38,4 (19,2) g A. und 2,1 ccm H_2SO_4 in einer Ausbeute von 85 (50)% erhalten (neben 13 (44)% Estersäure); $[\alpha]_D^{20} = +0,99^\circ$. — *Dianlid*, schiefe, prismatische Krystalle aus wasserhaltigem A.; F. 190—191°; unl. in W. und PAe.; wl. in Ä.; l. in A. und Bzl.; ll. in w. Eg.; $[\alpha]_D^{15} = +20,69^\circ$ (0,5534 g gel. in 6,6406 g A.). — *Diamid*, durch Einleiten von trockenem Ammoniak unter guter Kühlung in eine

Lsg. des Dichlorids in trockenem Essigester; prismatische Krystalle mit schiefen Endflächen; F. 95—97°; ll. in A., W., Eg. und Essigester; wl. in Ä.; unl. in PAe.; reagiert völlig neutral; krystallisiert, auch aus Essigester, mit 1 Mol. Krystallwasser; zerfällt schon bei 100° und geht unter NH₃-Entw. in Aminsäure über; zers. sich rasch bei 120—130°. $[\alpha]_D^{17} = +6,37^\circ$ (0,2715 g gel. in 3,8628 g A.) — α -Aminsäure, als Nebenprod. bei Darst. des Diamids; F. 210—211°; teilweise zersetzte, hemimorphe Nadeln oder lange Prismen aus W.; Nadeln aus Chlf. oder Essigester; unl. in Ä. und PAe.; wl. in Bzl., Chlf. und Essigester. $[\alpha]_D^{18} = -7,94^\circ$ (0,3194 g gel. in 18,9482 g A.). Der F. einer Mischung mit cis-1- α -Aminsäure liegt (unscharf) bei 205°. — β -Aminsäure, in quantitativer Ausbeute durch 1-stdg. Kochen des Diamids in wss. Lsg. mit der berechneten Menge NaOH; Nadeln vom F. 179—180°; unl. in Ä. und PAe.; l. in A., w. Chlf., Essigester und W.; wird beim Kochen mit W. nicht verseift. Eine Mischung mit cis-1- β -Aminsäure schmolz bei 176°. $[\alpha]_D^{17} = -9,57^\circ$ (0,1157 g in 6,6924 g A. gel.). Sowohl die α -, als auch die β -Aminsäure scheint beim Erhitzen das Anhydrid der cis-1-Säure zu geben.

Trans-d-Isofenhocamphersäure, analog der trans-1-Säure erhalten, schmale Prismen aus W.; F. 149—150,5°; ll. in A. und Ä.; wl. in Bzl., PAe. und CS₂; gibt mit der cis-d-Säure eine Schmelzpunkterniedrigung von 8°; $K_{25} = 0,00419$; $[\alpha]_D^{20} = +4,21^\circ$ (0,7365 g gel. in 6,4348 g A.). — *Dimethylester*, analog dem Dimethylester der trans-1-Säure in einer Ausbeute von 88% erhalten (neben 7% Estersäure); Kp₇₅₇ 248—249°; Kp₉ 115—117°; $[\alpha]_D^{16} = -1,14^\circ$. — *Diäthylester*, durch 3-stdg. Kochen von 5 g S. mit 32 g A. und 2 ccm H₂SO₄ in einer Ausbeute von 89% erhalten (neben 2% Estersäure); Kp₇₅₀ 266—267°; Kp₁₁ 138—140°; $[\alpha]_D^{20} = -1,05^\circ$. — *Dianilid*, schiefe, prismatische Krystalle aus wasserhaltigem A.; F. 190—191°; unl. in W. und PAe.; wl. in Ä.; ll. in Essigester und Eg.; $[\alpha]_D^{17} = -20,30^\circ$ (0,5800 g gel. in 6,6472 g A.). — *Diamid*, schlecht ausgebildete Krystalle aus Essigester; F. 95—96°; ll. in A. und W.; wl. in Ä.; unl. in OCl₄ und PAe.; $[\alpha]_D^{17} = -6,18^\circ$ (0,2372 g gel. in 3,7134 g A.); scheint gleichfalls mit 1 Mol. Krystallwasser zu krystallisieren; zerfällt langsam bei 100°, schnell bei 120—130°. — α -Aminsäure, teilweise zersetzte, hemimorphe Prismen aus W.; Nadeln oder schmale Prismen aus Essigester; F. 210—211°; unl. in Ä. und PAe.; $[\alpha]_D^{20} = +7,98^\circ$ (0,1114 g gel. in 6,9838 g A.). — β -Aminsäure, in fast quantitativer Ausbeute erhalten; Nadeln aus Essigester, Chlf. oder W.; F. 179—180°; ll. in A. und Eg.; unl. in Ä., PAe. und CCl₄. $[\alpha]_D^{17} = 9,71^\circ$ (0,1067 g gel. in 6,2530 g A.).

Trans-d,l-Isofenhocamphersäure, analog den aktiven SS. erhalten; F. 173—174°; $K_{25} 0,00420$; l. in W. (0,180 : 100 bei 25°). Die Mischprobe mit cis-d,l-Säure schm. bei 143°. — *Dimethylester*, ähnlich dem der trans-1-Säure in einer Ausbeute von 74% erhalten; Kp₇₅₇ 247—248°; Kp₁₀ 115—118°. — *Diäthylester*, analog dem der trans-d-Säure in einer Ausbeute von 83% erhalten (neben 6% Estersäure); Kp₇₅₀ 264—265°; Kp₁₄ 139—140°. — *Dianilid*, lange, prismatische Krystalle mit schiefen Endflächen aus wasserhaltigem A.; ll. in Eg. und A.; wl. in Ä.; unl. in W. und PAe. — *Diamid*, aus dem Dichlorid mit wss. Ammoniak, schlecht ausgebildete Krystalle vom F. 202—204°, die wasserfrei sind; zerfällt beim Schmelzen, noch schneller bei 230°; ll. in A., W. und sd. Essigester; wl. in PAe., Chlf., Bzl. — α -Aminsäure, in geringer Menge bei Darst. des Diamids erhalten, Nadeln aus Essigester, hemimorphe Prismen aus W.; F. 205°; ll. in A., Eg. und w. Chlf.; unl. in Ä. und PAe. — β -Aminsäure, durch Verseifung des Diamids; ll. in Eg., Methyl- und Äthylalkohol, Chlf., Essigester und w. W.; krystallisiert aus Chlf. in nadelförmigen, hemimorphen Krystallen vom F. 151—152°, die 1 Mol. Krystallchloroform enthalten. Die Krystalle aus W., die wahrscheinlich 1 Mol. Krystallwasser enthalten, sind sechseckige, glänzende Tafeln, die bei 155—156° schm. Die

wasser- und chloroformfreie Aminsäure schm. bei 155—156°. (LIEBIGS Ann. 396. 285—335. 19/3. [13/1.] Helsingfors. Chem. Lab. d. Univ.) FÖRSTER.

F. W. Hinrichsen, H. Quensell und E. Kindscher, *Beiträge zur Chemie des Kautschuks. III. Über die Additionsverbindungen des Kautschuks mit Halogenwasserstoffsäuren und Halogenen.* Die Mitteilung von HARRIES über Halogenide von *Kautschukarten* (S. 1422) veranlaßt die Vff., über zum Teil schon vor längerer Zeit ausgeführte, den gleichen Gegenstand betreffende Verss. zu berichten. Die von den Vff. mit HCl, HBr u. HJ erhaltenen Ergebnisse entsprechen, soweit vergleichbar — Vff. haben bisher ausschließlich mit natürlichem Kautschuk gearbeitet — im wesentlichen den Angaben von HARRIES, stehen also hinsichtlich der Additionsfähigkeit von HBr u. HJ im Gegensatz zu den früheren Angaben von C. O. WEBER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 779; C. 1900. I. 860).

Experimentelles. *Kautschukdihydrochlorid*, $C_{10}H_{16}, 2HCl$. B. In die benzolische oder Chlf.-Lsg. von durch Umfällen gereinigtem Parakautschuk leitet man bis zur Sättigung trockenes HCl unter Eiskühlung und fällt die Lsg. einigem Stehen mit Bzn. Weiße, pulverige Substanz. — Entsprechend wurden das *Kautschukdihydrobromid*, $C_{10}H_{16}, 2HBr$, und das *Kautschukhydrojodid*, $C_{10}H_{16}, HJ$ erhalten. Ein *Chlorid*, das durch Einleiten von trockenem Chlorgas in die Chlf.-Lsg. des Kautschuks unter Eiskühlung und Eintropfen der Fl. in viel A. gewonnen worden war, hatte die Zus. $C_{10}H_{14}Cl_6$. Es war demnach nicht nur Addition, sondern gleichzeitig auch Substitution eingetreten. Ein reines Additionsprod., $C_{10}H_{16}Cl_4$, konnte nicht erhalten werden. (Über Unterss. des *Kautschuktetrabromids*, $C_{10}H_{16}Br_4$ vgl. S. 1938.) Die Hydrohalogenide und Halogenide des Kautschuks sind kolloidal. Ihre Lsgg. in Chlf. zeigen unter dem Ultramikroskop noch deutlich die BROWNSCHE Bewegung. Bei einem Vers. zur Ermittlung der Molekulargröße des Tetrabromids wurde bei Anwendung von 0,5 g nach dem LANDSBERGERSCHEN Verf. nicht die geringste Erhöhung des Kp. von Chlf. beobachtet. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1283—87. Kgl. Materialprüfungsamt. Berlin-Lichterfelde.) ALEXANDER.

F. W. Hinrichsen und Richard Kempf, *Beiträge zur Chemie des Kautschuks. IV. Über die Einwirkung von Jod auf Kautschuk.* (Vorläufige Mitteilung.) Bei der Nachprüfung der C. O. WEBERSCHEN Angaben über die *Einwirkung von Jod auf Kautschuk* (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 786; C. 1900. I. 860) konnte QUENSELL nur Prodd. mit sehr niedrigem Jodgehalt gewinnen (6—14% J), während die von WEBER angegebene Formel $C_{10}H_{16}J_2$, 73,7% J erfordert. Bei der Fortführung dieser Verss. fanden Vff., daß die Rk. zwischen Kautschuk u. elementarem Jod wesentlich vom Lichte beeinflußt wird. Versetzt man eine etwa 1%ige Lsg. von Kautschuk in Chlf. mit einer kleinen Menge einer gleich konz. Lsg. von Jod in Chlf., so tritt bei direkter Sonnenbestrahlung rasch Entfärbung ein. Fügt man weitere Mengen Jodlsg. in kleinen Anteilen zu, so wiederholt sich die Entfärbung, bis auf je 2 Mol. $C_{10}H_{16}$ 1 Atom Jod verbraucht ist. Gießt man die völlig entfärbte u. zweckmäßig im Vakuum etwas eingedampfte Lsg., die im Gegensatz zu Kautschuklsgg. leicht filtrierbar ist, durch ein Papierfilter unter Umrühren in viel Benzin, so scheidet sich eine fast weiße, pulverige Substanz aus, deren Zus. annähernd der Formel: $C_9H_8O_7$ entspricht. Die Verb. enthält also neben einem Atom Jod noch viel Sauerstoff. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist von der Temp. und der Glassorte der benutzten Gefäße ziemlich unabhängig, wird aber in auffälliger Weise von der Größe des Luftraumes über dem Reaktionsgemisch beeinflußt. Die durch mehrfaches Umfällen gereinigte Jodverb. ist fast weiß, ll. in Chlf., l. in w. A., aber im Gegensatz zum Kautschuk, wie alle Halogenderivate des Kautschuks, ganz unl. in Bzn. An der Luft, besonders im Lichte, zers. sie sich unter Gelbfärbung und Abgabe von Jod.

Im Dunkeln im Exsiccator in einer Jodatmosphäre aufbewahrt, nimmt sie an Gewicht zu, bis das einer Anlagerung von 7 Atomen Jod, d. h. einer Anlagerung von 4 Atomen Jod an ein Molekül $C_{10}H_{16}$ entsprechende Gewicht erreicht ist. Wird diese neue Verb. im Exsiccator dem Sonnenlicht ausgesetzt, so gibt sie sehr schnell wieder Jod ab. Das Sonnenlicht scheint also bis zur Aufnahme von 1 Atom Jod auf 2 Mol. Kautschuk ein positiver, alsdann ein negativer Katalysator zu sein. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1287—91. Kgl. Materialprüfungsamt. Berlin-Lichterfelde.)

ALEXANDER.

G. Seifert, Über Kolophonium. Bei der Unters. von amerikanischem Kolophonium „WG“, einer goldgelben, durchsichtigen M., erhielt Vf. folgende Konstanten für a) das Harz und b) die daraus durch alkoh. KOH u. H_2SO_4 bereiteten Harzsäuren:

a) Harz:	b) Harzsäuren:
D. ^{15,50} (Schwimmethode) 1,077	Neutralisationszahl 162,0
F. 121°	Verseifungszahl 167,0
Trockenverlust bei 100° 0,13%	Esterzahl 5,0
Unverseifbares 7,4%	Mittleres Molekulargewicht 346,6
Neutralisationszahl 161,9	Jodzahl 120,0
Verseifungszahl 166,9	Acetylzahl 188,3
Esterzahl 5,0	Acetylverseifungszahl 196,1
Jodzahl 119,9	Acetylesterzahl 7,8
Hehnerzahl 99,7%	F. 126°
Mittleres Molekulargewicht 346,6	

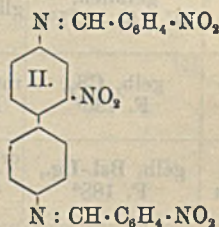
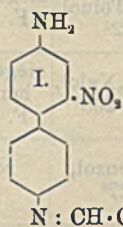
Bei der Best. der Harzsäure durch die WOLFSche Methode (Seifensieder-Ztg. 38. 578), die nach Vf. bessere Resultate als die TWITCHELLSche gibt, konnte Vf. 98,9% Harzsäure feststellen. In einer Tabelle sind die vom Vf. ermittelten Konstanten verschiedener Harzmarken zusammengestellt. (Seifensieder-Ztg. 40. 338 bis 339. 26/3.)

ROTH-Cöthen.

Camille-G. Vernet, Über die Azomethine und die Azofarbstoffe. I. Über einige von aromatischen Diaminen abgeleitete Azomethine. Die SCHIFFSchen Basen sind durchweg bedeutend schwächer gefärbt als die korrespondierenden, an Stelle der Azomethingruppe $-N=CH-$ die Azogruppe enthaltenden Farbstoffe. Eine Unters. über den Einfluß verschiedener Substituenten auf die Färbung der Azomethine ergab, daß die Ggw. einer Nitrogruppe in der Aldehydkomponente eine beträchtliche, die einer Dimethylaminogruppe an derselben Stelle eine geringere Verstärkung der Färbung bewirkt; Ggw. der Auxochrome OH und vor allem $N(CH_3)_2$ in der Aminkomponente vertieft ebenfalls die Färbung. — Vf. hat die Azomethine aus den Diaminen: *Diaminodiphenylamin*, *3,3'-Diaminocarbazol*, *Trans-o-diaminostilben*, *p-Diaminostilben*, *Benzidinsulfon*, *Mononitrobenzidin* und *m-Dinitrobenzidin* und den Aldehyden: *Benzaldehyd*, *p-Nitrobenzaldehyd*, *p-Dimethylaminobenzaldehyd* und *o-Vanillin* dargestellt und untersucht. — Die Aldehydderivate des p-Diaminodiphenylamins entstehen leicht aus berechneten Mengen der Komponenten in alkoh. Lsg. auf dem Wasserbad; ihre Konstitution ist die normale, $NH-(C_6H_4-N:CH-X)_2$. — Die Derivate des in A. swl. 3,3'-Diaminocarbazols werden entweder in Nitrobenzollsg., ohne Lösungsmittel, oder durch Einw. der trockenen Base auf eine alkoh. Lsg. des Aldehyds dargestellt, die des Trans-o-diaminostilbens in alkoh. Lsg. auf dem Wasserbad. — Bei p-Diaminostilben arbeitet man in Nitrobenzol, einem Gemisch desselben mit A., oder man erhitzt theoretische Mengen der Komponenten ohne Lösungsmittel gegen 200°. Das ist

braun beschriebene *p*-Diaminostilben ist nach Behandlung des Chlorhydrats mit Natriumhydrosulfid durch NH_3 als weißer, sich leicht braun färbender Nd. erhältlich; flache, gelbe Nadeln (aus Xylol), F. 231°. *Trans*-*o*-diaminostilben bleibt bei der gleichen Behandlung gelb.

Benzidinsulfon liefert mit 2 Mol. Benzaldehyd in Nitrobenzol nur das Monobenzalbenzidinsulfon; die Kondensation mit *p*-Nitrobenzaldehyd gibt in Nitrobenzol zunächst kein homogenes Prod., liefert aber auf Zusatz einiger Tropfen Piperidin das normale Azomethin. Analog gibt *p*-Dimethylaminobenzaldehyd in Lsg. ein Gemisch von Mono- und Di-*p*-dimethylaminobenzalbenzidinsulfon, während man das letztere rein durch kurzes Kochen einer Lsg. der Base in überschüssigem Aldehyd erhält. *o*-Vanillin kondensiert sich mit Benzidinsulfon ohne Schwierigkeit in Nitrobenzol zu dem normalen Azomethin. — Dibenzal-2-mononitrobenzidin entsteht aus theoretischen Mengen der Komponenten in A.; *p*-Nitrobenzaldehyd gibt in alkoh. Lsg. ein Gemisch der roten Mononitrobenzalverb. (I.) mit dem gelben Di-*p*-nitrobenzal-2-mononitrobenzidin (II.); Verb. I. geht bei weiterem Erhitzen mit



p-Nitrobenzaldehyd in II. über. Dimethyl-*p*-aminobenzaldehyd und *o*-Vanillin reagieren mit 2-Mononitrobenzidin leicht in alkoh. Lsg. unter B. der normalen Azomethine. *m*-Dinitrobenzidin liefert mit Vanillin analog in A. das Di-2,3-oxymethoxybenzal-*m*-dinitrobenzidin. — In der Tabelle auf S. 2132 sind die dargestellten SCHIFFSchen Basen mit Angabe von Farbe, Krystallisationsmittel und F. zusammengestellt. Die meisten dieser Körper sind sehr schwer verbrennlich. — Die Verb. aus 2-Mononitrobenzidin und 1 Mol. *p*-Nitrobenzaldehyd bildet rote Krystalle (aus Xylol), F. 200—201°, die aus Benzidinsulfon und 1 Mol. Benzaldehyd gelbe Krystalle (aus Nitrobenzol-Xylol), F. 259—260°.

II. Direkt auf der mit β -Naphthol präparierten Faser mittels einiger aromatischer Diamine erhaltene Farbstoffe. Auf mit alkal. β -Naphthol präparierte Baumwolle wurden analog wie bei der Darst. des *p*-Nitroanilinrotes die Diazolsgg. der betreffenden Diamine einwirken gelassen. Es wurden folgende Nuancen erhalten: Benzidin: braun; Thiobenzidin: rotbraun; Benzidinsulfon: rötlichbraun; 2,2'-Diaminocarbazol, 3,3'-Diaminocarbazol und *p*-Diaminostilben: dunkelbraun, fast schwarz; 2-Mononitrobenzidin und *Trans*-*o*-diaminostilben: lebhaft rot; *m*-Dinitrobenzidin: lebhaft orange; *o*-Dinitrobenzidin: granatro; Diaminodiphenylamin: rotbraun.

III. Substantive Farbstoffe, dargestellt mittels einiger aromatischer Amine. Dargestellt wurden die Disazofarbstoffe aus den Basen: Benzidin, 2-Mononitrobenzidin, *o*-Dinitrobenzidin, *m*-Dinitrobenzidin, Thiobenzidin, Benzidinsulfon, Diaminodiphenylamin, 3,3'-Diaminocarbazol, 2,2'-Diaminocarbazol, *p*-Diaminostilben, *Trans*-*o*-diaminostilben einerseits mit Aminonaphtholdisulfosäure H, Chromotropsäure, α -Naphthol-4-sulfosäure, Resorcin u. Naphthionsäure andererseits. Die Nuancen der Färbungen auf Baumwolle u. Wolle sind tabellarisch zusammengestellt. Die Kupplung erfolgte durchweg in Natriumacetatlg. Mit Ausnahme der Derivate des *o*-Diaminostilbens und einiger des *o*-Dinitrobenzidins färben alle dargestellten Farbstoffe Baumwolle substantiv, alle ohne Ausnahme ziehen aus

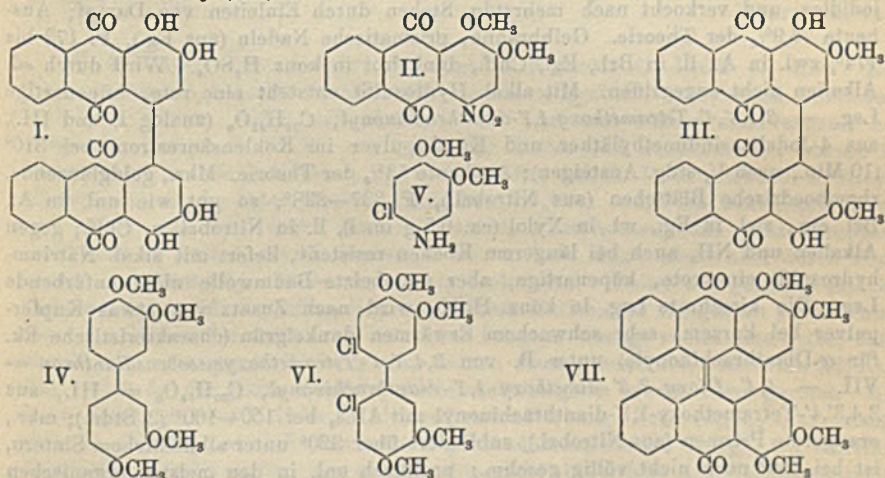
Base	Benzaldehyd	<i>p</i> -Nitrobenzaldehyd	<i>p</i> -Dimethylaminobenzaldehyd	<i>o</i> -Vanillin
Benzidin	hellgelb, F. 231–232°	gelb, F. 242°	orangegeb, F. 317°	ziegelrot, F. 232–233°
2-Mononitrobenzidin	braungelb, Bzl., F. 157°	gelb, Xylol, F. 205–206°	gelb, Nitrobenzol-Xylol	rot, Toluol, F. 200°
<i>m</i> -Dinitrobenzidin	—	—	—	braunrot, Nitrobenzol
Benzidinsulfon	—	braun, Nitrobenzol-Xylol, F. 302–304°	gelb, Anisol, F. 318°	rotgelb, Nitrobenzol
<i>p</i> -Diaminodiphenylamin	gelblich, F. 184–185°	schwach, metallglänzend, Xylol, F. 219°	schwach, metallglänzend, Toluol, F. 222°	ziegelrot, Xylol, F. 207–208°
3,3'-Diaminocarbazol	gelb, CS ₂ , F. 186°	rot, Nitrobenzol, F. 306–307°	braungelb, Xylol, F. 266–268°	ziegelrot, Nitrobenzol-Xylol, F. 254–255°
<i>Trans</i> - <i>o</i> -diaminostilben	gelb, Bzl.-Lg., F. 188°	orangerot, Nitrobenzol-Xylol, F. 228°	gelb, Benzol, F. 227°	rot, Xylol, F. 228°
<i>p</i> -Diaminostilben	gelb, Toluol, F. 254°	rotorange, Pyridin, F. 242°	gelbrot, Nitrobenzol, F. 233°	rot, Xylol-Nitrobenzol, F. 225°

saurem Bad auf Wolle. — Der S im Thiobenzidin beeinflusst die Nuance kräftiger als SO₂ im Benzidinsulfon oder NH im Carbazol. — Die Nitrofarbstoffe ziehen schwächer; merkwürdigerweise liefert das *m*-Dinitrobenzidin substantive Farbstoffe, während die Azofarbstoffe des *o*-Dinitrobenzidins nur geringe Verwandtschaft zur ungebeizten Baumwollfaser zeigen. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 35. 148–72. 15/2. Mülhausen i. E. Lab. d. Chemieschule.) HÖHN.

A. Benrath, Über das Benzilbenzoin. (Vgl. Journ. f. prakt. Ch. [2] 73. 383; C. 1906. II. 246.) Das Benzilbenzoin entsteht durch Belichtung von Benzil bei Ggw. der verschiedenartigsten Körper, wie Äther, Aldehyde, aromatische KWstoffe usw., durch photochemische Reduktion. Aus dem Schmelzintervall des Gemisches von Benzil u. Benzoin, das beim Schm. des Benzilbenzoin entsteht, ergibt sich, daß letzteres nicht die früher angegebene Zus., sondern die Zus. C₆H₅·CO·CO·C₆H₅, C₆H₅·CO·CH(OH)·C₆H₅ besitzt. Man kann das Benzilbenzoin seinen Eigenschaften entsprechend als chinhydranähnliche Substanz auffassen. Nicht nur beim Erhitzen mit Lösungsmitteln, sondern auch beim trockenen Erhitzen wird es in Benzil und Benzoin gespalten. Oberhalb von 86°, dem eutektischen Punkt des Systems Benzil-Benzoin, wird die Zers. bemerkbar, weil partielles Schm. eintritt. Vollständig schm. das Benzilbenzoin oberhalb von 112°, u. zwar um so rascher, je höher die Temp. des Bades ist. Die höchste der beobachteten scheinbaren Schmelztemp. lag bei 143°. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 87. 416–22. 1/4. Königsberg. Chem. Lab. d. Univ.) POSNER.

Christian Seer und Ehrenreich Karl, Versuche zur Darstellung eines Tetraoxydianthrachinonyls mit Alizarinstellung der Hydroxyle. Die Darst. des 3,4,3',4'-Tetraoxy-1,1'-dianthrachinonyls („Dializarin“ = I.) wurde angestrebt, um den Ein-

fluß zu untersuchen, welchen die Aneinanderkettung zweier Moleküle Alizarin auf seine färberischen Eigenschaften auszuüben vermag. — Verss., das 4-Aminoalizarin durch Diazotieren etc. in 4-Jodalizarin überzuführen, erwiesen sich als vergeblich; auch nach der Methode von WITT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 2953; C. 1909. II. 1425) ließ sich kein Diazoniumsalz erhalten. — Das durch Einleiten von Cl in eine Lsg. von alizarinsulfosaurem Na erhaltliche 4-Chloralizarin ist durch Erhitzen mit Kupferpulver nicht in Verb. I. überführbar. — Aus Alizarindimethyläther erhält man bei der Nitrierung neben einer geringen Menge eines alkalilöslichen Oxykörpers den 4-Nitroalizarindimethyläther = II., aus diesem durch Reduktion, Diazotieren, Umsetzen mit KJ und Erhitzen mit Kupferpulver das 3,4,3',4'-Tetramethoxy-1,1'-dianthrachinonyl (Formel analog I.), das aber beim Erhitzen mit AlCl₃ nicht bis zu dem gesuchten Dializarin, sondern nur zu 4,4'-Dioxy-3,3'-dimethoxy-1,1'-dianthrachinonyl (III.) verseift wird.



Schließlich wurde noch versucht, das Dializarin durch Verbacken von Dibrenzcatechin (3,4,3',4'-Tetraoxy-1,1'-diphenyl), bezw. von *Diveratryl* (3,4,3',4'-Tetramethoxy-1,1'-diphenyl = IV.) mit Phthalsäureanhydrid und AlCl₃ zu synthetisieren. — Die Methylierung von 4-Jodguajakol nach TASSILLY und LEROIDE (C r. d. l'Acad. des sciences 144. 757; C. 1907. II. 46) ist zur Darst. größerer Mengen von 4-Jodveratrol nicht geeignet. — Bei der Reduktion von 4-Nitroveratrol mit Sn und HCl wurde an Stelle des gewünschten Veratrylamins ein 5-Chlor-4-*veratrylamin* = V. erhalten, das durch Diazotieren, Umsetzen mit KJ und Erhitzen des entstandenen 5-Chlor-4-jodveratrols mit Cu in 6,6'-Dichlor-3,4,3',4'-tetramethoxy-1,1'-diphenyl = VI. überführbar ist. Führt man aber die Reduktion des 4-Nitroveratrols unter möglichst gemäßigten Bedingungen aus, so erhält man die chlorfreie Base, die sich über 4-Jodveratrol in Verb. IV. umwandeln läßt. Bequemer läßt sich 4-Jodveratrol durch direkte Jodierung von Veratrol bei Ggw. von HgO darstellen. — 3,4,3',4'-Tetramethoxy-1,1'-diphenyl tritt bei der FRIEDEL-CRAFTSSchen Rk. bei Ggw. von Lösungsmitteln (CS₂ oder Nitrobenzol) mit Phthalsäureanhydrid nicht in Rk.; beim Zusammenbacken mit Phthalsäureanhydrid und AlCl₃ wurde ein dunkelblaues Reaktionsprod. erhalten, in dem wahrscheinlich neben anderen Körpern auch das gesuchte „Dializarin“ enthalten war; es gelang jedoch nicht, dieses in reiner Form zu isolieren.

Experimenteller Teil. 4-Nitroalizarindimethyläther, C₁₆H₁₁O₆N = II., aus Alizarindimethyläther mit konz. H₂SO₄ und KNO₃ bei 0° (Reinausbeute 86% der

Theorie) oder mit HNO_3 (D. 1,52) unter 0° ; dunkelgelbe, derbe, prismatische Nadeln (aus Eg.), F. 209—210°, swl. in A., Ä. und CS_2 , ll. in h. Aceton, Eg., Nitroblz. u. k. Chlf., rot in konz. H_2SO_4 . Alkal. Natriumhydrosulfit löst zunächst violett (anscheinend infolge Reduktion der Nitrogruppe), beim Erhitzen rot. — Durch 1-stdg. Turbinieren des amorphen Nitrokörpers mit wss. $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ auf dem Wasserbad erhält man 4-Aminoalizarindimethyläther, $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}$; Ausbeute 67% der Theorie. Dunkelrote, lanzettförmige Kryställchen, zuweilen mit grünem Oberflächenglanz (aus verd. Pyridin), F. ca. 182—185°, swl. in A., Ä., Lg., CS_2 , ll. in den übrigen organischen Lösungsmitteln, blutrot in konz. H_2SO_4 ; färbt bei längerem Kochen mit verd. NaOH diese violett, wahrscheinlich unter Ersatz des NH_2 durch OH . Gibt mit alkal. Hydrosulfit eine violette, später in Rot umschlagende Färbung. — Zur Darst. von 4-Jodalizarindimethyläther, $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{J}$, diazotiert man 4-Aminoalizarindimethyläther in verd. Eg. mit $\text{HCl} + \text{NaNO}_2$ bei 0° , filtriert in Kaliumjodidlsg. und verkocht nach mehrstdg. Stehen durch Einleiten von Dampf; Ausbeute 76,9% der Theorie. Gelbbraune, prismatische Nadeln (aus Eg.), F. 172 bis 174°, zwl. in A., ll. in Bzl., Eg., Chlf., dunkelrot in konz. H_2SO_4 . Wird durch ad. Alkalien nicht angegriffen. Mit alkal. Hydrosulfit entsteht eine rote, küpenartige Lsg. — 3,4,3',4'-Tetramethoxy-1,1'-dianthrachinonyl, $\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{O}_8$ (analog I. und III.), aus 4-Jodalizarindimethyläther und Kupferpulver im Kohlensäurestrom bei 310° (10 Min., nach $\frac{1}{2}$ -stdg. Ansteigen); Ausbeute 53% der Theorie. Mkr., goldglänzende, rhomboedrische Blättchen (aus Nitroblz.), F. 337—338°, so gut wie unl. in A., Bzl. etc., swl. in Eg., wl. in Xylol (ca. 0,5 g im l), ll. in Nitroblz. u. Chlf.; gegen Alkalien und NH_3 auch bei längerem Kochen resistent, liefert mit alkal. Natriumhydrosulfit eine rote, küpenartige, aber ungebeizte Baumwolle nicht anfärbende Lsg. Die kirschrote Lsg. in konz. H_2SO_4 wird nach Zusatz von etwas Kupferpulver bei kurzem, sehr schwachem Erwärmen dunkelgrün (charakteristische Rk. für α -Dianthrachinonyle) unter B. von 3,4,3',4'-Tetramethoxybenzodiantbron = VII. — 4,4'-Dioxy-3,3'-dimethoxy-1,1'-dianthrachinonyl, $\text{C}_{30}\text{H}_{18}\text{O}_8$ = III., aus 3,4,3',4'-Tetramethoxy-1,1'-dianthrachinonyl mit AlCl_3 bei 150—160° (3 Stdn.); mkr., orangerote Prismen (aus Nitroblz.), sublimiert über 320° unter allmählichem Sintern, ist bei 350° noch nicht völlig geschm.; praktisch unl. in den meisten organischen Mitteln, swl. in h. Chlf. und Nitroblz., etwas leichter in Chinolin u. Pyridin. Wird von k., konz. H_2SO_4 nur schwer angegriffen; beim Erwärmen entsteht eine intensiv rote Lsg., die nahe dem Kp. der H_2SO_4 blau wird. Alkalien und NH_3 lösen blauviolett, auf Zusatz von Hydrosulfit rot. Weder ungebeizte, noch gebeizte Baumwolle wird nach den üblichen Verff. angefärbt; dagegen färbt die verd., wss. Pyridinlsg. Scheurerstreifen in alizarinähnlichen, aber weniger intensiven und leuchtenden Tönen an.

5(?) -Chlor-4-veratrylamin = V. entsteht aus 4-Nitroveratrol bei $\frac{1}{3}$ -stdg. Erhitzen mit konz. HCl und Sn auf dem Wasserbad; farblose Nadeln (aus Ä., W. oder Lg.), F. 72—73°, sl. in den meisten organischen Mitteln, zll. in sd. W., wl. in Lg. $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_2\text{N} \cdot \text{HCl}$, farblose Nadeln (aus CH_3OH), zers. sich allmählich oberhalb 150° ; die wss. Lsg. wird mit FeCl_3 blau, dann allmählich grün u. schließlich braun. Die verd., wss. Lsg. des Sulfats wird mit etwas Dichromatlsg. grün, später gelb. — 5(?) -Chlor-4-jodveratrol, $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{ClJ}$, entsteht durch Verkothen des Diazoniumjodids von V.; farblose Nadelchen (aus verd. CH_3OH), F. 69—70°, die violette Lsg. in konz. H_2SO_4 wird bei gewöhnlicher Temp. allmählich, beim Erwärmen schnell grün, beim Kp. der H_2SO_4 unter Entw. von SO_2 rotbraun. — 6,6(?) -Dichlor-3,4,3',4'-tetramethoxy-1,1'-diphenyl, $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{Cl}_2$ = VI., aus 5-Chlor-4-jodveratrol mit Kupferpulver im Kohlensäurestrom bei 280° (10 Min., nach $\frac{1}{2}$ -stdg. Anheizen bis 270°); farblose Nadelchen (aus CH_3OH), F. 160—161°, sl. in Lg., Bzl., Eg., Aceton und Ä., etwas schwerer in CH_3OH . Wird von konz. H_2SO_4 in der Kälte schwer

angegriffen; bei gelindem Erwärmen entsteht eine schwach grüne, bei höherer Temp. eine intensiv dunkelgrüne Lsg. — Zur Darstellung von 4-Jodveratrol, $C_6H_3(OCH_3)_3^{1,3}J^4$, schüttelt man Veratrol in alkoh. Lsg. 4 Stdn. mit Jod und HgO ; Reinausbeute 60% des Ausgangsmateriales. Farblose Nadeln (aus verd. CH_3OH), Kp_{12} 150—170°. — 3,4,3',4'-Tetramethoxy-1,1'-diphenyl, $C_{18}H_{18}O_4 = IV.$, aus 4-Jodveratrol mit Kupferpulver in Kohlensäureatmosphäre bei 260° ($1/4$ Sde. nach $1/2$ -stdg. Anheizen); farblose Nadelchen (aus verd. CH_3OH), F. 130—132°, ll. in k., konz. H_2SO_4 mit goldgelber Farbe, die bei gewöhnlicher Temp. allmählich, beim Erwärmen schnell in Smaragdgrün übergeht. (Monatshefte f. Chemie 34. 631—48. 24/9. [9/1.*] Graz. Chem. Inst. d. Univ.) HÖHN.

Em. Bourquelot und Em. Verdon, *Die Umkehrbarkeit der Enzymwirkungen: Emulsin und β -Methylglucosid*. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 7. 377—83. 16/4. — C. 1913. I. 1690.) DÜSTERBEHN.

E. Sieburg, *Über Helleborein*. (Vgl. R. KOBERT, C. 1904. II. 450). Die Unterss. wurden mit MERCK'schem Helleborein ausgeführt. — Schwach gelbliches, kolloidales Pulver, bläht sich oberhalb 120° auf und bräunt sich langsam bei steigender Temp., ll. in W. mit gelblicher Farbe und neutraler Rk., ebenso in Natronlauge, A., Methylalkohol, Eg. und Pyridin, swl. in Isobutylalkohol u. Amylalkohol, unl. in Ä., Pae., Aceton, Chlf., Bzl. $[\alpha]_D^{22} = -2,8^\circ$ (in wss. Lsg.). Wird aus seiner wss. Lsg. durch Ammoniumsulfat, Phosphormolybdän- und Phosphorwolframsäure gefällt, durch Gerbsäure nur in konz. Lsg., nicht aber durch Bleiacetat und Bleiessig. Bildet kein unl. Cholesterid. Besitzt nur geringes Reduktionsvermögen. Sd. Goldchloridlsg. wird durch Helleborein indigoblau gefärbt und dann zu Goldoxydul reduziert. NESSLER'S Reagens erzeugt zuerst eine gelbe, bald darauf eine orangerote Färbung und sodann einen grauen Nd. Neutrale $KMnO_4$ -Lsg. wird in der Kälte entfärbt, fuchsinschweflige S. in der Hitze gerötet. Mit konz. H_2SO_4 gibt das Helleborein eine rotbraune Färbung. Zus.: $(C_{21}H_{24}O_{10})_3$, welche sich in die allgemeine KOBERT'sche Saponin-näherungsformel $C_nH_{2n-3}O_{10}$ einreihet. Das Helleborein ist ein Saponin, welches eine leicht abspaltbare Acetylgruppe enthält.

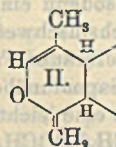
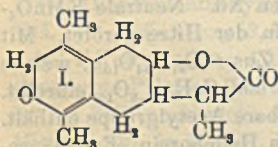
Acetylhelleborein, $(C_{19}H_{20}O_8[OCOCH_3][COCH_3])_3$, aus Helleborein, Essigsäureanhydrid und Na-Acetat am Rückflußkühler, gelbe, wasserfreie Schüppchen, F. 129 bis 130°, Mol.-Gew. in Eg.-Lsg. 1969, ll. in A., Ä., Aceton, Chlf., Eg., liefert bei der alkal. Verseifung ein *deacetyliertes Helleborein*. — Benzoylhelleborein, $(C_{19}H_{20}O_8[OCOCH_3][COC_6H_5])_3$, aus Helleborein und Benzoylchlorid nach SCHOTTENBAU-MANN, weißes Pulver, F. 142°, Mol.-Gew. 2399, ll. in Chlf. und Bzl., zwl. in Ä., unl. in W. — Durch Alkalien, ebenso durch Bromwasser bei Eiskühlung wird aus dem Helleborein ein Mol. Essigsäure abgespalten. — Bei der Hydrolyse des Helleboreins durch verd. SS. werden Essigsäure, Glucose und Arabinose, sowie zwei sich chemisch sehr ähnlich verhaltende Sapogenine (ein saures und ein neutrales Helleboretin) unter gleichzeitiger intensiver Violettfärbung der Fl. abgespalten. — Durch Takadiastase und Ricinuslipase erfolgt die gleiche Spaltung wie durch verd. SS.

Das bei der Hydrolyse des Helleboreins durch verdd. SS. oder Enzyme entstehende rohe Helleboretin konnte durch Essigester in ein in diesem l. saures und ein in diesem unl. neutrales Helleboretin getrennt werden. Das *saure Helleboretin* bildet ein gelbes, klebriges Pulver, l. in A., Ä., Eg., Chlf., schwerer in Bzl. und CS_2 , färbt sich mit konz. H_2SO_4 rotbraun, nur unvollständig l. in Alkalilauge. Beständig gegen Brom. Wird durch HNO_3 im Gegensatz zum Helleborein intensiv rotviolett gefärbt. Bläht sich beim Erhitzen oberhalb 110° auf, um dann allmählich zu schm. Zus.: $C_{90,58}H_{98,69}O_{6,77}$ (?), Mol.-Gew. 392. Lieferte bei der Kalischmelze eine geringe Menge einer die Rkk. der Protocatechusäure gebenden Sub-

stanz, bei der Zinkstaubdest. ein hellgelbes Öl von der Zus. $(C_{10}H_{16}O)_n$ (?). — Das in Essigester unl. *neutrale Helleboretin* bildet ein gründlichschwarzes Pulver, l. in A. und Eg., zers. sich oberhalb 200°. Zus.: $C_{15,03}H_{26,57}O_{7,94}$ (?), Mol.-Gew. 254. Liefert bei der Kalischmelze eine geringe Menge Oxalsäure, bei der Zinkstaubdest. einen gelblichbraunen, schwach fluorescierenden, zwischen 220 und 270° sd. KW-stoff $(C_8H_8)_n$. Den beiden Helleboretinen dürfte wahrscheinlich ein Terpenradikal zugrunde liegen. — Wegen der eigentümlichen Farbenerscheinungen, die einige der Bruchstücke mit SS. geben, läßt sich das Helleboretin auch als ein *chromogenes Saponin* bezeichnen.

Das deacetylierte Helleboretin, wie es durch Verseifen des Acetyl- und Benzoyl-derivates und durch Einw. von Bromwasser erhalten wird, ist ungiftig. Weitere Verss. mit deacetyliertem Helleboretin ergaben ferner, daß bei paraenteraler Einführung das Helleboretin sicher zum größten Teil unverändert im Harn erscheint, daß nach Beibringung per os dagegen der größte Teil zum mindesten im Verdauungstraktus gespalten wird, die Spaltungsprodd. aber nicht resorbiert werden, sondern sich mit dem Kot entleeren. Von einem Ersatz der Digitalis durch Helleboretin kann keine Rede sein. — Das Helleboretin bildet die Brücke von den Saponinen zu den Körpern der Digitalisgruppe. (Arch. der Pharm. 251. 154—83. 22/2. u. 12/4. Rostock. Inst. f. Pharmakol. u. physiol. Chem. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Heinrich Wienhaus und Wolfgang Felix von Oettingen, *Die Hydrierung des Santonins*. Die Vff. haben *Santonin* katalytisch reduziert. Hierbei werden 4 Atome Wasserstoff aufgenommen. Da nach dieser Methode sauerstoffhaltige Gruppen, Diagonalbindungen und Brückbindungen nicht verändert werden, muß das Santonin zwei Äthylenbindungen enthalten. Danach können von allen vorgeschlagenen Santonin-formeln nur die von CANNIZZARO u. GUCCI (I) und die von FRANCESCONI



und CUSMANO (II) in Betracht kommen. Von diesen beiden Formeln bevorzugen die Vff. die erstere; weil die semicyclische Bindung der Formel II. mit der weitgehenden Beständigkeit des Santonins gegen

umlagernde Agenzien nicht im Einklang steht. Unterbricht man die Hydrierung nach Aufnahme der halben Wasserstoffmenge, so erweist sich das Santonin als zur Hälfte ganz reduziert und zur Hälfte unangegriffen. Dies spricht für die Konjugation der beiden Doppelbindungen und somit für die Formel I. Das Tetrahydrosantonin wird als *Santonan* bezeichnet. Bei der Hydrierung entstanden zwei isomere (α u. β) Santonane, die offenbar cis-trans stereoisomer sind. Beide Santonane sind schwach rechtsdrehend, während das Santonin starke Linksdrehung zeigt. Die beiden Santonane liefern mit Alkali entsprechende *Santonansäuren*, von denen die α -S. leicht, die β -S. schwer lactonisierbar ist. Eine Erklärung für diese Verschiedenheit war nicht zu finden. Ein Übergang von der α - zur β -Reihe oder umgekehrt wurde nicht beobachtet. — *Desmotroposantonin* nimmt bei der katalytischen Reduktion ebenfalls nur 4 Atome Wasserstoff auf. — *Santonensäure* nimmt bei der katalytischen Reduktion weder als freie S., noch als Na-Salz, noch als Ester Wasserstoff auf. Sie enthält also sicher keine Äthylenbindung, entspricht also auch nicht der Enolformel. Dagegen nimmt das aus der Santonsäure oder aus der stereoisomeren Metasantonensäure entstehende Lacton *Metasantonin* zwei Atome Wasserstoff auf, leitet sich also von der Enolform der Santon- und Metasantonensäure ab.

Experimenteller Teil. *Santonin*. 1 g löst sich bei 17,5° in 88 ccm absol. A., in 100 ccm 80%ig. A. oder in 36 ccm Methylalkohol $[\alpha]_D^{15} = -171,70^\circ$ ($\rho = 2,065$ in Methylalkohol). Liefert mit Wasserstoff bei Ggw. von kolloidalem

Palladium ein Gemisch von α - und β -Santonan, die sich am besten durch partielle Verseifung trennen lassen. — α -Santonan (Tetrahydrosantonin), $C_{15}H_{23}O_3$. Farblose, rechteckige Blättchen, F. 158°. Färbt sich am Licht nicht gelb; ll. in Bzl. u. A., zwl. in Ä., swl. in W. $[\alpha]_D^{15} = +17,24^\circ$ ($p = 2,52$ in Methylalkohol). — α -Santonanoxim, $C_{15}H_{23}O_3N$. Rechteckige Täfelchen, F. 235–237°, zwl. in A. Wird durch H_2SO_4 wieder in Keton und NH_2OH gespalten. Liefert bei der N-Best. bedeutend zu hohe Werte. $[\alpha]_D^{18} = -59,52^\circ$ ($p = 2,66$ in Chlf.) $[\alpha]_D$ wächst mit der Konzentration. — α -Santonansemicarbazon. Sechseckige Körnchen oder fast rechteckige Tafeln. F. 256–258° unter Zers., bei langsamer Erhitzung niedriger. — β -Santonan, $C_{15}H_{23}O_3$. Dicke, klare Tafeln, F. 105°; leichter l. als die α -Verb. $[\alpha]_D^{15} = +41,08^\circ$ ($p = 1,77$ in Methylalkohol). — β -Santonanoxim, $C_{15}H_{23}O_3N$. Kryställchen vom F. 182°. $[\alpha]_D^{20} = -18,01$ ($p = 1,82$ in Chlf.). — β -Santonansemicarbazon. Anscheinend rechtwinklige Blättchen, F. 248–250° unter Zers. — Santoninsäure liefert mit Wasserstoff bei Ggw. von kolloidalem Palladium ein Gemisch von α - u. β -Santonansäure. — α -Santonansäure, $C_{15}H_{24}O_4 + H_2O$. Rhomboeder aus Ä. Sintert bei 85°, F. 115°. F. wasserfrei 135–145°. Geht leicht in ihr Lacton über. — Na-Salz. Farblose Nadelchen oder Blättchen, ll. in W. $[\alpha]_D^{18} = +20,00^\circ$ ($p = 3,03$ in Methylalkohol). — β -Santonansäure, $C_{15}H_{24}O_4$. Farblose Tafeln aus Methylalkohol. F. je nach der Schnelligkeit des Erhitzens 192–200° unter Zers. Geht nicht so leicht in ihr Lacton über, wie die α -Säure. $[\alpha]_D^{18} = +2,18^\circ$ ($p = 4,72$ in Methylalkohol). — β -Santonansäureoxim, $C_{15}H_{25}O_4N$. Zu runden Gebilden gruppierte Nadelchen. F. 218–220°. α - und β -Santonansäure entstehen auch aus α - bzw. β -Santonan durch Erwärmen mit Natronlauge. Schließlich wurde die Geschwindigkeit der Lactonbildung an der Santonin- u. den beiden Santonansäuren gemessen (s. die Kurven im Original.) Die gegenseitige Überführung der α - und β -Verb. ineinander gelang nicht. (LIEBIGS Ann. 397. 219 bis 246. 15/4. [8/2.] Göttingen. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

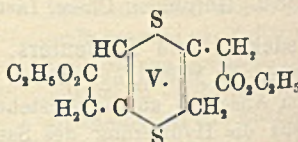
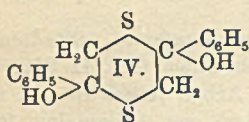
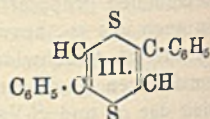
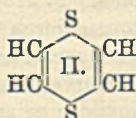
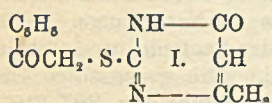
E. Wedekind und E. Beniers, *Über Tetrahydrosantonin*. (Studien in der Santoninreihe. II. Mitteilung. Forts. von Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 359; C. 1908. I. 850.) Im Anschluß an die vorstehend referierte Arbeit teilen die Vff. mit, daß sie ebenfalls die Hydrierung des Santonins bei Ggw. von kolloidalem Palladium studiert haben, in erster Linie, um zu einem Dihydrosantonin zu gelangen und dieses durch Oxydation abzubauen. Sie fanden aber ebenfalls, daß immer 4 Atome Wasserstoff aufgenommen werden, und erhielten gleichfalls α -Santonan (s. vorsteh. Ref.), während sie β -Santonan nicht erhalten konnten. Vielleicht war bei den hier gewählten Arbeitsbedingungen ein anderes Isomeres entstanden, das sich aber nicht isolieren ließ.

α -Tetrahydrosantonin (α -Santonan). F. 158°. $[\alpha]_D = +25,43^\circ$ (0,1366 g in absol. A. zu 10 cem gel.) oder $+28,04^\circ$ (0,1070 g in Chlf. zu 10 cem gel.) — Oxim, $C_{15}H_{23}O_3N$. Farblose Krystalle, F. 219–220°. $[\alpha]_D = -17,92^\circ$ (0,1507 g in Chlf. zu 10 cem gel.). — α -Tetrahydrosantoninphenylhydrazon, $C_{21}H_{28}O_2N_2$. Krystalle aus A. Sintert bei 190°, F. 205° unter Zers. — α -Dinitrotetrahydrosantonin, $C_{15}H_{20}O_7N_2$. Aus α -Tetrahydrosantonin mit konz. HNO_3 . Farblose Tafeln aus Methylalkohol. Sintert bei 175°. Zers. sich bei 187°. $[\alpha]_D = +105,05^\circ$ (0,0971 g in absol. A. zu 10 cem gel.) $+90,22^\circ$ (0,1053 g in Chlf. zu 10 cem gel.) — α -Monobromtetrahydrosantonin, $C_{15}H_{21}O_3Br$. Aus α -Tetrahydrosantonin und Brom in Chlf. Farblose, prismatische Nadeln aus Methylalkohol. Zers. sich bei 147°. Sehr schwach rechtsdrehend. $[\alpha]_D = +9,09^\circ$ (0,1650 g in Chlf. zu 10 cem gel.). (LIEBIGS Ann. 397. 246–54. 15/4. [1/3.] Straßburg. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

M. Gomberg und R. L. Jickling, *Thiophenanalogue des Triphenyläthyls*. (Vorläufige Mitteilung.) Thiényldiphenylcarbinol geht mit HCl über in das Thiényl-
XVII. 1.

diphenylchlorid vom F. 81°. Dieses Chlorid, welches farblos erhalten wird, verwandelt sich beim Stehen in eine mehr oder weniger gefärbte Substanz. Eine Benzollsg. des Chlorids nimmt sofort eine tiefrote Färbung an, wenn sie mit molekularem Silber oder mit anderen Metallen behandelt wird. Der so gebildete KW-stoff hat ungesättigten Charakter, denn er absorbiert Sauerstoff, z. B. beim Schütteln mit Nitrobenzol und molekularem Silber in Ggw. von Luft. Schüttelt man das Chlorid in Benzol mit Silber bei Abwesenheit von Luft und setzt den so gebildeten KW-stoff nun der Luft aus, so ist die Menge des absorbierten Sauerstoffs geringer als bei Triphenylmethyl; in dieser Hinsicht gleicht die Thienylverb. dem Diphenylenphenylmethyl. Die Menge des absorbierten Sauerstoffs spricht für die B. eines Peroxyds, $C_6H_5S(C_6H_5) \cdot C \cdot O \cdot O \cdot C(C_6H_5)_2C_4H_9S$. — *Dithienylphenylcarbinol* (F. 90°) läßt sich, wie Thienyldiphenylcarbinol mittels der GRIGNARD'schen Synthese, aus Benzoesäureester und Thienyljodid, herstellen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 446—47. April. [24/2.] Ann Arbor. Michigan.) BLOCH.

Treat B. Johnson, Robert C. Moran und Edward F. Kohmann, *1,4-Dithiene I.* Ein Beitrag zur Kenntnis der Schwefelverb., welche die Thioglykolgruppe $\cdot S \cdot CH_2 \cdot CO \cdot$ enthalten. Das bei der Hydrolyse von *2-Benzoylmethylmercapto-4-methyl-6-oxypyrimidin* (I.) neben 4-Methyluracil entstehende Prod. (vgl. Amer. Chem. Journ. 48. 307; C. 1912. II. 1977) ist ein Repräsentant einer Klasse ringförmiger Schwefelverb., welcher die Vff. den Namen *Dithiene* (II.) erteilen.



Wie bei Chinonen lassen sich auch hier *p*- und *o*-Dithiene oder 1,4- und 1,2-Dithiene unterscheiden. Der Mechanismus der B. des 2,5-Diphenyl-*p*-dithiens (III.) aus dem Mercaptopyrimidin I. ist wohl der folgende: Die Hydrolyse des Pyrimidins I. führt normalerweise zu 4-Methyluracil u. dem Mercaptoacetophenon, $C_6H_5COCH_2 \cdot SH$; letzteres ist in Ggw. von HCl unbeständig und geht eine dimolekulare Kondensation ein zu einem ringförmigen Acetal IV.; dieses verliert 2 Mol. W. u. geht so über in die Endverb., das Dithien III. Alle geprüften 2-Benzoylmethylmercaptopyrimidine ergeben bei der Hydrolyse das gleiche Dithien, und ebenso liefert die *p*-Tolylverb. ein 2,5-Ditolyl-1,4-dithien. Die B. von *p*-Dithienen durch Kondensation mit SS. scheint eine allgemeine Rk. der Mercaptoketone zu sein. Auch die Verb. $C_{12}H_{16}O_4S_2$, welche STEUDE (LIEBIG'S Ann. 261. 45) durch Erhitzen von *Acetylthioacetessigester* mit HCl oder H_2SO_4 erhalten hat, ist zweifellos ein *p*-Dithien von der Formel V. — Die Dithiene zeigen Halochromie. Sowohl die 2,5-Diphenyl- als auch die 2,5-Ditolylverb. sind gelb, lösen sich aber in k. konz. H_2SO_4 mit schön rotvioletter Farbe. Auch durch Einw. von starker HNO_3 und von Br werden gefärbte Verb. erhalten, ähnlich wie es bei den strukturverwandten Thianthrenen der Fall ist.

Experimenteller Teil. 2,5-Diphenyl-1,4-dithien, $C_{16}H_{14}S_2$ (III.); kanariengelbe Prismen (aus A.); F. 118—119°; sl. in Bzl.; unl. in W., HCl und NaOH; liefert mit konz. H_2SO_4 eine purpurfarbene Lsg., welche beim Verdünnen entfärbt

wird; wird durch Digestion mit alkoh. AgNO_3 , HgO oder Bleiacetat nicht entschweifelt. — *2-p-Tolylmethylmercapto-4-methyl-6-oxypyrimidin*, $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$ (vgl. I.); aus dem Na-Salz des 2-Thio-4-methyl-6-oxypyrimidins in absol. A. u. p-Chloracetyltoluol; prismatische Krystalle; schm. bei $194-195^\circ$ zu einem braunen Öl; geht mit HCl über in *2,5-Ditolyl-1,4-dithien*, $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{S}_2$ (vgl. III.); gelbe Platten (aus A.); gelbe Nadeln (aus Eg.); F. $137-138^\circ$; l. in Bzl., unl. in W., HCl und NaOH ; gibt die LAUBENHEIMERSche Rk.; gibt mit konz. H_2SO_4 eine tiefrote Lsg., welche beim Verdünnen verschwindet; geht mit HNO_3 in eine aus Bzl. in gelben Nadeln krystallisierende Nitroverb. über.

Nachtrag. Nachträglich fanden die Vf., daß die Muttersubstanz der Dithiene, das *1,4-Dithien* (II.), bereits 1889 von LOUIS E. LEVI (Chem. News 62. 216; C. 90. II. 949) aus Thiodiglykolsäure, $\text{S}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2$, und P_2S_5 synthetisiert und *Biophen* genannt worden war. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 447-52. April. [29/1.] Sheffield Lab. YALE Univ. New Haven. Conn.)
BLOCH.

Ernst Schmidt, *Über einige Pyridinabkömmlinge*. Da bei der Einw. von Methylenjodid auf Trimethylamin je nach der angewendeten Temp. und der Dauer des Erhitzens eine wesentliche Verschiedenheit in dem Reaktionsverlauf zu beobachten ist, hat Vf. die Verss. von PRESCOTT und BAER (Journ. Americ. Chem. Soc. 18. 983; C. 97. I. 241), die nur in alkoh. Lsg. bei Wasserbadtemp. zur Ausführung gelangt waren, bei gewöhnlicher Temp. mit u. ohne Zusatz von A. wiederholt. Es stellte sich hierbei heraus, daß auch unter den letzteren Versuchsbedingungen Jodmethylpyridyljodid in nachweisbaren Mengen nicht gebildet wird, sondern nur Dipyridinmethylenjodid entsteht. — Analoge Verss. mit Äthylenbromid u. Pyridin lehrten, daß hier der Reaktionsverlauf ein wesentlich anderer, als beim Methylenjodid ist, indem hier entgegen den Angaben von PRESCOTT und BAER und von DAVIDSON gleichzeitig eine B. von Pyridylbromäthylbromid, $\text{C}_5\text{H}_5\text{NBr}\cdot\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}$, und Dipyridyläthylenbromid, $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NBr})_2\cdot\text{C}_2\text{H}_4$ stattfindet.

A. Einwirkung von Methylenjodid auf Pyridin. Das bei der Einw. von Methylenjodid auf Pyridin unter den verschiedensten Versuchsbedingungen als einziges Reaktionsprod. entstehende *Methylendipyridyljodid*, $\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{NJ})_2 + \text{H}_2\text{O}$, ließ sich durch Umkrystallisieren aus W. unter Zusatz von Tierkohle in großen, farblosen, durchsichtigen Tafeln, F. $222-223^\circ$, unter Zers. gewinnen. — *Methylendipyridylchlorid*, $\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{NCl})_2 + \text{H}_2\text{O}$, farblose Tafeln aus W., schm. bei 260° noch nicht. $\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{NCl})_2\cdot\text{PtCl}_4$, Blättchen aus h. HCl , swl. in W., schmilzt bei 260° noch nicht. $\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{NCl})_2\cdot 2\text{AuCl}_3$, gelbe Nadeln aus verd. A., wl. in W., schm. bei 260° noch nicht. $\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{NCl})_2\cdot 4\text{HgCl}_2$, Nadeln aus sd., etwas HCl u. HgCl_2 enthaltendem W., F. 230° , wl. in W. $\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{NCl})_2\cdot\text{HgCl}_2$, Tafeln, F. 124 bis 126° , ll. in W., scheiden sich beim freiwilligen Verdunsten der Mutterlauge des vorhergehenden Doppelsalzes ab. Pikrat, gelbe, in W. wl. Nadeln, F. 230° .

B. Über das Verhalten des Pyridylformocholinmethyläthers gegen HCl und HJ . Bearbeitet von L. Krauss. Das nach den Angaben von LITERSCHNEID dargestellte Chlorid des Pyridylformocholinmethyläthers lieferte bei der Behandlung mit HJ , bzw. HCl nicht das erwartete Jodid, bzw. Chlorid des Pyridylformocholins, sondern unter Abspaltung der ganzen $\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_2$ -Gruppe Pyridin. Das Gleiche war der Fall, als an Stelle des Chlorids das Platinsalz des Pyridylformocholinmethyläthers verwendet wurde.

C. Einwirkung von Äthylenbromid auf Pyridin. Molekulare Mengen von Pyridin und Äthylenbromid reagieren bei gewöhnlicher Temp. im Laufe von 2-3 Wochen miteinander unter B. von *Äthylendipyridylbromid*, $\text{C}_5\text{H}_4(\text{C}_5\text{H}_5\text{NBr})_2$, farblose, luftbeständige Blättchen aus sd. A., schm. bei 260° noch nicht, u. *Bromäthylpyridylbromid*, $\text{C}_4\text{H}_4\text{Br}\cdot\text{C}_5\text{H}_5\text{NBr}$, weiße, stark hygroskopische Krystallmasse,

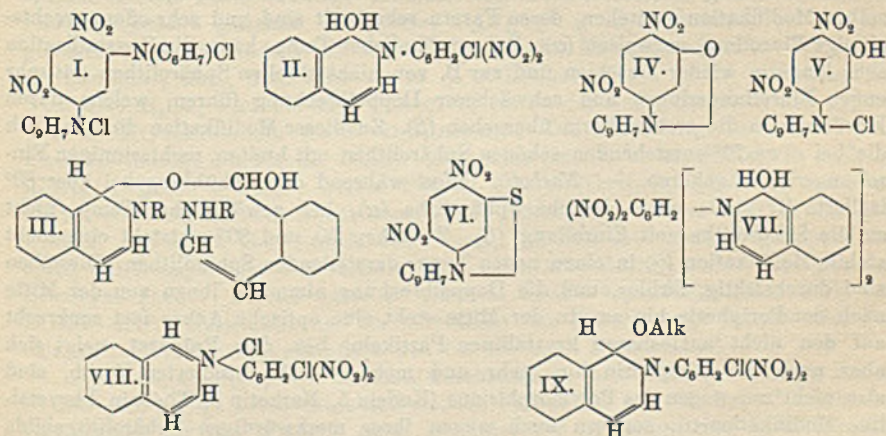
sintert bei 100°, schm. bei 103°, sl. in absol. A. $C_2H_4(C_5H_5NCl)_2 + PtCl_4$, Blättchen aus h. HCl, schm. bei 260° noch nicht, fast unl. in sd. W. Bei längerem Erwärmen, bezw. beim Eindampfen mit AgCl tauscht das Bromäthylpyridylbromid das gesamte Brom gegen Chlor aus. Pt-Salz der bromfreien Verb., rotgelbe Blättchen oder Täfelchen, F. 195° unter Aufschäumen. Au-Salz der bromfreien Verb., gelbe Nadeln aus h. W., F. 142—143°, ll. in sd., swl. in k. W. Die von den beiden letzteren Salzen ermittelten analytischen Daten weisen auf Doppelsalze von Pyridin- u. Chloräthylpyridylchlorid von der Zusammensetzung $(C_5H_5N \cdot HCl)_2PtCl_4 + (C_2H_4Cl \cdot C_5H_5NCl)_2PtCl_4$, bezw. $C_5H_5N \cdot HCl \cdot AuCl_3 + C_2H_4Cl \cdot C_5H_5NCl \cdot AuCl_3$ hin. Ein anscheinend aus 2 Mol. Pyridin- u. 1 Mol. Chloräthylpyridylchlorid gebildetes Pt-Salz bildete gelbbraune, warzenförmige Krystalle vom F. 180—181°, während das korrespondierende Aurat in Form von in W. zl. Nadeln oder Blättchen vom F. 155° erhalten wurde. — Auch bei 8-stdg. Erhitzen von 20 g Pyridin mit 50 g Äthylbromid am Rückflußkühler entstand neben Äthylendipyridylbromid Bromäthylpyridylbromid. — *Äthylendipyridylchlorid*, $C_2H_4(C_5H_5NCl)_2$, blättrig-krystallinische M. aus W., Blättchen oder kompakte, durchsichtige Tafeln aus absol. A., die beide Krystallalkohol enthalten, schm. bis 260° noch nicht, sl. in W., zll. in absol. A. $C_2H_4(C_5H_5NCl)_2 \cdot 2AuCl_3$, Blättchen aus sd. verd. A., swl. in W., ll. in A., schm. bis 260° noch nicht. Pikrat, gelbe, in W. swl. Blättchen, F. 246°. — *Bromäthylpyridylbromid* (s. o.), $(C_2H_4Br \cdot C_5H_5NCl)_2PtCl_4$, rotgelbe, in W. swl. Nadeln, F. 220° unter Aufschäumen. $C_2H_4Br \cdot C_5H_5NCl \cdot AuCl_3$, rötlichgelbe Nadeln oder Tafeln, F. 135 bis 136°, swl. in k., ll. in sd. W. $C_2H_4Br \cdot C_5H_5NCl \cdot HgCl_2$, farblose Nadeln, F. 128°, swl. in k., ll. in h. W. Pikrat, spießeige, in W. zll. Krystalle, F. 128°. — *Chloräthylpyridylchlorid*, $C_2H_4Cl \cdot C_5H_5NCl$, sehr hygroskopische, sirupartige M. $(C_2H_4Cl \cdot C_5H_5NCl)_2PtCl_4$, gelbrote, in sd. W. swl. Nadeln, F. 218° unter Aufschäumen. $C_2H_4Cl \cdot C_5H_5NCl \cdot AuCl_3$, gelbe, in sd. W. ll. Nadeln oder Blättchen, F. 135—136°.

D. Über das Pyridincholin und Pyridinneurin. Bearbeitet von A. Seeburg. Zur Darst. des *Pyridincholins* wurde das obige Bromäthylpyridylbromid 8 Tage mit wss. $AgNO_3$ -Lsg. auf dem Wasserbade erhitzt und aus dem Reaktionsprod. das Silber durch HCl entfernt. $C_2H_4OH \cdot C_5H_5NCl \cdot AuCl_3$, Nadeln oder Blättchen, F. 117°, swl. in k., ll. in h. W. $(C_2H_4OH \cdot C_5H_5NCl)_2PtCl_4$, rotgelbe Tafeln, F. 179°, zl. in k. W. $C_2H_4OH \cdot C_5H_5NCl \cdot 6HgCl_2$, weißes Krystallpulver aus h., etwas $HgCl_2$ enthaltendem W., F. 188—190°. — Zur Darst. des *Pyridinneurins*, $C_2H_5 \cdot C_5H_5NOH$, wurde Bromäthylpyridylbromid in wss. Lsg. mit frisch gefälltem Silberoxyd behandelt. $C_2H_5 \cdot C_5H_5NCl \cdot AuCl_3$, gelbe Nadeln aus h. W., F. 178°. $(C_2H_5 \cdot C_5H_5NCl)_2PtCl_4$, gelbrote Täfelchen aus h. W., F. 193° unter Aufschäumen. (Arch. der Pharm. 251. 183—207. 12/4. Marburg. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.) DÜSTERBENS.

Th. Zincke und G. Weisspfenning, *Über die Einwirkung von Isochinolin auf Dinitrodichlorbenzol*. (Vgl. S. 1435.) Bei der Einw. von Isochinolin auf 1,3,4,6-Dinitrodichlorbenzol entsteht neben der normalen Verb., dem *Dinitrophenyläuisochinoliniumchlorid* (I.) ein roter Körper, der durchaus das Verhalten einer *Pseudobase* zeigt. Ersteres gleicht in seinem Verhalten teils dem entsprechenden Dipyridiniumsalz, teils dem Dinitrophenylisochinoliniumchlorid (I. c.). Die Pseudobase hat die Zus. $C_{15}H_{10}O_5N_3Cl$. Sie ist ein Monochlorderivat der schon beschriebenen (I. c.), aus Dinitrophenylisochinoliniumchlorid dargestellten Carbinolbase, hat also die Formel II. Sie gleicht der chlorfreien Base. Sie liefert auch beim Erhitzen mit W. eine dunkle isomere Verb., für die die Vff. die Formel III. $[R = C_6H_4Cl(NO_2)_2]$ annehmen.

Experimenteller Teil. *Dinitrophenyläuisochinoliniumchlorid* (I.). Aus 1,3,4,6-Dinitrodichlorbenzol u. Isochinolin in Ä. Wurde nur in Lsg. erhalten. — Pikrat. Gelber Nd. F. gegen 225°. — Chloroplatinat, $[C_6H_3(NO_2)_2(NC_6H_7)]_2PtCl_6$. Gelblich-

weißer Nd. F. gegen 250°. — Nitrat, $(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{NC}_6\text{H}_7 \cdot \text{NO}_2)_2, \text{H}_2\text{O}$. Weiße Nadeln aus Methylalkohol + HNO_3 . Zers. sich bei 140–150°; wl. in W. — *Betain*, $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{O}_5\text{N}_3$ (IV.). Aus Dinitrophenyldiisocholinoliniumchlorid mit Natriumnitrit oder aus der Pseudobase, $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{N}_4$ (s. unten), beim Kochen mit verd. Eg. oder aus 2,4,5-Dinitrochlorphenol und Isochinolin. Intensiv gelbe Nadeln aus Eg. + W. Unl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Verpufft beim Erhitzen unter Feuererscheinung; l. in alkoh. NaOH mit roter Farbe. — Chlorid, $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{O}_5\text{N}_3, \text{HCl}$ (V.). Farblose Nadeln. — Chloroplatinat, $(\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_5\text{N}_3)_2\text{PtCl}_6$. Rötlicher Nd. — Nitrat. Weiße Nadeln. — *Schwefelbetain*, $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_3\text{S}$ (VI.). Aus Dinitrophenyldiisocholinoliniumnitrat mit A. und Schwefelwasserstoff. Dunkelcarmoisinrotes, kryst. Pulver; wl. in den meisten Lösungsmitteln außer Aceton. Verpufft beim Erhitzen. Bildet ein unbeständiges Chlorid. — $(\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_3\text{S})_2\text{PtCl}_6$. Orangefarbiger, wl. Nd. — *Pseudobase*, $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{N}_4$ (VII.). Aus Dinitrophenyldiisocholinoliniumchlorid mit Ammoniak oder Soda. Braunrotes Pulver. Mit roter Farbe l. in Aceton und w. Chlf. Liefert mit HCl u. HNO_3 die Dinitrophenyldiisocholinoliniumsals zurück, mit verd. Eg. beim Kochen das Betain, $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{O}_5\text{N}_3$, mit Anilin u. HCl Phenylisocholinoliniumchlorid und Dinitrophenyldiamin. — *Methyläther* $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{N}_4$ (Methyläther der Pseudobase, $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{N}_4$) (analog VII.). Aus der Pseudobase beim Erwärmen mit A. Tiefrote Nadeln. Zers. sich bei 180–190°. Verpufft heftig. — *Äthyläther*, $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{O}_6\text{N}_4$. Rote Nadeln. F. 172°. Verpufft. — *Dihydrazid*, $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{N}_8$. $(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3(-\text{NH} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5)_2$. Aus der Pseudobase, $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{N}_4$ oder aus dem Nitrat und Phenylhydrazin. Fast schwarze Krystalle; wl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Liefert beim Kochen mit A. und HCl das schon bekannte Anilinoisocholinoliniumchlorid.



Dinitrochlorphenylisocholinoliniumchlorid (VIII.). Aus der roten Pseudobase, $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_5\text{N}_3\text{Cl}$ (s. unten), mit Salzsäure. Farblose Nadeln aus A. + Ä. — Chloroplatinat, $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{N}_3\text{PtCl}_6$. Gelblicher, krystallinischer Nd.; swl. in W. und A. — Nitrat, $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}(\text{NO}_2)_2\text{NC}_6\text{H}_7 \cdot \text{NO}_3$. Schwach gelbliche Krystalle aus W. + HNO_3 . — *Rote Pseudobase*, $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_5\text{N}_3\text{Cl}$ (II.). Aus 1,3,4,6-Dinitrodichlorbenzol u. Isochinolin in Ä. Orangefarbene Blättchen aus Aceton + W. Schwärzt sich über 100°. F. ca. 168°; swl. in A. und Methylalkohol, beim Kochen bilden sich die Äther. Liefert mit Mineralsäuren Dinitrochlorphenylisocholinoliniumsals, mit Anilin Phenylisocholinoliniumchlorid u. Dinitrochloranilin. — *Violette Form der Pseudobase*, $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_5\text{N}_3\text{Cl}$. Aus der roten Pseudobase beim Erhitzen mit W. Violettrote Blättchen aus Eg. oder Essigsäureanhydrid. F. 168° unter Schwarzfärbung und Zers.; swl. in A., wl.

in Aceton u. Eg. Löst sich in Mineralsäuren nur sehr langsam unter Rückbildung von Salzen. Liefert weder Äther noch ein Hydrazid. — *Methyläther*, $C_{16}H_{12}O_5N_3Cl$ (Methyläther der roten Pseudobase, $C_{16}H_{10}O_5N_3Cl$) (IX.). Aus der Pseudobase mit Methylalkohol beim Erhitzen. Tiefrote Nadeln. F. 164—165° unter Schwärzung und Zers.; wl. in Methylalkohol, ll. in Aceton. — *Äthyläther*, $C_{17}H_{14}O_5N_3Cl$ (IX.). Analog mit A. Rote Blättchen. F. 156—157° unter Schwärzung; wl. in A., ll. in Aceton. — *Hydrazid*, $C_{21}H_{16}O_4N_6Cl = (NO_2)_2C_6H_4Cl \cdot NH \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot NHC_6H_5$. Aus der roten Pseudobase, $C_{18}H_{10}O_6N_3Cl$, mit Phenylhydrazin. Schwarzhrote Nadeln aus Aceton + W. F. ca. 155° unter Zers.; wl. in A. (LIEBIGS Ann. 397. 255—73. 6/5. [8/2.] Marburg. Chem. Inst.) POSNER.

Paul Gaubert, *Über den Polymorphismus des Kodeins, Thebains und Narkotins, sowie über einen neuen Typus von Sphärolithen. Kodein*. Die bei über 60° entstehenden, rhombischen und hemiedrischen Krystalle der wasserfreien Substanz sind die einzigen bei allen Temp. stabilen (α). Bei gewöhnlicher Temp. entstehen sehr langsam Sphärolithen, welche sehr regelmäßige, rechts gewundene Einrollung aufweisen (β). Auch bei etwa 40° entstehen noch derartige Sphärolithen, die aber wesentlich enger gewunden sind (γ). Von ca. 45—60° entstehen zwei solche Sphärolithenarten, nämlich einmal sehr weit und rechts gewundene und dann viel enger, links gewundene (δ und ϵ). Alle diese Einrollung aufweisenden Formen sind bei gewöhnlicher Temp. und nebeneinander beständig. Bei ca. 100° beginnen sie, sich in die Form α umzuwandeln (siehe das Original). — *Thebain*, auf dem Objektträger geschmolzen und wieder abgekühlt, bildet stabile zweiachsige Krystalle mit starker Brechung. Wenn die Substanz bereits viscos ist, können Sphärolithen derselben Modifikation entstehen, deren Fasern sehr breit sind und sehr offene, rechts-sinnige Einrollung aufweisen (α). Bei gewöhnlicher Temp. kann die Krystallisation sehr langsam wieder einsetzen und zur B. von nicht stabilen Sphärolithen mit sehr engen Einrollungsringen und schwächerer Doppelbrechung führen, welche durch Erwärmen in die stabile Form übergehen (β). Zu dieser Modifikation dürften auch die bei etwa 70° entstehenden schönen Sphärolithen mit breiten, rechtssinnigen Einrollungsringen gehören. — *Narkotin* liefert während der Abkühlung bei über 80° isolierte Krystalle oder einfache Sphärolithe (α), bei gewöhnlicher Temp. nicht stabile Sphärolithe mit Einrollung (β). Zwischen 50 und 80° entsteht eine nicht stabile Modifikation (γ) in einen neuen Typus darstellenden Sphärolithen. Dieselben sind durchsichtig, farblos, und die Doppelbrechung nimmt in ihnen von der Mitte nach der Peripherie hin zu. In der Mitte steht eine optische Achse fast senkrecht auf den nicht auflösbaren krystallinen Partikeln, bez. dem Präparat, neigt sich aber nach der Peripherie hin mehr und mehr. — Die studierten Verbb. sind also nicht nur wegen des Polymorphismus (Kodein 5, Narkotin 3, Thebain 2 krystalline Modifikationen), sondern auch wegen ihrer merkwürdigen Sphärolithgebilde interessant. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 1161—63. [14/4*].) ERZOLD.

M. Feinberg, *Beiträge zur Kenntnis des Apomorphins. I. Über die angebliche Bildung von Apomorphin beim Erhitzen oder Aufbewahren von Morphinlösungen*. Vf. stellt auf Grund einer Reihe von Verss., deren Einzelheiten im Original nachzulesen sind, fest, daß eine Apomorphinbildung, wie sie beim Erhitzen von Morphin mit konz. HCl stattfindet, beim längeren Kochen von Morphin, bezw. von Morphinsalzlsgg. oder morphinhaltigen Präparaten, wie Pantopon, und auch beim Aufbewahren solcher Lsgg. mit oder ohne Zusatz von Nährfl. nicht eintritt. Die zuweilen beobachteten Ausscheidungen dürfen wohl auf kleine Mengen freier Morphinbase zurückgeführt werden. Die Angaben über die Verunreinigungen von

Morphin, bezw. Morphinlsgg. durch Apomorphin sind also aus der Literatur zu streichen.

Vf. untersuchte die Präparate verschiedener Firmen (A. MERCK, F. BOEHRINGER & Söhne, HOFMANN-LA ROCHE & Co.) und fand, daß sie den theoretischen Chlorgehalt hatten u. in ihrem optischen Verhalten fast Übereinstimmung zeigten. Sie sind also als chemisch einheitliche Individuen zu betrachten, u. ein Beweis für die Existenz verschiedener Apomorphine ist noch nicht zu erbringen.

Einen sehr empfindlichen Nachweis für Apomorphin, die es noch in einer Verdünnung von 0,000003 per 1 ccm wahrzunehmen gestattet u. auch durch die Ggw. von Morphin oder den anderen Opiumalkaloiden nicht verhindert wird, besteht darin, daß man die Probe als salzsaures Salz in viel W. löst, 3 Tropfen einer 1%ig. Ferricyankaliumlsg. hinzufügt und mit 1 ccm Bzl. gut durchschüttelt. Die Benzolschicht färbt sich amethystfarben, wird auf Zusatz einiger Tropfen verd. Sodalsg. und Umschütteln zunächst violettrot, nach längerem Stehen prachtvoll violett. (Ztschr. f. physiol. Ch. 84. 363—78. 29/4. [27/3.] Zürich. Agrikulturchem. Lab. d. techn. Hochschule.) FRANCK.

Oskar Keller und O. Völker, *Untersuchungen über die Gruppe der Helleboreen*. III. Mitteilung. *Basen aus Delphinium Ajacis*. (Vgl. O. KELLER, Arch. der Pharm. 248. 468; C. 1910. II. 1310.) Der alkoh. Extrakt der zerkleinerten Samen wurde durch Ä. entfettet, der äth. Fettlsg. die Alkaloide durch verd. H_2SO_4 entzogen, die Sulfatlg. mit dem entfetteten Extrakt vereinigt und letzteres nacheinander mit $NH_3 + \ddot{A}$., $NH_3 + Chlf.$, Kalilauge $+ \ddot{A}$., und Kalilauge $+ Chlf.$ ausgezogen. Nur die mit Ä. gewonnenen Alkaloidfraktionen konnten leicht in krystallinischer Form erhalten werden; das erstere Alkaloid wurde Ajacin, das letztere Ajaconin genannt. — *Ajacin*, $C_{15}H_{21}O_2N + H_2O$, farblose, an der Luft glanzlos werdende Nadeln aus 50—60%ig. A. oder Holzgeist, F. 142—143°, ll. in A., Holzgeist, Chlf., Bzl., schwerer in Ä. u. Essigester, wl. in W. mit alkal. Rk., wird über H_2SO_4 oder bei 100° wasserfrei, um an der Luft sehr rasch den größten Teil des Krystallwassers wieder aufzunehmen. Die alkoh. Lsg. fluoresciert blau. Charakteristische Farbenrkk. fehlen. Die Salze sind ll. u. krystallisieren schlecht. $(C_{15}H_{21}O_2N)_2HCl + 2H_2O$, weißes Pulver, F. 93°. $(C_{15}H_{21}O_2N)_2HAuCl_4$, hellgelbes Pulver ohne bestimmten Zersetzungspunkt. Bildet ein normales und ein basisches Pt-Salz. Fixiert in absol.-alkoh. Lsg. Brom. Enthält drei Methoxylgruppen, aber keine OH-Gruppe. Ist eine tertiäre Base. Entfärbt $KMnO_4$ sofort. Reagiert mit Bromcyan nach v. BRAUN unter B. einer in Nadeln krystallisierenden Verb. vom F. 132—133°. Entwickelt bei der Oxydation den Geruch nach Butter- oder Baldriansäure, bei der Zinkstaubdest. den Geruch nach Benzaldehyd.

Ajaconin, $C_{17}H_{25}O_2N$ (?), farblose, durchsichtige, luftbeständige Prismen aus A., F. 162—163°, zeigt keine charakteristischen Farbenrkk. und ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie das Ajacin. Auch die Salze des Ajaconins sind ll. u. krystallisieren schlecht. Methoxylgruppen sind nicht vorhanden, aber mindestens eine OH-Gruppe. Bildet ein Jodmethylat, $C_{17}H_{25}O_2N \cdot CH_3J \cdot HJ + H_2O$, Nadeln aus W., F. 121°. Reagiert mit salpetriger S., dürfte daher eine sekundäre Base sein. Liefert eine ölige Dibenzoylverb.; $C_{17}H_{25}O_2N(COC_6H_5)_2 + HAuCl_4$, gelbes Pulver. (Arch. der Pharm. 251. 207—16. 12/4. Marburg. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.) DÜSTEBB.

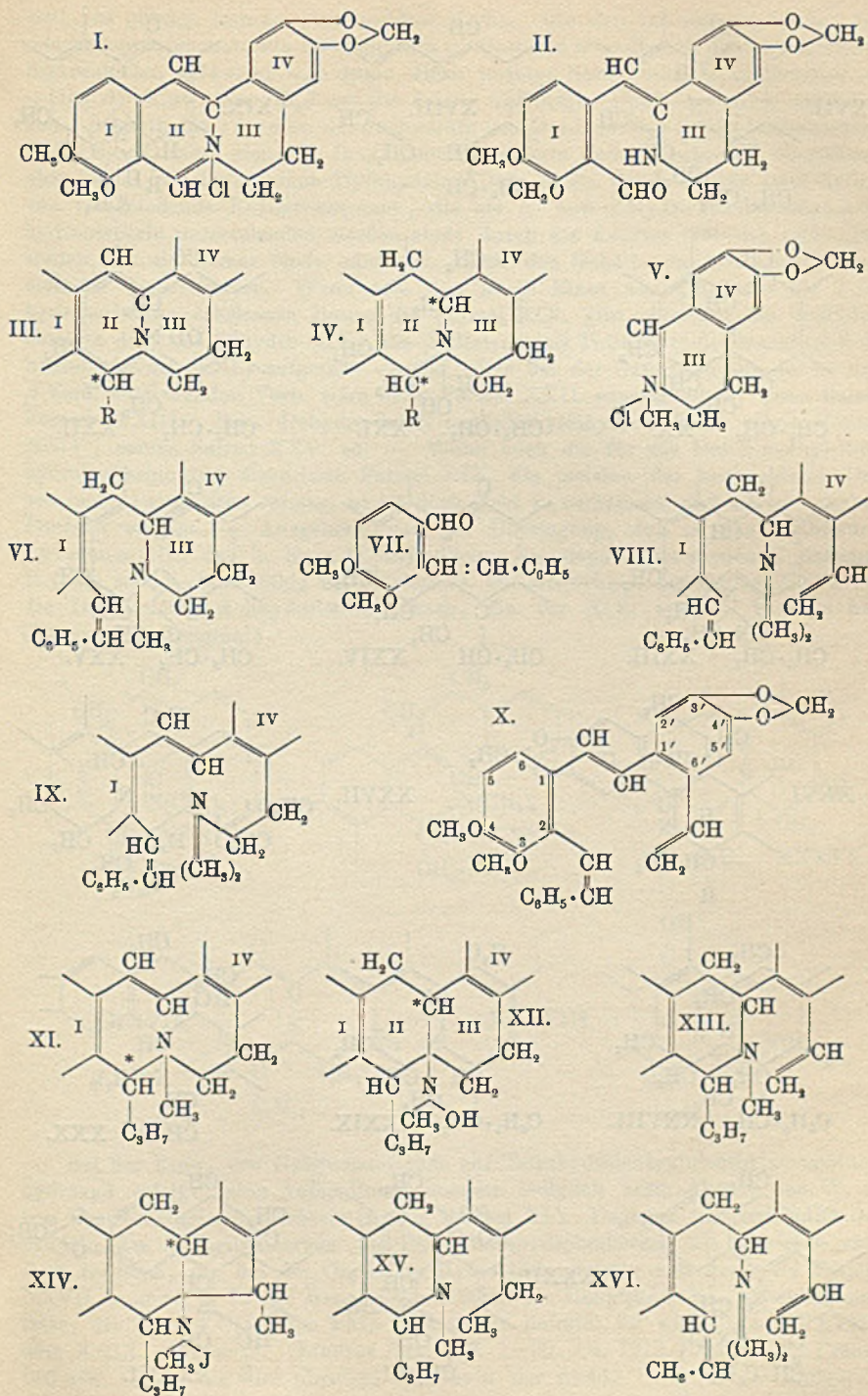
Martin Freund, *Untersuchungen über das Berberin*. I. Während das Hydrastin bei der Behandlung mit oxydierenden Agenzien in Opiansäure und Hydrastinin zerfällt, dessen Salze (V.) sich unter Abspaltung von einem Mol. W. bilden und als Isochinolinverb. aufzufassen sind, ist ein analoger Abbau des Berberinals (II.), der freien Base der Berberinsalze (I.) bisher nicht gelungen. Da es

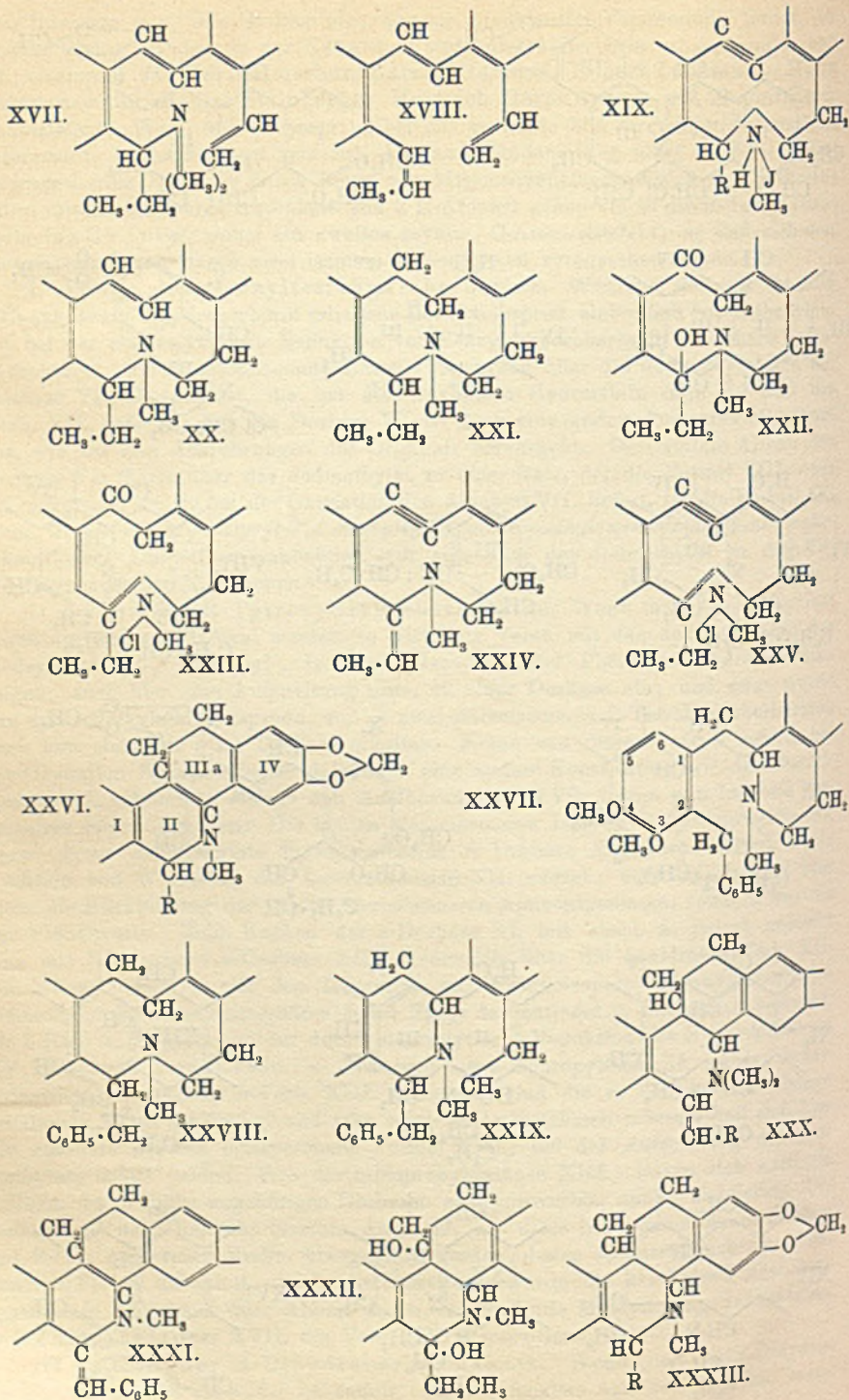
von Interesse war, das Hydrastinin, das als Arzneimittel Verwendung findet, in glatter Weise aus dem in der Natur weit verbreiteten Berberin zu gewinnen, hat Vf. zusammen mit Karl Fleischer, Harold Hammel, Robert Lachmann, Hans Comessmann, Daniel Steinberger, Heinrich Herminghaus und Eugen Zorn dahinzielende Verss. unternommen, dabei das erstrebte Ziel erreicht u. theoretisch interessante Beobachtungen gemacht. Der aufgefundene Weg führt über die R-Dihydroberberine (III.), die durch Einw. von Magnesiumhalogenalkylen auf Berberinsalze entstehen. Durch Aufnahme von 2 H-Atomen gehen sie in die R-Tetrahydroberberine (IV.) über, wobei ein zweites asymm. C-Atom entsteht, so daß sich von diesen reduzierten Basen zwei isomere Racemformen voraussehen lassen.

I. Abbau des Benzyltetrahydroberberins. Während das mit Sn und HCl aus Benzylidihydroberberin erhaltene Reduktionsprod. einheitlich ist, beobachtete Vf. bei der elektrolytischen Reduktion von Benzylidihydroberberin 2 isomere Tetrahydrobasen. Beide stereoisomere Basen IV. wurden über die Jodmethylate in die Desbase VI. übergeführt, die bei der Oxydation Hydrastinin (vgl. V.) und die Verb. VII. lieferte. Für die Desbase VI. ist auch eine andere Formulierung denkbar, wie aus den Ausführungen des Originals hervorgeht. Der weitere Abbau der Desbase VI. führte über das Jodmethylat zu einer Base, der die Formel VIII. oder IX. zukommt; da sie bei der Oxydation den Aldehyd VII. liefert, ist die Formel IX. eines *3,4-Dimethoxy-2-styryl-3',4'-methylendioxy-6'-dimethylaminoäthylstilbens* wahrscheinlicher. Diese Base schließlich läßt sich über das Jodmethylat zu dem Divinylstilbenderivat X. abbauen.

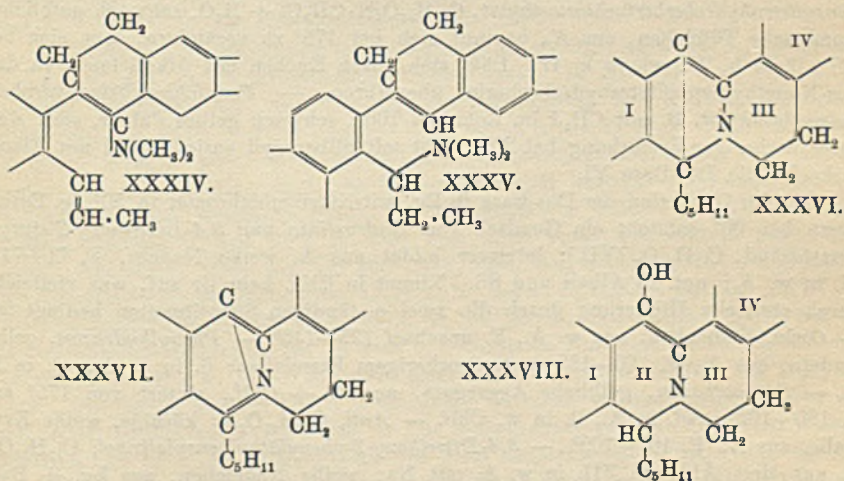
II. Abbau der R-Tetrahydroberberinbasen. Wenn man den Benzylrest durch ein anderes Radikal ersetzt, so tritt, wie Verss. mit den Jodmethylaten des Methyl-, Äthyl-, Isopropyl-, Isobutyl-, Isoamyl- und Phenyltetrahydroberberins zeigen, auch hier eine Aufspaltung unter B. einer Desbase ein; und zwar wurde aus den Jodalkyladditionsprodd. von je zwei stereoisomeren R-Tetrahydroberberinen auch hier stets nur eine Desbase erhalten. Keine von diesen jedoch lieferte bei der Oxydation Hydrastinin, so daß ihnen eine andere Konstitution wie der Benzyl-desbase VI. zukommt. — Nach den Ausführungen des Vfs. liegen nun hier die Verhältnisse folgendermaßen: Die beiden stereoisomeren Isopropyltetrahydroberberine, bzw. deren Jodmethylate liefern dieselbe α -Desbase XI.; diese liefert unter Addition von W. leicht die Ammoniumbase XII. zurück; allerdings erfolgt hier nicht die Rückbildung der beiden stereoisomeren Ammoniumbasen, sondern nur die der Pseudoverb. Beim Kochen der a-Desbase XI. mit absol. A. jedoch entsteht eine mit XI. isomere b-Desbase XIII., jedenfalls über die quaternäre Verb. XII. Die b-Base liefert ein mit dem Isopropyl- und Pseudoisopropyltetrahydroberberinjodmethylat isomeres quaternäres Jodid XIV., das entjodet u. mit Alkali verkocht, die b-Base XIII. gibt, aus der durch elektrolytische Reduktion die Hydro-b-desbase XV. gewonnen werden kann. — Während die a-Isopropylbase XI. sich so außerordentlich leicht in die b-Verb. XIII. umlagert, sind die in den anderen Reihen erhaltenen Basen beständig, und man wird daher annehmen müssen, daß sich hier die stabilere b-Form (entsprechend Formel XIII.) bei der Aufspaltung der Jodmethylate sofort bildet. Wie die b-Isopropyl-desbase XIII., lassen sich auch die anderen der b-Reihe zugehörigen Desbasen zu Hydroverb., analog der Formel XV. reduzieren; auch herrscht insofern Analogie, als diese b-Desbasen durch Kochen mit Eg. in quaternäre Verb. übergeführt werden, denen voraussichtlich eine XIV. analoge Formel zukommt. — In der Äthylreihe wurde die der Formel XIII. entsprechende b-Desbase dem Abbau durch erschöpfende Methylierung unterworfen, wobei über XVI. oder XVII. die Verb. XVIII. resultiert.

III. Abbau der R-Dihydroberberinbasen. Wenn man die R-Dihydroberberinbasen erst mit CH_3J behandelt, dann aufspaltet und zum Schlusse redu-





ziert, so gelangt man zu ganz anderen Verb., wie den im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen, die im Gegensatz zu diesen in allen Reihen übereinstimmende Eigenschaften aufweisen und denen daher analoge Konstitution zuzuschreiben ist. — Bei der Einw. von CH_3J auf die Alkyl- und Alkyldihydroberberine entstehen keine Jodmethylate, sondern die Jodhydrate von Des-N-methyl-R-dihydroberberinen. Diese Basen lassen sich alle in wohlcharakterisierte Reduktionsprodd. überführen, aber keines von ihnen ergab Hydrastinin. Jede dieser Basen lieferte zwei Reihen von verschiedenen Reduktionsprodd., die als α - und β -Hydro-des-N-methyl-R-dihydroberberin unterschieden worden sind; durch die Analyse läßt sich nicht feststellen, ob sie isomer sind, oder sich durch den Gehalt von 2 H-Atomen voneinander unterscheiden. Wenn man den durch Einw. von CH_3J auf die R-Dihydroberberine erhaltenen Basen die Formel XIX. gibt, könnten die α -Hydroderivate dann als Dihydro- (XX.), die β -Derivate als Tetrahydro-des-N-methyl-R-dihydroberberine (XXI.) aufgefaßt werden. Der bei der Oxydation aus der α - und β -Verb. entstehenden Verb. wäre dann Formel XXII. zuzuschreiben, ihren Salzen Formel XXIII. Dem Dehydro-des-N-methyläthylidihydroberberin käme Formel XXIV., seinen Salzen XXV. zu. — Wenn auch die für die Des-N-methyl-R-dihydroberberinbasen diskutierte Formel XIX. die meisten der beobachteten Umsetzungen zu erklären vermag, so ist doch nicht zu verkennen, daß sie in manchen Punkten versagt. — Ausgehend von der Überlegung, daß in den R-Dihydroberberinen (III.) das in Kern II. befindliche, am doppelgebundenen C haftende H-Atom sehr reaktionsfähig ist, erörtert Vf. die Möglichkeit der Formel XXVI. für die Des-N-methyl-R-dihydroberberinbasen, die vor XIX. manche Vorzüge hat. (Näheres vgl. Original.)



Bei der Einw. von Natriumamalgam auf Tetrahydroberberinmethylammoniumhydroxyd erfolgt keine Aufspaltung, sondern lediglich unter Abgabe von W. B. von Des-N-methylhydroberberin (analog Formel XI.). Dagegen ließ sich beim Behandeln des Methylhydroxyds des Phenyltetrahydroberberins mit Amalgam eine Base isolieren, die bei der Oxydation Hydrastinin lieferte und der wohl Formel XXVII. zukommt. In der Benzylreihe entsteht als Hauptprod. VI., nebenher eine Base, die bei der Oxydation kein Hydrastinin lieferte; ihr wird Formel XXVIII. oder XXIX. zukommen. (LIEBIGS Ann. 397. 1–30. 3/4. 1913. [26/2. 1912.] Frankfurt a/M. Chem. Inst. des physikal. Vereins u. der Akad.) BUSCH.

Martin Freund und Karl Fleischer, Über die Abkömmlinge des Benzylidihydroberberins. II. (Vgl. Habilitationsschrift FLEISCHER, Frankfurt a. M. 1912.) *Benzyltetrahydroberberin*, $C_{27}H_{27}O_4N$ (analog Formel IV.)¹⁾, B. aus Benzylidihydroberberin in 96%ig. A. und rauchender HCl (D. 1,19) mit Stanniol und Zers. des Zinndoppelsalzes mit Schwefelammonium auf dem Wasserbade; hellgelbe, rhombische Täfelchen, aus Chlf. + absol. A., F. 163—165°; ll. in Chlf., swl. in sd. A., wird aus A. fast weiß erhalten. — Die Salze sind weiß und wl. in k., verd. A. Sulfat, $C_{27}H_{27}O_4N \cdot H_2SO_4$: Prismatische Säulen, färbt sich von 195° an allmählich gelb, zers. sich bei 227°. — Nitrat: Nadelchen, beginnt sich von 125° an gelb zu färben, zers. sich bei 175°. — *Pseudobenzyltetrahydroberberin*, $C_{27}H_{27}O_4N$ (analog Formel IV.), B. aus Benzylidihydroberberin in A. und 30%ig. H_2SO_4 bei der elektrolytischen Reduktion an einer Bleikathode mit 15 Amp. bei 50—60° neben dem oben beschriebenen Benzyltetrahydroberberin; hellgraues Krystallpulver, aus h. A., F. nicht ganz glatt 126°; ll. in h. A. — *Benzyltetrahydroberberinjodmethylat*, $C_{27}H_{27}O_4N \cdot CH_3J$, farblose, rhombische Täfelchen, aus verd. A. + etwas Alkali, zers. sich bei 224°; gibt bei vorsichtigem Erwärmen Benzyltetrahydroberberin.

Des-N-methylbenzyltetrahydroberberin, $C_{28}H_{28}O_4N$ (VI.), B. aus dem Jodmethylat beim Digerieren mit überschüssigem, frischgefälltem Silberoxyd und 50%ig. A., Befreien des Filtrats vom A. und Erhitzen mit Stangenkali zum Sieden; weiße, viereckige Täfelchen, aus Lg. oder A., F. 121—122,5° nach kurzem vorherigen Erweichen; ll. in h. Lg. u. in h. A. Läßt sich nicht reduzieren. — Sulfat, $C_{28}H_{28}O_4N \cdot H_2SO_4$: weiße, sechsseitige Täfelchen, aus A., F. 209—210°; wl. in A. — Chlorhydrat: sternförmige, weiße Nadelchen, aus h. A., zers. sich unter vorheriger Veränderung bei 238—240°. — Jodhydrat: weiße Nadelchen, aus A., F. 193—194°. — *Benzyltetrahydroberberinchlormethylat*, $C_{27}H_{27}O_4N \cdot CH_3Cl + H_2O$, schwach gelbliche, rhombische Täfelchen, aus A., beginnt sich bei 175° zu verändern, zers. sich bei 228°; ll. in h. W., wl. in k. W. Läßt sich durch Kochen mit Alkali leicht in das Des-N-methylbenzyltetrahydroberberin überführen. — *Pseudobenzyltetrahydroberberinjodmethylat*, B. mit CH_3J im Rohr bei 100°; schwach gelbes Pulver, zers. sich unter vorheriger Verfärbung bei 200°; gibt mit Silberoxyd entjodet und mit Alkali verkocht, die Des-Base VI.

Bei der Oxydation der Des-Base in Eg. mit Natriumbichromat in 50%ig. Essigsäure bei 90° entsteht ein Gemisch von *Hydrastinin* und *3,4-Dimethoxy-2-styrylbenzaldehyd*, $C_{17}H_{16}O_3$ (VII.); letzterer bildet aus A. weiße Nadeln, F. 71—74°; sll. in w. A.; unl. in Alkali und SS. Nimmt in Chlf. kein Br auf, was vielleicht durch sterische Hinderung durch die zwei o-ständigen Substituenten bedingt ist. — *Oxim*, Nadelchen, aus w. A., F. unscharf 125—140°. — *Phenylhydrason*, gelbe Nadeln, aus A., F. 120—122° unter vorherigem Erweichen; ll. in h. A., wl. in k. A. — *Semicarbazon*, gelbliche Aggregate, aus A. + Chlf., sintert von 175° an, F. 190—192°; swl. in A., ll. in w. Chlf. — *Anil*, $C_{23}H_{21}O_2N$: körnige, weiße Krystalle, aus A., F. 107—109°. — *3,4-Dimethoxy-2-phenyläthylbenzylalkohol*, $C_{17}H_{20}O_3$, B. aus dem Aldehyd VII. in w. A. mit Na; weiße Nadelchen, aus Lg. + Bzl., F. 96—98°. — *Des-N-methylbenzyltetrahydroberberinjodmethylat*, $C_{28}H_{28}O_4N \cdot CH_3J$, B. bei 100°; gelbe Täfelchen, aus absol. A., F. 210° unter vorherigem Erweichen; wl. in absol. A.

Des-N-dimethylbenzyltetrahydroberberin, $C_{29}H_{31}O_4N$ (VIII. oder IX.), B. aus vorstehendem Jodmethylat mit 50%ig. A. und Silberoxyd und Kochen mit Stangenkali; weiße Schüppchen mit bläulichgrünem Schimmer, aus A., F. 93—94,5°; wl. in k. A. — Sulfat, $C_{29}H_{31}O_4N \cdot H_2SO_4 + H_2O$, weiße Spieße, aus A., F. 197° unter

¹⁾ Die Angaben dieser und der nachstehenden Arbeiten von FREUND etc. beziehen sich auf die auf Seite 2145—47 wiedergegebenen Formeln.

vorherigem Erweichen; wl. — Chlorhydrat: weiße Nadeln mit grünlichem Schimmer, aus A., F. 238° unter kurzer vorheriger Verfärbung. — Bei der Oxydation von Des-N-dimethylbenzyltetrahydroberberin mit Natriumbichromat und Essigsäure entsteht der 3,4-Dimethoxy-2-styrylbenzaldehyd VII. — Des-N-dimethylbenzyltetrahydroberberinjodmethylat, $C_{29}H_{31}O_4N \cdot CH_3J$, Nadelchen, aus verd. A., F. 268°. — Gibt beim Entjoden mit feuchtem Silberoxyd und Erhitzen mit Stangenkalki zum Sieden unter Abspaltung von Trimethylamin 3,4-Dimethoxy-2-styryl, 3'4'-methylendioxy-6'-vinylstilben, $C_{27}H_{24}O_4$ (X.); weiße Nadelchen, aus A. + Chlf., F. 120—122°; hat neutrale Eigenschaften; ll. in Bzl., Chlf., Aceton, Ä. in der Kälte, wl. in k. A., ll. in w. A., unl. in W.; nimmt in Chlf. leicht Br auf.

Des-N-methylbenzylidihydroberberin, $C_{28}H_{27}O_4N$ (XIX. oder XXVI.), B. aus Benzylidihydroberberin mit CH_3J bei 100° und Behandlung des Reaktionsprod. mit gesättigtem, alkoh. NH_3 ; wl. in w. A., ll. in k. Chlf., hellgelbe, rhombische Tafeln mit abgerundeten Ecken, aus A. + Chlf., F. 187—188°; ist lichtempfindlich und bräunt sich leicht. — Einmal wurde die auffällige Beobachtung gemacht, daß das Benzylidihydroberberin sich beim Erhitzen mit CH_3J zum größten Teil in Berberinjodhydrat verwandelte. — Jodhydrat: braunes Krystallpulver, aus verd. A., zers. sich unter vorherigem Sintern bei 181° u. ist identisch mit dem Einwirkungsprod. von CH_3J auf Benzylidihydroberberin. — Des-N-methylbenzylidihydroberberinjodmethylat, $C_{28}H_{27}O_4N \cdot CH_3J + H_2O$, B. mit CH_3J bei 3-stünd. Erwärmen mit CH_3J auf 100°; rötliche Prismen, u. Mk., aus verd. A., zers. sich bei 167°. — Des-N-äthylbenzylidihydroberberin, $C_{29}H_{29}O_4N$, B. mit C_2H_5J bei 100° und Behandlung des hellgelben Reaktionsprod. (aus verd. A., beginnt sich bei 175° zu verfärben, zers. sich von ca. 190° an) mit alkoh. NH_3 ; hellgelbe, Krystallalkohol enthaltende Nadeln, aus A. + Chlf., F., bei 100° getrocknet, 155—158°.

α -Hydro-des-N-methylbenzylidihydroberberin, $C_{28}H_{29}O_4N$, bezw. $C_{28}H_{31}O_4N$ (analog XX.?), B. aus Des-N-methylbenzylidihydroberberin in HCl (D. 1,19) und A. mit Stanniol bei Siedetemp., und Zers. des Zinndoppelsalzes mit Schwefelammonium; Blättchen, aus Chlf. + A., F. 162,5—164°; wl. in A., ll. in Chlf. Läßt sich durch Br oder J nicht in Des-N-methylbenzylidihydroberberin zurückverwandeln. Es vereinigt sich nicht mit CH_3J . Es hat nur schwach basische Eigenschaften; l. in h. Eg.; gibt beim Erwärmen mit A. und Mineralsäuren weiße, wl. Salze. — Chlorhydrat: Nadelchen, aus verd. A., zers. sich unter vorherigen Sintern gegen 215°. Sulfat: Nadelchen, färbt sich bei 160° gelb, zers. sich oberhalb 170°. — β -Hydro-des-N-methylbenzylidihydroberberin, $C_{28}H_{29}O_4N$, bezw. $C_{28}H_{31}O_4N$ (analog XXI.?), B. aus Des-N-methylbenzylidihydroberberin in 96%ig. A. und 30%ig. H_2SO_4 bei der elektrolytischen Reduktion mit 24 Volt u. 15 Amp. an eine Bleikathode bei 40—50°; Tafelchen, u. Mk., F. 134—136° nicht ganz glatt. Daneben entsteht die α -Hydroverb. Die Basen können leicht voneinander getrennt werden vermöge ihres verschiedenen Verhaltens gegen CH_3J . — Die β -Hydrobase gibt mit CH_3J bei Wasserbadtemp. ein in A. sl. Jodmethylat, das beim Entjoden mit Silberoxyd u. Kochen mit Alkali das β -Hydro-des-N-dimethylbenzylidihydroberberin, $C_{29}H_{31}O_4N$, bezw. $C_{29}H_{33}O_4N$ (XXX.?) gibt; weiße Nadeln, aus Lg., F. 126°; zwl. in w. Alkohol. — β -Hydro-des-N-dimethylbenzylidihydroberberinjodmethylat, $C_{29}H_{31}O_4N \cdot CH_3J$, bezw. $C_{29}H_{33}O_4N \cdot CH_3J$, weiße Krystalle, aus h. verd. A. (darin wl.), zers. sich bei 239°. Das Jodmethylat spaltet nach dem Endjoden mit Silberoxyd und Verkochen mit Alkali Amin ab.

Bei der Oxydation von Des-N-methylbenzylidihydroberberin mit Natriumbichromat und Essigsäure bei 90° entsteht ein Gemisch von 2 Basen: Dehydro-des-N-methylbenzylidihydroberberin, $C_{28}H_{25}O_4N$ (analog Formel XXIV. oder XXXI.), intensiv gelbe Prismen, aus A. + Chlf., F. 203—204°. — Sulfat, gelbe Stäbchen, zers. sich bei 229° unter vorheriger Veränderung. — Diese Base lagert kein CH_3J

an. — Daneben entsteht anscheinend das *Oxy-des-N-methylbenzylidihydroberberinhydrat* (analog XXII. oder XXXII.); Chlorhydrat, $C_{23}H_{35}O_5N \cdot HCl + 5H_2O$, gelbe Krystalle, aus verd. HCl, verändert sich von 190° an, zers. sich bei 197°. — Bei der Reduktion des Dehydro-des-N-methylbenzylidihydroberberins mit Sn u. HCl bei Siedetemp. entsteht eine Base $C_{23}H_{37}O_4N$, bezw. $C_{23}H_{36}O_4N$; lichtgelbe, sechsseitige Tafeln, aus A. u. Chlf., F. 161—162°; ist nicht identisch mit dem α -Hydrodes-N-methylbenzylidihydroberberin. — Bei der elektrolytischen Reduktion von Dehydro-des-N-methylbenzylidihydroberberin in 30%ig. H_2SO_4 u. A. mit 20 Amp. an einer Bleikathode bei 40—50° entsteht ein Gemisch, aus dem eine Base vom F. 164—165° isoliert wurde, die mit der mittels Sn und HCl gewonnenen identisch war.

Isohydro-des-N-methylbenzyltetrahydroberberin, $C_{23}H_{31}O_4N$ (XXVIII. oder XXIX.), B. aus Benzyltetrahydroberberinjodmethylat in wss.-alkoh. Aufschlemmung beim Digerieren mit frisch gefälltem Chlorsilber, und Behandeln mit Natriumamalgam (5%ig.) auf dem h. Wasserbad neben Des-N-methylbenzyltetrahydroberberin; Jodhydrat, $C_{23}H_{31}O_4N \cdot HJ$: weiße, prismatische Säulen, aus verd. A., F. 229° nach kurzem vorherigen Erweichen unter Gasentw. — Die mit 10%ig. NaOH gewonnene freie Base bildet aus h. Lg. weiße, rechteckige Täfelchen, F. 96—98°; ll. in h., wl. in k. Lg. (LIEBIGS Ann. 397. 30—52. 3/4.) BUSCH.

Martin Freund und Hanns Commessmann, *Über Methylidihydroberberin und seine Abkömmlinge. III.* (Vgl. COMMESSMANN, Inaug.-Dissert., Rostock 1912.) *Methyltetrahydroberberinjodmethylat*, $C_{23}H_{26}O_4NJ$. B. aus Methyltetrahydroberberin vom F. 151° (Jodhydrat: F. 245—246°) mit CH_3J bei Siedetemp.; weiße, prismatische Säulen, aus verd. A., F. 263—264°; ll. in verd. A. weniger in W. u. reinem A. — *Des-N-methylmethyltetrahydroberberin*, $C_{23}H_{25}O_4N$ (analog Formel XIII.), B. aus vorstehendem Jodmethylat mit $AgNO_3$ und 50%ig. A. bei Siedetemp. und Behandeln mit Stangenkali; weiße, prismatische Säulen, aus A., F. 115—116°; sl. in k. Chlf., schwerer in Lg. und A. — Chlorhydrat: sandige Krystalle, aus A., F. 224—225° unter Zers. — Sulfat: F. 211—212° unter vorherigem Erweichen. — Nitrat: F. 198 bis 199° unter Zers. — *Des-N-methylmethyltetrahydroberberinjodmethylat*, $C_{23}H_{25}O_4NJ$, B. mit CH_3J bei 100°; weiße Nadelchen, aus verd. A., F. 257° unter Zers. Gibt beim Behandeln mit Silberoxyd nach nachherigem Verkoochen mit Alkali die Des-N-dimethylbase als weiße, zähige M., die ein Trimethylamin abspaltendes öliges Jodmethylat gab. — *Des-N-methylmethylidihydroberberin*, $C_{22}H_{23}O_4N$ (XXVI.?), B. aus Methylidihydroberberin mit CH_3J bei Siedetemp. u. Behandlung des so gewonnenen Jodmethylats, $C_{22}H_{24}NO_4J$ (hell gelbgrüne Nadelchen, aus A., F. 218° unter Zers.) in verd. A. mit NH_3 ; prismatische, gelbe Krystalle, aus A. + Chlf., F. 155°. — Die Salze sind hell gelbgrün und zll. in w. A. — Sulfat: rhombische Tafeln, aus A., F. 116° unter Zers. — Chlorhydrat: rechteckige Stäbchen, F. 104° unter vorherigem Erweichen. — Jodhydrat: aus A., F. 217—218°; ist identisch mit dem Anlagerungsprod. von CH_3J an Methylidihydroberberin.

Des-N-methylmethylidihydroberberin gibt bei der elektrolytischen Reduktion in A. und 20%ig. H_2SO_4 mit einer Bleikathode ein Basengemisch von α -Hydrodes-N-methylmethylidihydroberberin, $C_{22}H_{25}O_4N$ (XXXIII.?), unregelmäßige Stäbchen, aus h. A., F. 146°, ll. in h. A., u. β -Hydrodes-N-methylmethylidihydroberberin, $C_{22}H_{25}O_4N$ (XXXIII.?), weiße, würfelförmige Krystalle, aus A. + Chlf., F. 215°, wl. in A., ll. in Chlf., Bzl., Aceton. Die Salze der α -Base sind weiß und meist ll. Sulfat: dreieckige Plättchen und Säulen, aus W. oder A., F. 223° unter Zers. — Chlorhydrat: sandige Krystalle, F. 155° unter Zers. — Nitrat: zers. sich bei 198°; ist etwas schwerer l. — Die Salze der β -Base sind ebenfalls weiß. Sulfat: Nadelchen und Säulen, aus A., F. 135—138° unter Zers.; ll. in w. A. — Chlorhydrat: viereckige

Plättchen, zers. sich bei 220°. — Nitrat: Stäbchen, aus A., zers. sich bei 234°, wl. in verd. A. (LIEBIGS Ann. 397. 52—56. 3/4.) BUSCH.

Martin Freund und Hanns Commessmann, *Über Äthyläthylhydroberberin und seine Derivate. IV. Äthyläthylhydroberberin* (III.), B. aus Berberinsulfat mit Bromäthyl, Mg-Pulver und Ä., zuerst in der Kälte, dann in gelindem Sieden; F. 165 bis 166° (vgl. FREUND, MAYER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 2653; C. 1905. II. 637). — *Äthyltetrahydroberberin*, $C_{22}H_{35}O_4N$ (IV.), B. aus Äthyläthylhydroberberin durch elektrolytische Reduktion an einer formierten Bleikathode; F. 151°. Daneben entstand das isomere *Pseudoäthyltetrahydroberberin*, $C_{22}H_{35}O_4N$; schwach gelbgrüne Stäbchen und Täfelchen, aus A., F. 117—119°; Sulfat: Täfelehen u. Stäbchen, F. 236° unter Zers., ll. in W. und A.; Chlorhydrat: Nadeln, zers. sich bei 248°; Nitrat: Nadeln, aus A., zers. sich bei 210°. — *Äthyltetrahydroberberinjodmethylat*, $C_{23}H_{35}O_4NJ$, B. mit CH_3J bei 100°; Nadelchen, aus verd. A., F. 228—229°. — *Des-N-methyl- α -äthyltetrahydroberberin*, $C_{23}H_{37}O_4N$ (analog Formel XIII.), B. aus dem Jodmethylat durch Entjodung und Verkochung; Stäbchen und Nadeln, aus Lg. u. A. + Chlf., F. 134°. — Chlorhydrat: Nadeln, zers. sich bei 220°. — Sulfat: viereckige Täfelchen, zers. sich bei 239°. — Nitrat: Täfelchen, zers. sich bei 152°. — *Hydro-des-N-methyläthyltetrahydroberberin*, $C_{23}H_{39}O_4N$ (analog Formel XV.), B. aus der Des-Base vom F. 134° bei der elektrolytischen Reduktion in 20%ig. H_2SO_4 und A. an einer formierten Bleikathode mit 10 Amp.; Stäbchen, aus A. + Chlf., F. 124—125° unter vorherigem Erweichen; l. in Aceton, Bzl., Chlf. — Die Salze sind zll. in A. und W. Sulfat: Täfelchen, F. 230°. — Chlorhydrat: Täfelchen und Stäbchen, F. 243°. — *Pseudoäthyltetrahydroberberinjodmethylat*, $C_{23}H_{39}O_4NJ$, B. bei 100°; weiße, schlecht ausgebildete Tetraeder, aus verd. A., F. 211° unter Zers. — Dieses Jodmethylat gibt bei der Entjodung u. Verkochung dieselbe des-Base, wie sein Isomeres, vom F. 134°.

Des-N-methyläthyltetrahydroberberinjodmethylat, $C_{24}H_{40}O_4NJ$, B. bei 100°; weiße, rechteckige Plättchen, zers. sich bei 230°. — *Des-N-dimethyläthyltetrahydroberberin*, $C_{24}H_{40}O_4N$ (XVI. oder XVII.), B. aus vorstehendem Jodmethylat durch Entjodung und Aufspaltung; sandige Krystalle, aus Lg. und A., F. 85—86°; sl. in A., Lg., Aceton, Bzl., Ä. — *Des-N-dimethyläthyltetrahydroberberinjodmethylat*, $C_{25}H_{42}O_4NJ$, B. bei Siedetemp.; weiße, regelmäßige Stäbchen, aus A. + Chlf., F. 208—209°; wl. in A. — *3,4-Dimethoxy-2-propenyl-3',4'-methylendioxy-6'-vinylstilben*, $C_{22}H_{22}O_4$ (XVIII.), B. aus vorstehendem Jodmethylat mit $AgNO_3$, W. und A. unter Erwärmen u. Verkochen mit Alkali, bis die Abspaltung von Trimethylamin beendet ist; Nadeln, aus Lg., F. 82—83°; ll. in A., Chlf., Aceton, Bzl.

Des-N-methyläthyläthylhydroberberin, $C_{23}H_{35}O_4N$ (XIX. oder XXVI.?), B. aus Äthyläthylhydroberberin mit CH_3J bei Siedetemp. und Zers. des so gewonnenen Jodhydrats, $C_{23}H_{35}O_4N \cdot HJ$ (hellgelbe Täfelchen und Säulen, aus A., F. 210° unter Zers.; sehr licht- und luftempfindlich) in A. mit wss. NH_3 ; hellgelbe Säulen, aus A. + Chlf., wird bei 136—137° weich, schm. klar bei 142—143°; zwl. in A. — *Des-N-methyläthyläthylhydroberberinjodmethylat*, $C_{24}H_{38}O_4NJ$, B. bei 100°; schwach gelbe Stäbchen, aus verd. A., F. 250° unter Zers. — *Des-N-dimethyläthyläthylhydroberberin*, $C_{24}H_{37}O_4N$ (XXXIV.), B. aus vorstehendem Jodmethylat durch Entjoden und Verkochen mit Alkali; unregelmäßige Täfelchen, aus A., F. 115—116°; ll. in A. — Sulfat: Nadelchen, F. 191—192° unter Zers. — Nitrat: Tafeln, zers. sich bei 168°. — Chlorhydrat: zers. sich bei 163—164°. — Des-N-methyläthyläthylhydroberberin gibt bei der elektrolyt. Reduktion in A. und 20%ig. H_2SO_4 mit 15 Amp. unter Benutzung einer formierten Bleikathode ein Gemisch nachstehend beschriebener α - und β -Base. — *β -Hydro-des-N-methyläthyläthylhydroberberin*, $C_{23}H_{37}O_4N$ (XXXIII.?) ; weiße, regelmäßig abgestumpfte, prismatische Säulchen, aus A. + Chlf., F. 168°; wl. in A. — Die weißen Salze sind ll. in W., l. in A. — Sulfat: regelmäßige Stäbchen, zers. sich bei 107

bis 108°. — Chlorhydrat: Würfel, zers. sich bei 250°. — Nitrat: Stäbchen, zers. sich bei 185°. — α -Hydro-des-N-methyläthylidihydroberberin, $C_{23}H_{27}O_4N$ (XXXIII.); zugespitzte Säulchen, aus A. + Chlf., F. 137°; zwl. in A., ll. in Aceton, Chlf., Essigester. — Sulfat: Nadelchen, zers. sich bei 188°; wl. in W. — Chlorhydrat: Säulchen, zers. sich bei 266°; l. in W. — Nitrat: zugespitzte Säulen, zers. sich bei 170°, l. in W. — Die α -Base gibt mit 1 Mol. Br in Chlf. u. Behandlung mit NH_3 , Des-N-methyläthylidihydroberberin (XXVI.); die β -Base reagiert nicht mit Br.

β -Hydro-des-N-methyläthylidihydroberberinjodmethylat, $C_{24}H_{29}O_4NJ$, F. 245° unter Zers., gibt beim Entjoden und Aufspalten β -Hydro-des-N-dimethyläthylidihydroberberin, $C_{24}H_{29}O_4N$, und zwar anscheinend ein Gemisch der beiden theoretisch möglichen Isomeren, entsprechend Formel XXX. und XXXV.; das Gemisch schm. von 104—120°; ll. in Lg., Aceton, Ä., A. Es gibt mit CH_3J bei 100° ein Jodmethylat, $C_{25}H_{32}O_4NJ$; zers. sich bei 230° und spaltet leicht Trimethylamin ab. — Des-N-methyläthylidihydroberberin gibt bei der Oxydation mit Natriumbichromat in Essigsäure bei 80° Oxy-des-N-methyläthylidihydroberberinhydrat, $C_{23}H_{27}O_6N$ (XXXII. oder XXII.); F. 130° unter Zers. — Chlorhydrat: Nadeln, F. 225°; wl. in k. W., leichter in h. — Bei der Oxydation von α - und β -Hydro-des-N-methyläthylidihydroberberin mit Natriumbichromat entstand ein Gemisch der Oxybase, $C_{23}H_{27}O_6N$, vom F. 130° und einer Verbindung $C_{23}H_{25}O_4N$ oder $C_{23}H_{23}O_4N$, die aus A. safrangelb gefärbte, unregelmäßige Stäbchen vom F. 178° bildet und Iso-des-N-methyläthylidihydroberberin genannt wird. (LIEBIGS Ann. 397. 57—69. 3/4.) BUSCH.

Martin Freund und Robert Lachmann, Über Isopropylidihydroberberin und seine Abkömmlinge. V. (Vgl. Dissert. LACHMANN, Braunschweig 1911.) Isopropylidihydroberberin, $C_{23}H_{26}O_4N$ (III.), B. aus Berberinsulfat in Ä. mit Mg u. Isopropylbromid, zum Schluß bei Siedetemp.; citronengelbe Nadelchen, aus Chlf. und A., F. 167—168°; ll. in Chlf., Eg., wl. in A., Ä., Bzl., Toluol, Lg. — Die Salze sind in W. mit braunroter Farbe meist ll. — Jodhydrat, $C_{23}H_{26}O_4N \cdot HJ + C_2H_5O$, braune, rhombische Tafeln, zers. sich bei 110°; wl. in W., ll. in A.; es wurde durch Oxydation der Pseudotetrahydrobase mit alkoh. J-Lsg. erhalten (s. u.). — Isopropylidihydroberberin gibt bei der elektrolytischen Reduktion in A. und 20%ig. H_2SO_4 bei 6 Amp. und 50—60° zwei isomere Basen: Isopropyltetrahydroberberin, $C_{23}H_{27}O_4N$ (IV.), grüngelbe, rhombische Blättchen, aus Chlf. und A., F. 157—158°; sll. in Chl. und Essigester, l. in w. A., Bzl., Eg., wl. in Lg., Aceton, Ä. — Sulfat, $C_{23}H_{27}O_4N \cdot H_2SO_4$, quadratische Säulen, aus 75%ig. A., F. 197° (Zers.); swl. in W. und A. — Nitrat, Nadelchen, zers. sich bei 215°. — Chlorhydrat, Nadelchen, zers. sich bei 226°. — Chloroplatinat, gelbe, sandige Krystalle, zers. sich bei 205°. — Perchlorat, Nadeln, F. 226—227° unter Zers. — Pseudoisopropyltetrahydroberberin, $C_{23}H_{27}O_4N$ (IV.), weiße, prismatische Krystalle, aus Chlf. und A., F. 200—202°; ll. in w. Chlf., Eg. u. Bzl., wl. in Aceton, Essigester, A., swl. in Lg. u. Ä. — Nitrat, Nadelchen, zers. sich bei 176°. — Chlorhydrat, Prismen, zers. sich bei 254°. — Die Pseudobase gibt mit J und A. bei 100° im Rohr das Jodhydrat der Dihydrobase (s. o.).

Isopropyltetrahydroberberinjodmethylat, $C_{23}H_{27}O_4N \cdot CH_3J$, B. bei 100°; weiße Nadelchen, aus 70%ig. A., F. 210° unter Zers. — Pseudoisopropyltetrahydroberberinjodmethylat, $C_{23}H_{27}O_4N \cdot CH_3J$, B. ebenso; schwach gelbliche Nadelchen, aus A., zers. sich bei 247—248°. — Die Jodmethylate geben beim Entjoden mit Silberoxyd und Aufspalten mit Kalium bei Siedetemp. ein Gemisch von a- und b-Desbase. — a-Des-N-methylisopropyltetrahydroberberin, $C_{24}H_{29}O_4N$ (XI.), gelblichweiße, zugespitzte Säulchen, aus Lg., F. 132,5°; sll. in Chlf., Bzl., Essigester, ll. in Lg., A., CS₂, Eg., Ä. Geht beim Kochen mit absol. A., langsamer mit Methylalkohol in die isomere b-Base über. Digeriert man die Base mit wss. A., so nimmt die Lsg. stark alkal.

Rk. an und gibt mit Essigsäure und KJ das Pseudoisopropyltetrahydroberberinjodmethylat vom F. 247—248°; dasselbe entsteht beim Kochen der Base mit Eg., Verd. mit W. und Sättigen mit fester Soda. — Die Salze der a-Base sind meist ll. in verd. A. — Sulfat, verfärbt sich bei 185°, zers. sich bei ca. 200°. — Jodhydrat, gelbe Nadelchen, zwl. in A. u. W., zers. sich bei 197°. — *b-Des-N-methylisopropyltetrahydroberberin*, $C_{24}H_{30}O_4N$ (XIII.), weiße, fast rechteckige Säulen, aus A., F. 102 bis 103°; ll. in Chlf., Bzl., A., Essigester, Eg., zl. in Lg., CS_2 , Ä. — Chlorhydrat, sandige Krystalle, zers. sich bei 226°. — Jodhydrat, gelbliche Krystalle, zers. sich bei 218°. — Nitrat, $C_{24}H_{30}O_4N \cdot HNO_3$, spießige Krystalle, aus h. verd. A., zers. sich bei 197°. — Die b-Base ist sehr beständig. Bei 3-stdg. Kochen mit Eg., Übersättigen mit Soda und Zusatz von KJ entsteht das Jodmethylat XIV. vom F. 236°, das beim Entjoden mit Silberoxyd und Verkochen mit Alkali die b-Base zurückliefert.

Hydro-b-des-N-methylisopropyltetrahydroberberin (XV.), B. aus der b-Base durch elektrolytische Reduktion. — Chlorhydrat, $C_{24}H_{32}O_4NCl$, Nadeln, aus verd. A., zers. sich bei 261°. — Die freie Base bildet aus w. A. weiße Nadeln vom F. 74—80°; enthält Krystallalkohol; ll. in A., Lg., Aceton, weniger in Ä. — *b-Des-N-methylisopropyltetrahydroberberinjodmethylat*, $C_{26}H_{32}O_4NJ$ (abgeleitet von Formel XIII.), weiße Säulen, aus verd. A. — Gibt beim Erwärmen mit Silberoxyd, W. und A., wobei sich weiße Nadeln vom F. 105° ausscheiden, u. Verkochen mit Alkali *Des-N-dimethylisopropyltetrahydroberberin*, $C_{26}H_{31}O_4N$ (analog XVI. oder XVII.); weiße Nadeln, aus A., F. 112—115°; ll. in Lg., Bzl., A., Ä. — Sulfat, $C_{26}H_{31}O_4N \cdot H_2SO_4$, Säulen, zers. sich bei ca. 190°; wl. in W., ll. in sd. A.

Des-N-methylisopropylidihydroberberin, $C_{24}H_{27}O_4N$ (XXVI.?), B. aus Isopropylidihydroberberin mit CH_3J bei 100°, wobei ein Reaktionsprod. vom Zers.-Punkt 229° (gelbe Nadelchen, aus A., dunkelt am Licht nach) entsteht, u. Behandeln in w. A. mit alkoh. NH_3 ; hellgelbe Würfel, aus Chlf. u. A., F. 170—171°; sll. in Chlf., Bzl., Essigester, weniger in Aceton, Eg., Lg., wl. in A. und Ä. — Perchlorat, spießige Säulen, zers. sich bei 213°. — *Des-N-dimethylisopropylidihydroberberinjodmethylat*, $C_{24}H_{27}O_4N \cdot CH_3J$; goldgelbe, rhombische Säulen, aus A., zers. sich bei 232°; swl. in W.; gibt mit Silberoxyd u. Verkochen mit Alkali wahrscheinlich das *Des-N-dimethylisopropylidihydroberberin*, hellbraune Nadelchen, aus A., F. 115—116°. — Das *Des-N-methylisopropylidihydroberberin* gibt bei der elektrolytischen Reduktion in A. und 20%ig. H_2SO_4 bei 50—60° ein Gemisch von α - und β -Hydrodesbase. — α -*Hydrodes-N-methylisopropylidihydroberberin*, $C_{24}H_{29}O_4N$ (XXXIII.?), rhombische Tafeln, aus h. Eg. + W., F. 164,5—166°; ll. in Chlf., zl. in Bzl., Essigester, l. in A., Aceton, wl. in Lg., Ä. — Sulfat, $C_{24}H_{29}O_4NS$, Säulen, F. 197°. — Nitrat, rhombische Tafeln, zers. sich bei 185°. — Chlorhydrat, Nadelchen, F. ca. 218°, unscharf. — Jodhydrat, unregelmäßige Säulen, F. 234°. — Perchlorat, Säulen u. Tafeln, zers. sich bei 236°. — Die Base nimmt in Chlf. 1 Mol. HBr auf und gibt beim Eindampfen unter Abspaltung von HBr *Des-N-methylisopropylidihydroberberin*. — β -*Hydro-des-N-methylisopropylidihydroberberin*, $C_{24}H_{29}O_4N$ (XXXIII.?), fast weiße, rhombische Säulen, F. 184—186°; reichlich l. in Chlf., CS_2 , Eg., etwas weniger in Lg., Ä., Aceton, wl. in A. und Essigester. — Nitrat, Säulen, zers. sich bei 188°. — Jodhydrat, abgeschrägte Säulen, zers. sich bei 226—227°. — Gibt mit Br beim Verdunsten die angewandte Base zurück. — β -*Hydro-des-N-methylisopropylidihydroberberinjodmethylat*, $C_{26}H_{29}O_4NJ$, gelblichweiße Spieße, zers. sich bei 253°. — *Oxy-des-N-methylisopropylidihydroberberinhydrat*, $C_{24}H_{29}O_6N$ (analog XXXII.?), B. durch Oxydation von *Des-N-methylisopropylidihydroberberin* oder seiner α - oder β -Hydrobase mit Natriumbichromat u. Essigsäure bei 80—90°; hellbräunliche Krystalle, aus Ä.; zers. sich bei 129°; sll. in A., Essigester; die Salze werden nur durch starkes Alkali zers.; l. in HCl mit intensiv gelber Farbe. — Chlorhydrat, $C_{24}H_{29}O_6N \cdot HCl$, graue, lanzett-

förmige Säulen, aus wenig sd. W., verfärbt sich bei 185°, zers. sich unscharf bei ca. 205°; reichlich l. in sd. W. u. A. mit gelber Farbe; enthält anscheinend 1 Mol. W. — Jodhydrat, gelbe Krystalle, zers. sich bei 238°; wl. in W. und verd. A. (LIEBIGS Ann. 397. 70—84. 3/4.) BUSCH.

Martin Freund und Harold Hammel, *Über Isobutyldihydroberberin und seine Abkömmlinge*. VI. (Vgl. Inaug.-Dissert. HAMMEL, Erlangen 1910.) *Isobutyldihydroberberin*, $C_{24}H_{27}O_4N$ (III.), B. aus Berberinchlorhydrat mit Isobutylobromid, Mg und Ä. bei Siedetemp.; gelbe Nadeln und Blättchen, aus A., dunkelgelbe Prismen, aus Lg., F. 112—113°; zll. in A. und Lg., ll. in Aceton, Bzl., Chlf., wl. in Ä., unl. in W. — Chlorhydrat: sl. in W., A. — Nitrat: hellgelbe Blättchen, F. 205° unter Zers. — Jodhydrat, $C_{24}H_{27}O_4N \cdot HJ$: gelbe Blättchen, aus A., F. 223° unter Zers. — Chloroplatinat, $(C_{24}H_{27}O_4N)_2 \cdot H_2PtCl_6$: orangefarbene Nadeln, aus Eg. + wenig HCl, zers. sich bei 220°. — Gibt mit CH_3J bei Siedetemp. das Jodhydrat nachstehender Desbase. — *Des-N-methylisobutyldihydroberberin*, $C_{25}H_{29}O_4N$, B. aus vorstehend erwähntem Jodhydrat in A. mit verd. NaOH; Prismen und Tafeln, aus A., F. 147—148°; ll. in Chlf., Bzl., Aceton, zwl. in A., Ä., Lg. — Chlorhydrat, $C_{25}H_{29}O_4N \cdot HCl$: fast weiße Nadeln, aus W., verliert bei 90° W., F. 148° (Zers.). — Chloroplatinat: sechseckige Blättchen, aus A., F. 217°. — Bromhydrat: weißliche Säulchen, aus verd. A., F. 115—120° (Zers.). — Jodhydrat, $C_{25}H_{29}O_4N \cdot HJ$: hellgelbe Nadelchen, aus A., F. 206° (Zers.); wl. in W.

Des-N-methylisobutyldihydroberberinjodmethylat, $C_{25}H_{29}O_4N \cdot CH_3J$, hellgelbe, lichtempfindliche Blättchen, aus A. oder W., F. 172° (Zers.). — Gibt beim Entjoden mit Silberoxyd und Verkothen mit KOH *Des-N-dimethylisobutyldihydroberberin*, $C_{26}H_{31}O_4N$ (analog XXXIV. ?); fast weiße Täfelchen, aus A. + Chlf., F. 130—131°; ll. in Chlf., Aceton, Bzl., Ä., etwas schwerer in A. und Lg., unl. in W. — *Jodmethylat*, $C_{26}H_{31}O_4N \cdot CH_3J$, B. bei Siedetemp.; gelbe Nadelchen, aus A., F. 164° (Zers.); sl. in Chlf., A., Methylalkohol, wl. in W., unl. in Ä. Gibt bei 95° oder beim Kochen seiner alkal. wss. Lsg. mit festem Ätzkali oder beim Entjoden mit Silberoxyd und Verkothen mit KOH die Ausgangsbasis vom F. 130—131°. — *Des-N-methylisobutyldihydroberberin* gibt bei der elektrolytischen Reduktion in 25%ig. H_2SO_4 und A. mit einer Bleikathode bei 10 Ampère ein Gemisch von α - und β -Hydrobase. — α -*Hydro-des-N-methylisobutyldihydroberberin*, $C_{25}H_{31}O_4N$ (XXXIII. ?); weiße, rhombische Tafeln mit einem Stich ins Gelbliche, aus A. + Chlf., F. 158 bis 160°; ll. in Chlf., Aceton, zll. in Ä., h. A., unl. in W. — Bromhydrat: weiße Prismen, aus verd. A., zers. sich bei 223°. — Jodhydrat: weiße Nadeln, erweicht bei 169°, F. 189°. — Gibt mit Br in Chlf. beim Eindampfen unter Abspaltung von HBr *Des-N-methylisobutyldihydroberberin*. — β -*Hydro-des-N-methylisobutyldihydroberberin*, $C_{25}H_{31}O_4N$ (XXXIII. ?), gleicht in bezug auf Krystallform und Löslichkeit der α -Verb.; F. 179°. Wird durch Br nicht verändert. — Chlorhydrat: weiße Nadelchen, aus verd. A., zers. sich bei ca. 240°. — Bromhydrat: F. 239°. — Jodhydrat: F. 239° (Zers.).

β -*Hydro-des-N-methylisobutyldihydroberberinjodmethylat*, $C_{25}H_{31}O_4N \cdot CH_3J$, weißgelbe Nadelchen, aus W. und A., F. 246° (Zers.); zll. in W., sl. in A. und Chlf., unl. in Ä. Gibt bei 240° die β -Hydrobase. — Gibt beim Entjoden und Verkothen mit KOH β -*Hydro-des-N-dimethylisobutyldihydroberberin*, $C_{26}H_{33}O_4N$ (analog XXX. ?); rhombische, weiße Blättchen, aus absol. A., F. 136—137°; ll. in Chlf., A., zwl. in Ä. *Isobutyldihydroberberin* gibt bei der elektrolytischen Reduktion im Bleibecker mit 10 Amp. in schwefelsaurer Lsg. zwei isomere Basen: *Isobutyltetrahydroberberin*, $C_{24}H_{29}O_4N$ (IV.); grüngelbe, rhombische Blättchen, aus A., F. 127—129°; ll. in A. und Ä., sl. in Chlf.; die Lsg. zeigt lebhaft grüngelbe Fluorescenz. — Chlorhydrat: F. 237°. — Jodhydrat: F. 256°. — Sulfat: F. 234°. — *Jodmethylat*, $C_{25}H_{29}O_4N \cdot J$:

Nadeln, aus verd. A., F. 193°. — *Pseudoisobutyltetrahydroberberin*, $C_{24}H_{30}O_4N$ (IV.), weiße Tafeln, aus A., F. 197°; zwl. in A., ll. in Ä., sl. in Chlf. — Chlorhydrat: weiße, quadratische Blättchen, F. 270—273° (Zers.). — Jodhydrat: gelbe Prismen, aus A., F. 250° (Zers.); unl. in W. (LIEBIGS Ann. 397. 85—93. 3/4.) BUSCH.

M. Freund und D. Steinberger, *Über n-Octyldihydroberberin und Isoamylidihydroberberin, sowie dessen Derivate*. VII. (Vgl. Dissert. STEINBERGER, München 1912.) *Octyldihydroberberin*, $C_{28}H_{38}O_4N$ (III.), B. aus n-Octyljodid, Mg und Ä. mit Berberinsulfat bei Siedetemp. und Behandlung mit alkoh. NH_3 ; gelbe Nadeln, aus A., F. 88,5—89°; ll. in A., Chlf. — Jodhydrat, $C_{28}H_{38}O_4N \cdot HJ + H_2O$: rotbraune Stäbchen, aus A., F. 122—124°. — *Isoamylidihydroberberin* (III.), B. analog mit Isoamylbromid; amorph, hellgelb; ll. in A., Ä., Chlf., Lg., Essigester, Pyridin. — Jodhydrat, $C_{25}H_{30}O_4N \cdot HJ$: gelbe, linsenförmige Krystalle, aus 96%ig. A., zers. sich bei 141°; l. in 96%ig. A., leichter in verd. A., Aceton, sl. in Chlf., wl. in W. — Isoamylidihydroberberin gibt bei der Reduktion mit Sn und HCl (D. 1,19) beim Erwärmen Isoamyltetrahydroberberin, bei der elektrolytischen Reduktion in 20%ig. in 20%ig. H_2SO_4 und 96%ig. A. an einer Bleikathode bei 40—50° und 2,5 Amp. außer diesem die isomere Pseudoverb. — *Isoamyltetrahydroberberin*, $C_{25}H_{31}O_4N$ (IV.), grünlichweiße Säulen, aus A., F. 95—96°. — Sulfat, $C_{25}H_{31}O_4N \cdot H_2SO_4$: weiße Tafeln, aus A., zers. sich bei 237°. — Jodhydrat, $C_{25}H_{31}O_4N \cdot HJ$, weiße Täfelchen, aus h. 96%ig. A., zers. sich bei 255°. — Nitrat: Nadeln, aus A., zers. sich bei 209—210°. — *Pseudoisoamyltetrahydroberberin*, $C_{25}H_{31}O_4N$ (IV.), weiße Säulen, aus A. + Chlf., F. 172°; zl. in A., ll. in Aceton, Chlf., Lg., Essigester. — Chlorhydrat: weiße Nadeln, aus verd. A., zers. sich bei 231—232°, wl. in W. — Jodhydrat: Tafeln, aus verd. A., zers. sich bei 239—240°. — Nitrat: Täfelchen, zers. sich bei 210—211°.

Isoamyltetrahydroberberinjodmethylat, $C_{26}H_{34}O_4NJ$, B. bei 100°; prismatische Säulen, aus 96%ig. Alkohol, zersetzt sich bei 191°; wl. in Wasser. Gibt beim Entjoden und Verkochen mit Alkali *Des-N-methylisoamyltetrahydroberberin* (analog XIII.); gelblichweiße Masse, ll. in Ligroin, A., Ä., Chlf. — Chlorhydrat, $C_{26}H_{34}O_4N \cdot HCl$: weiße Täfelchen, aus verd. A., zers. sich bei 185°; l. in h. W., leichter in A. — Sulfat: weiße Tafeln, zers. sich bei 190—191°. — Jodhydrat: weiße Täfelchen, aus A., F. 224—225° (Zers.). — *Pseudoisoamyltetrahydroberberinjodmethylat*, $C_{26}H_{34}O_4NJ$, B. bei 100°; weiße Täfelchen, aus 96%ig. A., zers. sich bei 223—224°; gibt beim Entjoden und Verkochen mit KOH dieselbe Des-Base wie die isomere Verb. — *Des-N-methylisoamylidihydroberberin*, $C_{26}H_{34}O_4N$ (XXVI.), B. aus Isoamylidihydroberberin mit CH_3J bei 100° und Behandlung in h. A. mit NH_3 ; hellgelbe, sehr lichtempfindliche Tafeln, aus A., F. 102°. — Bei der Reduktion dieser Base mit Sn und HCl (D. 1,19) in A. entsteht α -Hydro-des-N-methylisoamylidihydroberberin, $C_{26}H_{36}O_4N$ (XXXIII. ?); rhombische Blättchen, aus A. + Chlf., F. 128°; zll. in A., Chlf., Aceton, Lg. — Gibt in Chlf. mit Br beim Verdunsten unter Abspaltung von HBr Des-N-methylisoamylidihydroberberin vom F. 101°. — Sulfat der α -Hydrobase: weiße Nadeln, aus verd. A., zers. sich bei 187—188°. — Nitrat: Säulen, aus A., zers. sich bei 146°. — Chlorhydrat: Tafeln, aus verd. A., zers. sich bei 232°. — Jodhydrat: weiße Säulen, aus A., zers. sich bei 228°. — Bei der elektrolytischen Reduktion von Des-N-methylisoamylidihydroberberin in 20%ig. H_2SO_4 und 96%ig. A. bei 40—45° an einer Bleikathode bei 2,5 Amp. entsteht ein Gemisch der oben beschriebenen α -Hydrobase und von β -Hydro-des-N-methylisoamylidihydroberberin, $C_{26}H_{36}O_4N$ (XXXIII. ?); rhombische Säulen, aus A., F. 145°; ll. in Chlf., PAe., Aceton, l. in Ä. und A. — Chlorhydrat, Täfelchen, aus verd. A., zers. sich bei 220—221°. — Jodhydrat: Nadeln, aus verd. A., zers. sich bei 226—227°. — Jodmethylat: F. 260°.

Dehydroisoamylidihydroberberin, $C_{25}H_{37}O_4N$ (XXXVI.), B. aus Isoamylidihydroberberinjodhydrat in h. absol. A. mit starkem alkoh. NH_3 im Überschuß beim Erwärmen im offenen Becherglas; sechsseitige Tafeln, aus A. + Chlf., F. 249° unter Zers.; hellgelb, dunkelt an Licht und Luft rasch nach; sl. in Chlf., Aceton, zwl. in 96%ig. A. Die Verb. entsteht auch aus Isoamylidihydroberberinjodhydrat beim Erwärmen mit methylalkoh. NH_3 auf dem Wasserbade, desgleichen beim Erwärmen der freien Dihydrobase in absol. alkoh. Lsg. Die Umwandlung geht unter Mitwirkung des Luft-O vor sich. — Das Dehydroisoamylidihydroberberin gibt bei Ggw. von A. mit Sn und HCl das Isoamyltetrahydroberberin. Bei der elektrolitischen Reduktion wurde daneben die Pseudoverb. beobachtet. Die Dehydroverb. ist der Salzbildung nicht fähig, vielleicht infolge eines Bindungswechsels entsprechend der Formel XXXVII. — Beim Kochen mit 20%ig. HCl und 96%ig. A. gibt sie das Chlorhydrat von *Oxyisoamylidihydroberberin*, $C_{25}H_{39}O_5N \cdot HCl$ (XXXVIII.); gelbe Nadeln, aus verd. A., zers. sich bei 204°; ll. in h. W. und verd. A., wl. in 96%ig. A. — Die freie Base bildet dunkelgelbe Nadeln, sintert bei 65°, F. 120 bis 125°. — Bei der Reduktion des Chlorhydrats mit Sn und HCl (D. 1,19) in A. entsteht Isoamyltetrahydroberberin. — Das in analoger Weise gewonnene Oxyisoamylidihydroberberinsulfat, $C_{25}H_{39}O_5N \cdot H_2SO_4$, bildet gelbe Nadeln, aus W., zers. sich bei 265°. — Neben dem Chlorhydrat und Sulfat des Oxyisoamylidihydroberberins entsteht ein rotes Nebenprod.: rotbraune Rhomben, aus 96%ig. A., zers. sich bei 180–185°; ll. in 96%ig. A., Aceton und Essigester. (LIEBIGS Ann. 397. 94–106. 3/4.)

BUSCH.

M. Freund und Eugen Zorn, Über Phenylidihydroberberin und seine Derivate. VIII. Phenylidihydroberberin. B. Aus Brombenzol mit Mg, Ä. und Berberinsulfat, zuletzt bei Siedetemp. — Chlorhydrat: gelbe, prismatische Stäbchen, F. 160°; wird an der Luft orangefarbig. — Sulfat: hellgelbe Nadeln, zers. sich bei 170°. Nitrat: Tafeln, zers. sich unter vorheriger Veränderung bei 224°. Jodhydrat: gelbe Würfelchen, F. 215° unter vorheriger Braunfärbung. — Gibt bei elektrolyt. Reduktion in A. und 30%ig. H_2SO_4 mit 24 Volt, 15 Amp. an Bleikathoden zwei isomere Basen: *Phenyltetrahydroberberin*, $C_{26}H_{25}O_4N$ (IV.), sechseckige Täfelchen, aus Chlf. und A., F. 223°; wl. in A., Methylalkohol, Aceton, Lg., ll. in Toluol, Chlf., Nitrobenzol. — Sulfat: weiße Würfelchen, zers. sich bei 241°. — *Pseudophenyltetrahydroberberin*, $C_{26}H_{25}O_4N$ (IV.), weiße Nadeln, aus A. und Chlf., F. 204–205°; wl. in w. A., Lg., Ä., ll. in Bzl., Aceton, Chlf., Nitrobenzol. — Jodhydrat: gelbliche Stäbchen, aus A., F. 235°. — Bei der Reduktion von Phenylidihydroberberin in 96%ig. A. mit Sn und rauch. HCl (D. 1,19) bei Siedetemp. entsteht nur ein Phenyltetrahydroberberin vom F. 223°.

Phenyltetrahydroberberinjodmethylat, $C_{26}H_{25}O_4N \cdot CH_3J$, B. bei 100°; schwach gelb gefärbte Täfelchen, aus verd. A., F. 243°. — Gibt bei vorsichtigem Erwärmen die Ausgangsbasis zurück. — Gibt beim Entjoden und Verkochen mit KOH *Des-N-methylphenyltetrahydroberberin*, $C_{27}H_{27}O_4N$ (analog XIII.); weiße Würfelchen, aus A. + Chlf., F. 153°; wl. in k. und w. A., Lg., leichter in Aceton, Bzl., Chlf., Nitrobenzol; beim Kochen mit Eg., Verd. mit W. und Übersättigen mit Soda läßt sich im Filtrat eine quaternäre Base nachweisen. — Chlorhydrat: Nadelchen, aus A., F. 232°. — Jodhydrat: hellgelbe Täfelchen, aus verd. A., zers. sich bei 208°. — *Pseudophenyltetrahydroberberinjodmethylat*, $C_{26}H_{25}O_4N \cdot CH_3J$, B. bei 100°; schnee-weiße, körnige Krystalle, aus verd. A., F. 247°. Spaltet beim Erhitzen CH_3J ab unter Rückbildung der Pseudobase. Gibt beim Entjoden und Verkochen mit Alkali dieselbe Des-Base wie seine isomere Verb.

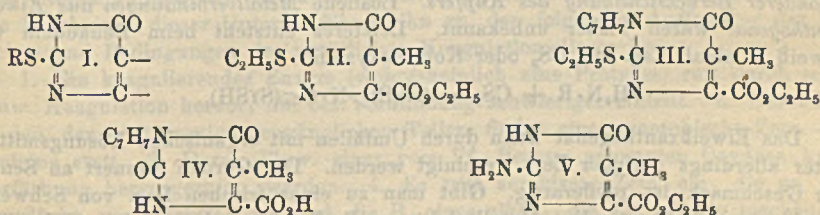
Des-N-methylphenyltetrahydroberberinjodmethylat, $C_{27}H_{27}O_4N \cdot CH_3J$, B. bei 100°; weißes, krystallinisches Pulver, aus verd. A., F. 238° unter Zers. — *Hydro-des-N*

methylphenyltetrahydroberberin, $C_{27}H_{20}O_4N$ (analog XV.), B. aus Des-N-methylphenyltetrahydroberberin bei der elektrolytischen Reduktion in 50%ig. A. und 30%ig. H_2SO_4 mit 12 Volt und 10 Amp. an einer Bleikathode bei ca. 30°; weiße Würfel, aus A., F. 142—143°. — Chlorhydrat: weiße Würfel, F. 271—272°. — Jodhydrat: gelbliche Stäbchen, F. 257°. — *2-Benzyl-3,4-dimethoxybenzylhydrastinin*, $C_{27}H_{20}O_4N$ (XXVII.). B. Aus α -Phenyltetrahydroberberinjodmethylat in verd. A. mit $AgCl$ und Erwärmen mit 5%ig. Natriumamalgam auf dem Wasserbade; weiße Täfelchen, aus 96%ig. A., F. 109,5—110,5°. — Jodhydrat, $C_{27}H_{20}O_4N \cdot HJ$: weiße Würfel, aus verd. A., F. 217—219°. — Die Base XXVII. gibt bei der Oxydation mit Natriumbichromat und Essigsäure bei 90° Hydrastinin. — *Des-N-methylphenyldihydroberberin*, $C_{27}H_{26}O_4N$ (XXVI?). B. Aus Phenyldihydroberberin mit CH_3J bei 100° und Zers. des so erhaltenen Jodhydrats, $C_{27}H_{26}O_4N \cdot HJ$ (gelbe, prismatische Stäbchen, aus verd. A., F. 245°), mit NH_3 ; gelbe Prismen, aus Chlf. und A., F. 178—179°; ll. in Chlf., Bzl., Nitrobenzol, Aceton, schwerer in A., Ä., Lg. — Sulfat: gelbe Nadeln, F. 160°. — *Jodmethylat*, $C_{27}H_{26}O_4N \cdot CH_3J + H_2O$, B. bei 100°; gelbe, prismatische Stäbchen, aus verd. A., verändert sich von 190° an, zers. sich bei 220°.

Des-N-methylphenyldihydroberberin gibt bei der elektrolytischen Reduktion in A. und 30%ig. H_2SO_4 an Bleikathoden unter Kühlung ein Gemisch von α - und β -Hydrobase. — α -Hydro-des-N-methylphenyldihydroberberin, $C_{27}H_{27}O_4N$, gelbliche, rhombische Prismen, aus Chlf. und A., F. 178—179°. Gibt kein Jodmethylat. — Sulfat: weiße Prismen, F. 206°, fängt bei 186° an weich zu werden und sich gelb zu färben. — β -Hydro-des-N-methylphenyldihydroberberin, $C_{27}H_{27}O_4N$, rhombische Täfelchen, aus A. und Chlf., F. 211—212°. — Chlorhydrat: weiße, an den Ecken abgestumpfte, rhombische Tafeln, aus A., F. 257°. — *Jodmethylat*, $C_{27}H_{27}O_4N \cdot CH_3J$: B. bei 100°; hellgelbe, viereckige Blättchen, aus verd. A., F. 247—248°. — Bei der Einw. von Br auf α -Hydro-des-N-methylphenyldihydroberberin in Chlf. entsteht unter Abspaltung von HBr Des-N-methylphenyldihydroberberin, Bromhydrat: F. 233°. (LIEBIGS Ann. 397. 107—17. 3/4.)

BUSCH.

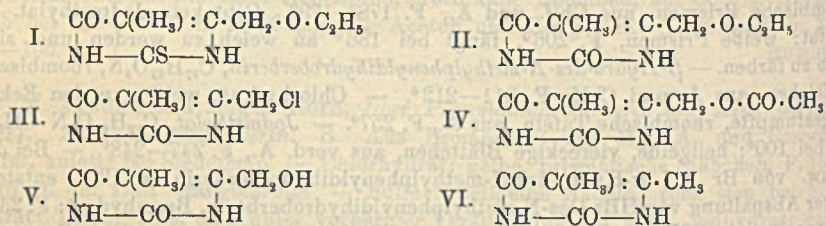
Treat B. Johnson und Zai Zing Zee, *Untersuchungen über Pyrimidine*. 60. Mitteilung. *Alkylierung mit Benzylchlorid*. (59. Mitteilung vgl. JOHNSON, KOHMANN, S. 1759.) Es sollte die Wirkung von Benzylchlorid auf ein 2-Mercaptopyrimidin des Typus I. untersucht werden, in welchem sowohl 4- als auch 5-Stellung substituiert sind, um festzustellen, ob eine stark negative Gruppe in 4-Stellung des Ringes die B. eines O-Substitutionsprod. (Imidoäther) begünstigt. Das zum Vers. gewählte 2-Äthylmercapto-5-methyl-6-oxypyrimidin-4-carbonsäure-ester (II.) reagiert leicht und normal mit Benzylchlorid und liefert in der Hauptsache eine Benzylverb., in welcher die Alkylgruppe an den N in 1-Stellung des Pyrimidinrings gebunden ist (III.).



Experimenteller Teil. *2-Äthylmercapto-5-methyl-6-oxypyrimidin-4-carbonsäureäthylester* (II.); aus Pseudoäthylthioharnstoff u. dem Na-Salz des Oxalpropion-säurediäthylesters; prismatische Krystalle (aus A.); F. 172—173°. — *2-Amino-5-methyl-6-oxypyrimidin-4-carbonsäureäthylester*, $C_8H_{11}O_3N_3$ (V.); aus dem Na-Salz des

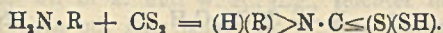
Oxalpropionsäurediäthylesters und Guanidinhodanid mit wss. NaOH; prismatische Krystalle (aus h. W.); hat keinen scharfen F. — Die Verb. II. liefert mit Benzylchlorid und Na-Äthylat *1-Benzyl-2-äthylmercapto-5-methyl-6-oxypyrimidin-4-carbonsäureäthylester*, $C_{17}H_{26}O_3N_2S$ (III.); Nadeln (aus A.); F. 69–71°; unl. in PAe.; geht bei der Hydrolyse mit starker HCl über in Äthylmercaptan und *1-Benzyl-2,6-dioxy-5-methylpyrimidin-4-carbonsäure*, $C_{13}H_{12}O_4N_2$ (IV.); hexagonale Tafeln (aus Eg.); F. 277–279° unter Aufschäumen; spaltet beim Erhitzen über den F. CO_2 ab und geht über in *1-Benzylthymine*, $C_{12}H_{12}O_2N_2$. (Amer. Chem. Journ. 49. 287–94. April. [13/1.] Sheffield Lab. YALE Univ. New Haven. Conn.) BLOCH.

Treat B. Johnson und Lewis H. Chernoff, *Untersuchungen über Pyrimidine*. 61. Mitteilung. *Pyrimidinnucleoside*. Durch Erwärmen von α -Brompropionsäureäthylester, $CH_3 \cdot CHBr \cdot CO_2 C_2H_5$, mit Äthoxyessigsäureäthylester, $C_2H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2 C_2H_5$, in Ggw. von Zn-Amalgam erhält man *Methyläthoxyacetessigsäureäthylester*, $C_2H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 C_2H_5$, Kp.₂₄ 116°. Erwärmt man diesen Ester mit $NaOC_2H_5$ und Thioharnstoff, so entsteht *2-Thio-4-äthoxymethyl-5-methyl-6-oxypyrimidin* (I.), hexagonale Tafeln aus 95%ig. A., F. 191–192°, ll. in h. W. und in h. A. Durch Kochen mit Chloressigsäure in wss. Lsg. wird dieser Körper umgewandelt in *2,6-Dioxy-4-äthoxymethyl-5-methylpyrimidin* (II.), Krystalle aus h. W.,



F. 220°, l. in h. A. Durch Erhitzen letztgenannter Verb. mit konz. HCl auf 125 bis 130° erhält man *2,6-Dioxy-4-chlormethyl-5-methylpyrimidin* (III.), prismatische Krystalle aus sd. W., F. 244–245°; eine Verb., die sich in wss. Lsg. mit Ag-Acetat umsetzt unter B. von *2,6-Dioxy-4-oxymethyl-5-methylpyrimidinacetat* (IV.), mkr. Krystalle aus 95%ig. A., F. 260–261° unter Aufschäumen, wl. in h. W. Die Verseifung dieses Acetats mittels $Ba(OH)_2$ ergibt *2,6-Dioxy-4-oxymethyl-5-methylpyrimidin* (V.), Nadeln aus h. W., F. 224–225° unter Zers. Durch Kochen mit HJ und rotem P wird letztgenannte Verb. zu *2,6-Dioxy-4,5-dimethylpyrimidin* (VI.), F. 296°, reduziert. (Journ. of Biol. Ch. 14. 307–20. April. YALE Univ.) HENLE.

Robert Uhl, *Über lösliche Metallverbindungen geschwefelter Eiweißkörper mit besonderer Berücksichtigung des Kupfers*. Lösliche Metallverbindungen aus *Eiweiß-xanthogenat* waren bisher unbekannt. Letzteres entsteht beim Behandeln von Eiweiß in alkal. Lsg. mit CS_2 oder Kohlenoxysulfid:



Das Eiweißxanthogenat kann durch Umfällen mit organischen Lösungsmitteln unter allerdings geringer Zers. gereinigt werden. Der Geruch erinnert an Senfel, der Geschmack ist pfefferartig. Gibt man zu einer frischen Lsg. von Schwefel-eiweiß eine alkalibeständige Metallsalzlsg., z. B. Kupferoxydammoniak, Chlorsilber in NH_3 , Jodkaliumquecksilberjodid, so wird das Metall an den eingeführten S des Eiweißmoleküls gebunden. Man kann so auch mit einem Überschuß von Metall arbeiten, der dann mit der Hauptmenge der Neutralsalze u. dem noch vorhandenen Alkali durch wiederholtes Umfällen mit wss. Aceton oder A. entfernt wird. Die

durch Trocknen mit A. u. Ä. bei Zimmertemp. erhaltenen amorphen Prodd. haben einen hohen Metallgehalt, sind tief gefärbt u. je nach der Eiweißart in ganz verd. Alkali oder in W. l. Sie werden aus den Lsgg. weder von physiologischer NaCl-Lsg., noch von Eiweißlsgg. ausgeflockt. Sie sind nicht dissoziiert, die Rkk. auf Metallionen versagen. Die Metalleiweißverb. sind nahezu geschmacklos, ganz schwach bitter u. nachher süßlich. Die Kupferschwefelpeptonverb. passiert selbst bei 8-tägiger Dialyse gegen dest. W. nur zum kleinsten Teil die Membran. Auch wird sie ebensowenig wie die Silberschwefeleiweißverb. durch Verdauung mit Pepsinsalzsäure und Trypsinsoda innerhalb von 6 Tagen nennenswert aufgespalten.

Tritt ein Schwermetallatom an Stelle des Alkalimetalls mit einem Atom S im Schwefeleiweiß zusammen, so erfolgt entweder möglicherweise sofort ein Zerfall des großen Moleküls, oder der gesamte Eiweißschwefel lagert sich zu Metallsulfid an das Metall an. Das Verhältnis von Metall zu S ist annähernd das der Äquivalentgewichte, es ist also für eine einheitliche Schwefelmetalleiweißverb. zu viel S vorhanden. Vielleicht kommt man daher der Wirklichkeit am nächsten, wenn man annimmt, daß in den Metallschwefeleiweißverb. ein Gleichgewicht zwischen einer wahren Metallschwefeleiweißlsg., einer Anlagerung von Metallsulfid an Albumin und freiem, molekularem, kolloidal gel. Metallsulfid besteht.

Die am geschwefelten Pepton erhaltene Kupferverb. wirkt bei subcutaner Injektion für Mäuse nicht so giftig als andere Kupferverb. Ebenso ist sie bei intravenöser Injektion bei Kaninchen relativ harmlos. Sie wird vom subcutanen Gewebe aus leicht resorbiert und in die meisten Organe, ausgenommen Gehirn und Herz, verteilt. Ein großer Teil wird von der Leber zurückgehalten und durch die Galle in den Darm ausgeschieden. Im Harn fand es sich nicht vor, Albuminurie trat nicht ein. Die baktericide Wrkg. ist in vitro stark bei Staphylokokken, negativ dagegen bei Milzbrand u. Trypanosomen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 84. 478—96. 3/5. [30/3.] Pharmakol. Inst. Univ. Wien.)

FRANCK.

Physiologische Chemie.

C. Thomae, *Zur Kenntnis der Trockenerhitzung*. (Forts. von S. 940.) Vf. hat jetzt beobachtet, daß man auch aus Laub, Gemüseblättern, Tannennadeln, Blütenblättern, Heu, Stroh, Haaren, Eihäuten, Federn, Holz, Papier, Tuch, Leinwand, Leder, Zigarren und Watte Fett, bezw. Wachs gewinnen kann. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 87. 423—24. 1/4. [Februar.] Gießen.)

POSNER.

G. Stafford Whitby, *Über einige vorläufige Beobachtungen bezüglich der Ursachen natürlicher Veränderungen im Latex von Hevea Brasiliensis*. Vf. berichtet über Unterss., die er mit Latex von kultivierter Hevea Brasiliensis ausgeführt hat. Die Ergebnisse dieser Unterss. führen ihn zu der folgenden Auffassung der Ursachen und Bedingungen der natürlichen Koagulation dieses Latex.

1. Ein koagulierendes Enzym (wahrscheinlich eine Protease) ruft durch seine Einw. Koagulation hervor, die bei Verdünnung schwieriger eintritt. 2. Besonders in den der Luft weniger zugänglichen Teilen findet eine anaerobische Zers. des Proteins statt. 3. Durch Einw. einer vom Vf. *Hevease* genannten Oxydase kann Verfärbung hervorgerufen werden. 4. Es tritt aerobische Zers. ein, die an der Oberfläche am stärksten ist und die B. eines alkal., die Fl. milchig machenden Schleimes veranlaßt. Diese aerobische Zers. ist die Ursache dafür, daß an der Luft von selbst koagulierender Latex in keinem Stadium klar wird. Diese 4 Agenzien sind unabhängig voneinander, da unter gewissen Bedingungen die einen, unter anderen Bedingungen die anderen vorwiegen. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der

Kolloide 12. 147—57. März. Vorgetragen beim 8. Intern. Kongreß f. angew. Chem. Eastern Agencies, Société Financière des Caoutchoucs.) ALEXANDER.

G. Stafford Whitby, *Über die Depolymerisation und Umwandlung des Kautschuks*. Im Anschluß an die im vorst. Ref. erörterten Unterss. berichtet Vf. über die Unters. einiger Kautschukmuster, bei denen ein allmählicher Übergang von Kautschuk zu Harz beobachtet werden konnte. Bei einem der Muster stieg der Harzgehalt im Verlauf von 16 Monaten von 9,94 bis auf 78,0%. Vf. nimmt an, daß der Kautschuk sich zuerst depolymerisiert und dann leichter Sauerstoff aufnimmt. Diese Beobachtungen können nach Ansicht des Vfs. zur Stütze der Hypothese dienen, daß der Kautschuk der Pflanze als Reservenährstoff dient. Den Ausdruck „Depolymerisation“ wendet Vf., wie es beim Kautschuk üblich ist, in dem freieren Sinne an, der lediglich eine Lockerung des Aggregatzustandes bedeuten soll. Er schlägt als bezeichnender den Ausdruck „Desaggregation“ vor. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 12. 190—93. März. The West Country, Selangor Federated Malay States.) ALEXANDER.

Theodor Panzer, *Einwirkung von Ammoniakgas auf Diastase*. III. Mitteilung. Es wurden dieselben Methoden angewandt, die bei den Unterss. über die Einw. von HCl auf Diastase und Invertase (vgl. S. 818) benutzt wurden. Die durch die Diastasepräparate aufgenommenen Ammoniakmengen sind viel kleiner als die unter gleichen Bedingungen aufgenommenen HCl-Mengen. Auspumpverss. im Vakuum-exsiccator deuten an, daß das aufgenommene Ammoniak binnen weniger Tage ganz wieder abgegeben wird, da die Präparate auf ihr ursprüngliches Gewicht zurückgingen und dieses beibehielten. Bei den ausgepumpten Diastasepräparaten kann die gefundene Aciditätsabnahme der beachteten Zunahme an formoltitrierbarem Stickstoff als äquivalent angesehen werden. Aus den theoretischen Erwägungen, die im Original eingesehen werden müssen, ist folgendes hervorzuheben: Bei Einw. des Ammoniaks auf Diastasepräparate gehen außer den vorauszusetzenden Prozessen, wie *B. von Ammoniumsalzen und physikalische Adsorption von NH₃*, noch 2 andere Prozesse vor sich, die beide mit der Abspaltung von einer der aufgenommenen Ammoniakmenge äquivalenten Menge W. verbunden sind. Nur die bei dem einen der beiden Prozesse gebildete Atomgruppe besitzt, bzw. erwirbt beim Zusammenbringen der Präparate mit W. die Eigenschaft, einerseits S., andererseits Formaldehyd zu binden; die beim anderen Prozeß gebildete Atomgruppe besitzt diese Fähigkeit nicht. Von den etwa in den Präparaten enthaltenen Aldehydgruppen ist anzunehmen, daß sie durch Ammoniak gebunden sind. Die *diastatische Wrkg.* der Fermentpräparate wird durch Einw. von Ammoniakgas nicht im mindesten geschädigt, sondern eher ein wenig gefördert. Mithin sind alle Prozesse, die das Ammoniak in den Bestandteilen der Diastasepräparate verursacht hat, und die durch Neutralisation der wss. Lsg. nicht wieder rückgängig gemacht worden sind, ohne Belang für die diastatische Wrkg. Zur diastatischen Wrkg. ist also die Anwesenheit einer unveränderten Aldehydgruppe nicht notwendig. Weiterhin scheint das Vorhandensein einer an eine alkoh. Hydroxylgruppe durch Enolbindung gebundenen Aldehydgruppe nicht notwendig. (Ztschr. f. physiol. Ch. 84. 161—88. 4/4. [18/2.]) FÖRSTER.

Theodor Panzer, *Einwirkung von Ammoniakgas auf Invertase*. IV. Mitteilung (vgl. vorst. Ref.). Es wurde dasselbe Invertasepräparat verwendet, das für die Untersuchung mit HCl benutzt war. Durch die Behandlung mit Ammoniak wurde das Aussehen des Präparates nicht merklich verändert. Die aufgenommenen Ammoniakmengen sind bedeutend kleiner, als die HCl-Mengen, die von demselben

Präparat aufgenommen werden, dagegen größer, als die von den Diastasepräparaten aufgenommenen Ammoniakmengen. Das aufgenommene NH_3 wird beim Auspumpen rasch wieder abgegeben. Außer *Adsorption und B. von Ammoniumsalzen* finden bei der Bindung des Ammoniaks seitens der Invertase noch andere chemische Prozesse statt. Diese Prozesse sind in den Vers., bei denen nicht ausgepumpt wird, andere, als in den Auspumpversuchen. Die mit NH_3 behandelten Invertasepräparate entwickelten, nachdem das Ammoniak durch Magnesiumhydroxyd entfernt war, weniger Stickstoff, als das ursprüngliche Präparat. (Unterschied von den Diastasepräparaten!) Durch Einw. von NH_3 allein wird keine Schädigung der *Fermentwrkg.* erzeugt, dagegen ist im Auspumpvers. die Fermentwrkg. geschädigt. Vermutlich ist dies durch *Anhydridbildung* bedingt, die durch B. eines beständigen Säureamids aus Ammoniumsalz eintritt, so daß demnach zur invertierenden Wrkg. freie Carboxylgruppen nötig sind. Eine Aldehydgruppe ist hierfür jedoch nicht nötig. Die chemischen Prozesse, die das Invertasepräparat mit NH_3 eingegangen ist, sind also zum Teil andere, als diejenigen, die die untersuchten Diastasepräparate eingehen können. (Ztschr. f. physiol. Chem. 84. 408—16. 29/4. [29/3.])

FÖRSTER.

Marc Bridel, *Über die Gegenwart von Gentiopikrin und Gentianose in den frischen Wurzeln des Kreuzenzians (Gentiana Cruciata L.)* (Vgl. S. 546.) Vf. konnte aus der frischen Wurzel der *Gentiana Cruciata* Gentiopikrin und Gentianose in kristallinischer Form isolieren. Saccharose war dagegen nicht nachzuweisen. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 7. 392—95. 16/4.)

DÜSTERBEHN.

I. Ibele, *Zur Chemie der Torfmoose (Sphagna)*. Das mit w. A., Ä., Bzl., Bzn. und Chlf. erschöpfend extrahierte Material (von *Sphagnum papillosum* stammend) wurde mit H_2O_2 in der Wärme behandelt. Aus der dann erhaltenen Lsg. der M. in verd. NaOH wird mit HCl eine Substanz gefällt, die beim Trocknen hornartig wird u. sich nicht mehr in NaOH löst. Sie hat mit Sphagnol den schwach sauern, phenolartigen Charakter gemeinsam, gibt aber im Unterschiede davon weder die MILLONsche, noch die Eisenchloridrk. Sie verleiht neutralen Salzlösungen (KCl, Natriumacetat) saure Rk., verhält sich also ebenso wie die Sphagnen. Aus der bei der Oxydation erhaltenen Lsg. wurde noch Ameisensäure und NH_3 gewonnen. Letzteres wurde auch nach einer Spaltung des Sphagnummaterials mit HCl in Ggw. von SbCl_3 gewonnen. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 31. 74—77. 27/3. [29/1.] Chem. Lab. der K. Bayr. Moorkulturanstalt.)

KEMPE.

Henry E. Armstrong, E. Frankland Armstrong und Edward Horton, *Studien über Kräuter. II. Variation bei cyanhaltigen Pflanzen: Lotus corniculatus und Trifolium repens*. (Forts. von Proc. Royal Soc. London, Serie B. 84. 471; C. 1912. I. 1033.) Die Unters. zahlreicher Exemplare der genannten beiden Pflanzen auf die Ggw. von HCN und von Enzymen hat ergeben, daß von *Lotus corniculatus* drei u. von *Trifolium repens* zwei Varietäten bestehen. Die normale Form von *Lotus corniculatus*, welche hauptsächlich in Südengland vorkommt, enthält sowohl ein cyanhaltiges Glucosid (Linamarin?), wie auch das entsprechende Enzym; eine zweite, in Schottland und Norwegen vorherrschende Form ist reich an Enzym, enthält aber nur Spuren des Glucosids; die dritte, seltene Form enthält auch von dem Enzym nur sehr geringe Mengen. Von *Trifolium repens* existiert eine wilde und eine kultivierte Varietät. Letztere ist frei von HCN und ohne Einw. auf Linamarin und auf Prunasin; die wildwachsende Varietät enthält HCN und hydrolysiert Linamarin und Prunasin; beide Formen enthalten eine Salicase. (Proc. Royal Soc. London, Serie B. 86. 262—69. 7/4. [23/1.*])

HENLE.

H. Fischer, *Gefrieren und Erfrieren von organischen Substanzen*. (Pharmaz. Ztg. 58. 348. 30/4. Vortrag Hauptvers. Deutschen Kältevereins. 19/4.* — C. 1911. I. 497.) SACKUR.

Th. M. Porodko, *Vergleichende Untersuchungen über die Tropismen*. IV. Mitteilung. *Die Gültigkeit des Energiemengegesetzes für den negativen Chemotropismus der Pflanzenwurzeln*. (III. Mitteilung vgl. S. 715.) Diese Arbeit gibt als Ergänzung der I. Mitteilung (vgl. Ber. Dtsch. Botan. Ges. 30. 16; C. 1912. I. 1842) die genaue Formulierung des Zusammenhanges zwischen der Konzentration des Chemotropiums und seiner Berührungsdauer mit der Wurzelspitze. Für den Eintritt der negativ chemotropen Wurzelkrümmung ist die Menge der chemischen Energie maßgebend. Der letzteren Größe ist indessen die Menge des in die Wurzelspitze eingedrungenen Stoffes proportional. Hieraus ergibt sich also, daß das Energiemengegesetz auch für den negativen Chemotropismus der Pflanzenwurzeln gültig ist. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 31. 88—94. 27/3. [19/2.] Odessa. Botan. Lab. der Univ.) KEMPE.

F. Strohmer, *Beziehungen des Lichtes zur Zuckerbildung in der Rübe*. Das regnerische u. sonnenarme Vegetationsjahr 1912 gibt keinen Anlaß, eine Änderung der früher (S. 717) dargelegten Anschauungen über die Wrkkg. des Lichtes auf das Wachstum der Zuckerrübe eintreten zu lassen. (Wochenschr. d. Zentralvereins f. d. Rübenzuckerind. 1913. 19/2.; Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. 42. 232—35. Chem.-techn. Versuchsstat. d. Zentralvereins f. d. Rübenzuckerind.) RÜBLE.

F. Medigreceanu, *Über den Mangangehalt transplantiertener Tumoren*. Transplantierte Carcinome und Sarkome von Mäusen, Ratten und Hunden wurden colorimetrisch auf ihren Gehalt an Mn untersucht. Der Mn-Gehalt der Tumoren erwies sich als sehr gering und betrug 0,000004—0,000012% des frischen Materiales. (Proc. Royal Soc. London, Serie B. 86. 174—79. 6/3. [23/1.*]) HENLE.

R. Kobert, *Beiträge zur Kenntnis der vegetabilischen Hämagglutinine*. Infolge der in den letzten 2 Jahrzehnten vorgekommenen Vergiftungen von pflanzenfressenden Haustieren durch Ricinusbeimischung zum Futter hat Vf. eingehende Unterss. über *Giftigkeit und Nachw. des Ricins* angestellt. Daneben mußten auch noch andere pflanzliche Hämagglutinine berücksichtigt werden, um Irrtümer beim Ricinnachweis auszuschließen. Die Arbeit enthält zunächst Angaben über Definition und Darstellung des Ricins, über seine Einw. auf defibriniertes verd. Blut und über die Ricinuslipase und ihre Wrkg. Die nach JALANDER hergestellte Ricinuslipase und das Ricin sind nicht identisch. Es besitzt aber das nach der JALANDERSCHEN Methode hergestellte Präparat auch die agglutinierenden und toxischen Eigenschaften des Ricins und kann weder durch Blutkörperchen, noch durch Antiricins serum vom Ricin getrennt werden. Es folgen Angaben über die Wrkg. des Ricins auf Tiere. Es ist nicht nur subcutan eingeführt, sondern auch nach Einverleibung per os stark giftig. Wenig mehr über $\frac{1}{4}$ mg Ricin pro kg Körpergewicht per os in enormer Verdünnung verfüttert, tötet Kälber noch mit Sicherheit. Freilich läßt sich durch wiederholte Verfütterung von Ricin leicht eine Immunität dagegen erzielen.

Vf. bespricht dann den Nachweis des Ricins in Futtermitteln, die keine anderen Agglutinine enthalten, an Hand einer Reihe von Beispielen aus der Praxis. Schwieriger gestaltet sich der Nachweis in einem Futtermittel, das an sich ein Agglutinin enthält. Stoffe, die, aus Pflanzensamen nach dem Verf. der Ricindarstellung gewonnen, sich den Blutkörperchen gegenüber ricinartig verhalten, sonst aber ungiftig sind, nennt Vf. *Phasine* (vgl. auch WIENHAUS, Biochem. Ztschr. 18.

228; C. 1909. II. 550). Die Unterscheidung der Phasine in Futtermitteln vom Ricin kann stets durch Einspritzverss. am Tier oder durch Ricinserum geschehen, häufig auch durch ihr Verhalten beim Erhitzen oder ihr selektives Verhalten einigen Blutarten gegenüber. Da Ricinus am häufigsten als Verunreinigung im Erdnußmehl vorkommt, gibt Vf. zwei Methoden zur Unterscheidung des Ricins vom Erdnußphasin an. Die erste Methode beruht darauf, daß das Erdnußphasin schon durch Erhitzen binnen 1 Stde. bei 70° denaturiert wird, die andere darauf, daß es keine agglutinierende Wrkg. auf das Blut von Meerschweinchen, Ratte, Pferd, Hund, Taube und anderen hat.

Eine Verunreinigung, die vereinzelt im Erdnußkuchen vorkommt, sind Croton-samen. Das sehr giftige Crotonöl läßt sich vom Ricinusöl durch Einspritzungs-verss. mit Fröschen unterscheiden (vgl. Original). Das Hämagglutinin der Croton-samen, das *Crotin*, unterscheidet sich vom Ricin in ähnlicher Weise, wie das Erdnußphasin. Auch das *Abrin*, das Hämagglutinin der Paternostererbse, läßt sich ziemlich leicht vom Ricin unterscheiden. Das *Robin*, ein agglutinierender Körper aus der Rinde von *Robinia pseudacacia* scheint nicht giftig zu sein. Die giftige Wrkg. von Robinienrinde wird wahrscheinlich durch ein Alkaloid oder Glykosid hervorgerufen. — In den Samen folgender Pflanzen wies Vf. Phasine nach: *Robinia*, Sojabohnen, *Wistaria sinensis*, *Wistaria speciosa*, *Caragana arborescens*, *Canavalia ensiformis*, *Ormosia coccinea*, *Dolichos Lablab* (Helmbohne), *Sphenostylis stenocarpa*, *Voandzeia subterranea* (Erderbse), *Medicago sativa*, *Melilotus coeruleus*, *Lotus corniculatus*. Nicht bestätigen konnte Vf. die Angabe von MENDEL (Archivio di Fisiologia 7. 168), daß auch in *Hesperis matronalis* ein Agglutinin vorhanden ist. — Einige Pflanzen enthalten statt der Phasine Hämolsine, z. B. *Vigna sinensis* *Sarothamnus scoparius*. (Landw. Vers.-Stat. 79 und 80. 97—205. Rostock. Inst. f. Pharmakologie und physiol. Chemie der Univ.) KEMPE.

H. E. Roaf, *Das Freiwerden von Ionen und die Sauerstoffspannung von Geweben während der Aktivität*. Durch Tetanisierung des *Musculus sartorius* vom Frosch, Anlegen von Kalomelektroden, Ersatz einer Kalomelektrode durch eine andersartige Elektrode und Messung der Potentialdifferenz ließ sich nachweisen, daß bei der Kontraktion des Muskels H-Ionen frei werden u. die O-Spannung abnimmt. (Proc. Royal Soc. London, Serie B. 86. 215—18. 6/3. [20/2.*]) HENLE.

Henry O. Feiss und W. Cramer, *Beiträge zur Histochemie des Nerven. Über die Natur der Wallerschen Degeneration*. Herausgeschnittene Nervi ischiadici und poplitei von Katzen wurden unter wechselnden Bedingungen aufbewahrt, gefärbt und mkr. untersucht; analoge Verss. wurden angestellt mit Nerven, die man nicht herausgeschnitten, aber am lebenden Tiere durch Abbindung oder Exzision eines zentral gelegenen Stückes hatte degenerieren lassen. Die Veränderungen, welche herausgeschnittene und bei Körpertemp. in RINGERScher Lsg. oder in Blutserum aufbewahrte Nerven in der Struktur der Markscheide in Osmiumsäurepräparaten zeigten, glichen den frühen Veränderungen, welche die gleichen Nerven erlitten, wenn sie im lebenden Tiere der Degeneration anheimfielen; nur zeigte sich bei den außerhalb des Körpers aufbewahrten Nerven eine weniger klare Färbung des zerstörten Marks, welches ein flockiges Aussehen hatte. — Die in RINGERScher Lsg. außerhalb des Körpers aufbewahrten Nerven zeigten die MARCHISche Rk. nicht u. wiesen keinerlei Zeichen von Kerntätigkeit auf. (Proc. Royal Soc. London, Serie B. 86. 119—27. 7/2. [23/1.*] Edinburgh. Physiol. Abt. d. Univ.) HENLE.

Emil Abderhalden und Arno Ed. Lampé, *Zu E. Grafes Erwiderung auf unsere Kritik seiner Stickstoffstoffwechselversuche* (vgl. S. 1889). Schlußbemerkung.

(Ztschr. f. physiol. Ch. 84. 361—62. 22/4. [7/4.] Halle a. S. Physiolog. Inst. der Univ.) FÖRSTER.

Otto Cohnheim, *Zur Physiologie der Nierensekretion*. II. Mitteilung. (I. Mitteilung vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 80. 95; C. 1912. II. 1832) Es wurde untersucht, ob sich an der isolierten, aus dem Körper entfernten Niere eine Bindung von Kochsalz u. Traubenzucker an die festen Bestandteile der Niere nachweisen ließ, u. ob bei dieser Bindung eine bestimmte Schwelle zu erkennen war. Es zeigte sich, daß Kochsalz und Traubenzucker von der lebensfrischen körperwarmen Niere aus einer Lsg. chemisch aufgenommen und in einer lockeren Fixation, die durch Siedehitze gel. wird, festgehalten wurde. Bei der Bindung dieser Stoffe durch die Niere ist gerade so wie bei der Sekretion durch die Niere eine bestimmte Schwelle vorhanden; unterhalb dieser Schwelle bindet die Niere nichts, oberhalb derselben sofort erhebliche Mengen. Die Grenze liegt für das Kochsalz scharf bei 0,6%, für Traubenzucker zwischen 0,3 u. 0,4%. Die absoluten Mengen des Kochsalzes, die gebunden sind, wechseln stark. Dies hängt vermutlich davon ab, ob die Niere sich im Moment des Vers. gerade im Stadium der Salzsekretion befand oder nicht. Für Traubenzucker wurde speziell nachgewiesen, daß sein Verschwinden aus der Lsg. nicht durch Verbrennen in der Niere, sondern durch lockere, in der Hitze lösbare Fixation an die Nierenstücke bedingt war. Kochsalz und Traubenzucker stören sich gegenseitig in ihrer Bindung. Die Bindung des Zuckers erfolgt nur bei Körpertemp., in der Kälte gar nicht oder in viel geringerem Umfange. *Phlorrhizin* beeinflußt die Schwelle der Zuckerbindung nicht. Die chemische Bindung an Zellbestandteile, durch welche die Stoffe aus der Lsg. ausgefällt werden, ist die Voraussetzung der Sekretion.

Bei Verss., Kochsalz der Leber und Muskeln zu entziehen, wurde gefunden, daß immer NaCl zurückgehalten wird; eine Gesetzmäßigkeit, eine Schwelle, wurde hierbei jedoch nicht beobachtet. Bei den Muskeln nahm in hypotonischen Lsgg. die Flüssigkeitsmenge deutlich ab. (Ztschr. f. physiol. Ch. 84. 451—67. 3/5. [28/3.] Heidelberg. Physiolog. Inst. d. Univ.) FÖRSTER.

Wilhelm Stepp, *Bemerkung zu der Arbeit Abderhaldens: „Weitere Versuche über die synthetischen Fähigkeiten des Organismus des Hundes“*. Verteidigung der seitens des Vfs. in seiner Arbeit über die Unentbehrlichkeit der Lipide (vgl. S. 309) vertretenen Ansichten. (Ztschr. f. physiol. Ch. 84. 359—60. 22/4. [21/3.] Gießen.) FÖRSTER.

Edward Mellanby, *Der Stoffwechsel stillender Frauen*. Der Harn stillender Frauen wurde auf seinen Gehalt an N, Kreatinin u. Kreatin untersucht. Von der Involution des Uterus erwies sich die Kreatinausscheidung der Wöchnerinnen als unabhängig; eine Frau, welche durch Kaiserschnitt entbunden, und deren Uterus gleichzeitig exstirpiert worden war, schied ebensoviel Kreatin aus wie eine andere mittels Kaiserschnitts entbundene Frau, deren Uterus man intakt gelassen hatte. — In den ersten Tagen nach der Entbindung stieg das Verhältnis Kreatin : Kreatinin allmählich an, u. zwar in annäherndem Parallelismus zu der Zunahme der Aktivität der Brustdrüse u. der Entw. der Milch aus Colostrum. Die Gewichtszunahme der an der Brust genährten Kinder war annähernd proportional der Menge des im Harn der Mutter ausgeschiedenen Kreatins. Setzte infolge von Toxämie die Tätigkeit der Brustdrüse nach der Geburt des Kindes nicht rechtzeitig ein, so erfolgte auch die Ausscheidung von Kreatin entsprechend verspätet. Bei frühzeitiger Unterdrückung der Tätigkeit der Brustdrüse durch Fieber und Brustdrüsenabschwächung hörte auch die Kreatinausscheidung auf, wogegen sie durch Abführmittel oder

straffe Brustverbände nicht beeinträchtigt wurde. — Die Verabreichung von Casein an eine Gebärende beeinflusste die Kreatinausscheidung ebensowenig wie der Zusatz von Lactose oder Glucose zur Nahrung. — Kaninchen scheiden während der Trächtigkeit ebenso wie schwangere Frauen abnorme Mengen von Kreatin aus; die Kreatinausscheidung hört aber beim Kaninchen nach Beendigung des Geburtsaktes sofort auf. Eine Kuh schied im Gegensatz dazu noch, nachdem sie ihre Plazenta verzehrt hatte, große Mengen Kreatin im Harn aus. (Proc. Royal Soc. London, Serie B. 86. 88—109. 7/2. [23/1.*])
HENLE.

S. A. Gammeltoft, *Untersuchungen über den Stickstoffwechsel während der Gravidität*. In einer großen Anzahl von Verss. an verschiedenen Tieren wurde die N-Ausscheidung während der Schwangerschaft verfolgt. Da Ratten sich als ungeeignet erwiesen, kamen Kaninchen, Hunde und eine Ziege zur Anwendung. Die Ergebnisse sind in folgenden Sätzen zusammengefaßt. Die normal fortschreitende Schwangerschaft bedingt eine N-Ablagerung, die der in den Föten und der Placenta stattfindenden N-Anhäufung parallel verläuft. Bei konstantem, nicht zu reichlich bemessenem Futter ist die Ablagerung nicht größer, sondern eher etwas kleiner als der Verlust, den der Mutterorganismus durch die Geburt erleidet, so daß die Trächtigkeit jedenfalls keinen N-Gewinn bringt. Dagegen kann bei der Aufnahme beliebig großer Futtermengen ein N-Ansatz stattfinden, der aber nicht durch die Schwangerschaft als solche bedingt zu sein braucht. Bei allen Verss. wurde, gewöhnlich im zweiten Viertel der Schwangerschaft, die sogen. negative Phase beobachtet, d. h. eine Periode des N-Verlustes, wahrscheinlich bedingt durch gewisse, noch nicht näher zu präzisierende Anforderungen der Föten an den mütterlichen Organismus, die durch die N-haltigen Stoffe des Futters nicht befriedigt werden können.

Das Verhalten der Diuresis bei trächtigen Hunden, sowie bei der Ziege wird in Kurvenform dargestellt. Es ergibt sich ein dauerndes Ansteigen der Harnmenge bis zum Partus, dann schroffes Abfallen. Weiterhin wird das Verhalten einzelner Harnbestandteile dargelegt. Hinsichtlich des *Harnstoffs* wird festgestellt, daß während der normalen Gravidität im Verhältnis zwischen Harnstoff-N u. Gesamt-N keine die normalen Schwankungen überschreitenden Verschiebungen eintreten. Dagegen ist die Menge des NH_3 sowohl absolut als relativ im Verhältnis zum Gesamt-N während der Schwangerschaft vermehrt. Das gleiche gilt für die Menge der formoltitrierbaren Stoffe des Harns während der Schwangerschaft des Weibes; bei den Tieren ist diese Zunahme absolut nur gering, relativ indessen ebenfalls deutlich ausgeprägt. Die *Harnsäurewerte* schwanken auch während der Schwangerschaft nur innerhalb der normalen Grenzen. Die *Hippursäureausscheidung* zeigte nur im Vers. an der Ziege ein charakteristisches Verhalten, und zwar eine merkliche Abnahme bis zum Partus. Endlich ist die Menge des *Gesamtkreatinins* während der Schwangerschaft erhöht; gleichzeitig tritt *Kreatin* in vermehrter Menge im Harn auf. (Skand. Arch. f. Physiol. 28. 325—432. 30/4. [15/3.] Helsingfors. Physiol. Inst. d. Univ.)
RIESSER.

Otto Cohnheim, *Die Wirkung vollständig abgebauter Nahrung auf den Verdauungskanal*. Vf. hat im Zusammenhang mit den Verss. ABDERHALDENS (Ztschr. f. physiol. Ch. 77. 22—58; C. 1912. I. 1727) untersucht, wie die abgebaute Nahrung, deren Aminosäurengemisch vom Organismus wie das Eiweiß verwertet wird, auf die Verdauungsorgane wirkt. Es wurden an Hunden mit Duodenalfisteln sowohl Lsgg. von Erepton, das nach ABDERHALDENS Angaben von den Höchster Farberwerken hergestellt wird, sowie das von THEINHARDTS Nahrungmittelgesellschaft in den Handel gebrachte Hapan verfüttert und das Verhalten von Sekretion und

Motilität beobachtet, wobei das, was sich aus den Fisteln entleerte, immer wieder nachgespritzt wurde. Unter Umrechnung des N-Gehaltes des Hapans von 10%, bzw. von 12,7% für das Erepton auf die gleichen Gehalt habenden Fleischmengen u. die bei deren Verdauung hervorgerufenen Sekretmengen ergaben sich annähernd gleiche Mengen. Der Organismus verwendet also auch auf die abgebaute, schon verdaute Nahrung fast ebensoviel Sekret wie auf die unveränderte Nahrung, und die völlig gel. abgebaute Nahrung passiert den Magen auch nicht schneller wie die ursprünglichen Nahrungsmittel.

Wurde aber nüchternen Hunden mit Duodenal- und Magenfisteln Lsgg. von Hapan und Erepton per rectum injiziert, so bewirkte die vom Dickdarm absorbierte Nahrung keine Sekretion. Es ist also erwiesen, daß die spezifisch dynamische Wrkg. bei per os und per rectum zugeführter Nahrung gleich groß ist u. unabhängig von der Tätigkeit der Verdauungsdrüsen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 84. 419—24. 3/5. [29/3.] Heidelberg.)
FRANCK.

Erwin Thomsen, *Über die Einwirkung des Zuckers auf die Verdauung.* Unter Benutzung einer von COHNHEIM (vgl. vorst. Ref.) angegebenen Versuchsanordnung (im Original ausführlich beschrieben) und auf seine Veranlassung wurde an mit Magen-, Duodenal- oder anderen seitenständigen Darmfisteln versehenen Hunden die Einw. des Zuckers auf die Verdauung untersucht. Die Versuchsanordnung erlaubte, die Gesamtentleerungsdauer, die Gesamtmenge der Sekrete und den Verlauf der Entleerung des Magens und der Sekretionen zu beobachten. Vf. konnte feststellen, daß Rohrzucker auf den Magen direkt nicht einwirkt und auch die Pankreas- und Gallensekretion nicht beeinflußt. Dagegen wird die längere Verweilungsdauer der Nahrung im Magen dadurch bewirkt, daß in der Magenentleerung Pausen eintreten, während derer sich die Sekrete ergießen. Diese Wrkg. geht jedoch nicht vom Magen, sondern vom Dünndarm aus, da der Zucker, der auch in großen Quantitäten fast vollständig vom Dünndarm resorbiert wird, die Resorption des Speisebreis verlangsamt und denselben so länger der Wrkg. der HCl aussetzt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 84. 425—36. 3/5. [23/3.] Heidelberg.)
FRANCK.

J. A. Gunn und F. B. Chavasse, *Die Wirkung von Adrenalin auf Venen.* Wurden Ringpräparate von Schafsvenen der Einw. von Adrenalin ausgesetzt, so erfolgte eine Verringerung des Kalibers wie bei Arterien. Auf im Ruhezustand befindliche Ringe aus der Vena cava superior nahe ihrer Einmündung in das Herz wirkte Adrenalin in der Weise ein, daß sie sich rhythmisch u. kräftig kontrahierten. (Proc. Royal Soc. London, Serie B. 86. 192—97. 6/3. [6/2.*] Oxford. Pharmakol. Lab.)
HENLE.

Gertrude D. Bostock, *Zur Kenntnis der Säureintoxikation.* SALKOWSKIS Beobachtung (Virch. Arch. 58), daß Kaninchen bei „saurer Nahrung“ Alkali von ihrem Körper abgeben u. an dieser Alkalientziehung zugrunde gehen, Hunde dagegen große Mengen von SS. vertragen, hatte als ein wichtiger Unterschied zwischen Herbivoren und Carnivoren EPPINGER (Wien. klin. Wchschr. 1906. 19. Nr. 5) angeregt zu untersuchen, ob man Kaninchen vor dieser Säureintoxikation schützen könne, wenn man gleichzeitig im Organismus NH_3 -abspaltende Substanzen verfüttert. Seine Verss., die eine positive Schutzwrkg. von Glykokoll, Alanin, Asparagin u. Carbamid ergaben, wurden von der Verfasserin nachgeprüft u. dabei gefunden, daß gleichzeitig subcutane Injektion von Glykokoll bei Säurezufuhr an mit Hafer gefütterte Kaninchen eine Verzögerung des Säuretodes zwar hervorruft, sie aber doch nicht gänzlich zu schützen vermag. Essigsäures Ammonium beschleunigt den Tod. Es ist aber bei Säurevergiftung von Kaninchen eine absol. Vermehrung

des NH_3 -Gehaltes im Harn zu beobachten, die noch gesteigert wird, wenn Glykoll oder Ammoniumacetat gleichzeitig mit der S. verfüttert wird. (Ztschr. f. physiol. Ch. 84. 468—77. 3/5. [28/3.] Chem. Abt. des pathol. Inst. d. Univ. Berlin.)

FRANCK.

Henri Dominici, Simone Laborde und Albert Laborde, *Untersuchung über die Injektionen von Radiumsalzen*. Vff. untersuchten, in welcher Weise sich die l. u. unl. Radiumsalze im Organismus verteilen, wenn sie in das Muskelgewebe oder das Venensystem injiziert werden. Radiumsulfat bleibt längere Zeit im Organismus; nach 25 Tagen wurden noch 50%, nach 90 Tagen noch ca. 5—10% im Organismus (Kaninchen) gefunden. Bei der Injektion in das Venensystem verteilt es sich in den verschiedenen Organen, bei der Injektion in die Muskeln bleibt es längere Zeit an der Injektionsstelle. Im letzteren Falle blieben nach 131 Tagen noch 50% der injizierten Dosis im Organismus. Radiumbromid wird etwas schneller eliminiert; nach 137 Tagen können noch 25% der angewandten Menge im Organismus bleiben. Die Knochen halten das als Bromid injizierte Ra in bemerkenswerter Menge zurück. Bezüglich der quantitativen Verteilung in den einzelnen Organen (Lunge, Leber, Gehirn, Magen etc.) sei auf die tabellarischen Zusammenstellungen im Original verwiesen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 1107—9. [7/4.*])

BUGGE.

Gärungschemie und Bakteriologie.

N. L. Söhngen, *Einfluß einiger Kolloide auf die alkoholische Gärung*. Der Einfluß der Kolloide auf die Gärungsfunktion zeigt sich, wenn man die Gärungen mit und ohne Kolloid unter solchen Umständen vor sich gehen läßt, daß Hefewachstum ausgeschlossen ist. Dies wird der Fall sein, wenn Gärungen stattfinden zwischen der Maximumtemp. des Hefewachstums u. derjenigen der Gärungsfunktion, jedoch unterhalb der Temp., bei welcher während des Vers. Absterben der Hefe stattfindet. Die Maximumtemp. des Hefewachstums wurde zu ungefähr 38° gefunden; zwischen 38 u. 40° wächst die Hefe nicht, und die Gärungsfunktion nimmt auch während 2 Stunden nicht ab. Bei dieser Temp. von 38—40° wurde also die Gärung gehalten, um den Einfluß der Kolloide zu bestimmen. Die Verss. hatten nachstehende Resultate:

1. Alkalisalze der Humussäuren wirken schädigend auf den Prozeß der alkoh. Gärung. — 2. Kolloidales Eisen-, Aluminium-, Siliciumoxyd u. Humussäure fördern weder, noch verzögern sie beträchtlich die alkoh. Gärung. — 3. Biokolloide, wie Torf, Filtrierpapier, Blutkohle und Gartenerde, wirken stark beschleunigend auf den Prozeß der alkoh. Gärung. a) Die Gärungsfunktion, die Aktivität der Hefezelle wird in dem Kulturmedium (5 g Glucose, 5 g Preßhefe, 50 ccm W.) bei Anwesenheit dieser Kolloide um 50% gesteigert. b) Das Wachstum der Hefe, in einem mit wenig Hefe geimpften Kulturmedium (3—10% Glucose in Hefewasser), wird ebenfalls um etwa 50% erhöht. — 4. Der günstige Einfluß dieser Kolloide auf den Prozeß der alkoh. Gärung ist der niedrigeren Kohlensäurekonzentration in der Kulturfl. zuzuschreiben. Infolge ihres schnellen Entweichens daraus durch Bläschenbildung wird das Kulturmedium nicht mit Kohlensäure übersättigt. — 5. Das Freiwerden des Gases aus einer mit ihr übersättigten Lsg. durch Biokolloide (und in sehr geringem Maße durch scharfeckige Körper) ist die Folge des Anwachsens zu Gasblasen von auf Kolloiden durch Oberflächenspannung entstandenen kleinen Gasbläschen, welche den Prozeß sozusagen einleiten.

Durch diese Unterss. werden die Resultate der Arbeit von MOUFANG über eine katalytische Wrkg. toter Hefezellen auf die Gärung (S. 1446) erklärt. (Folia

Microbiologica, Holländische Beiträge zur gesamten Mikrobiologie 2. 27 Seiten. Sep. vom Vf. Inst. f. Mikrobiologie Techn. Hochschule Delft.) BLOCH.

Gustav Dreyer, *Beiträge zur Chemie der Hefe. I. Über die Natur der Zellmembran. II. Untersuchungen über das Hefeneiweiß.* Die Hefenmembran betrachtet Vf. als eine *Hemicellulose* und bezeichnet sie als *Mannodextran*. Das aus der Hefe durch Behandlung mit Alkalien oder Kochen mit W. erhaltliche *Gummi* ist vermutlich in der Zellwand nicht präformiert; es wird vielmehr aus dem größeren Komplex der Hemicellulose abgespalten. Bei der Hydrolyse lieferte das Gummi Mannose und Dextrose zu gleichen Mengen und 0,35% Pentosane. — Der Körper, welcher nach Befreiung der Hefe von Eiweiß u. Gummi nach dem Verfahren von SALKOWSKI erhalten wird, ist *Glykogen* oder eine diesem nahestehende Substanz; er ist wohl identisch mit der von SALKOWSKI als Erythrocellulose bezeichneten Substanz (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 497; C. 94. I. 624). Dieses Kohlenhydrat findet sich in frisch abgetöteter, untergäriger Hefe in größeren Mengen; dagegen in Membranen, welche (wie die zu den Verss. angewandten) durch Autodigestion der Hefe gewonnen wurden, ist es nur in Spuren vorhanden, weil es dabei hydrolysiert wird. Am Aufbau der Zellwand ist der Körper nicht beteiligt. — Aus frischer Preßhefe läßt sich koagulierbares Eiweiß gewinnen (bis zu 12% der Trockensubstanz). Entgegen früheren Auffassungen behauptet Vf., daß es aus dem plasmatischen Zellinnern der Hefe stammt. Es besteht aus 40% Globulin und 60% Albumin. — Die durch Autolyse des Zellinhalts gewonnenen Häute waren N-frei u. machten 19% der Hefentrockensubstanz aus. — Die Verss. wurden mit gepreßter untergäriger Bierhefe ausgeführt. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 36. 201—6. 26/4. Gärungsschem. Lab. d. Techn. Hochschule. München.) SCHÖNFELD.

P. Lindner und O. Schmidt, *Die Widerstandsfähigkeit eines bei verschiedenen Temperaturen herangezüchteten Hefenmaterials gegenüber verschiedenen Desinfektionsmitteln und der Einfluß der Temperatur während Einwirkung der letzteren.* II. (I. Abh. vgl. S. 2059.) Die Widerstandsfähigkeit verschiedenen Desinfektionsmitteln gegenüber ist abhängig von der Temp. der Züchtung, vom Nährmedium u. von der Hefenart. Gegen ein und dasselbe Desinfektionsmittel verhalten sich die Hefen verschieden, je nach der Züchtungstemp. Die optimale Temp. für die Züchtung des widerstandsfähigsten Materials wechselt mit der Hefe. Die Zerstörungskraft des Desinfektionsmittels bleibt zwischen 10 und 25° unverändert. (Wechschr. f. Brauerei 30. 265—68. 3/5. Botan. Lab. der V. L. B.) SCHÖNFELD.

Tadeusz Koźniewski, *Untersuchungen über die chemische Zusammensetzung der Tuberkelbacillen.* I. Teil. Die meisten zur Extraktion der Tuberkelbacillen vorgeschlagenen Lösungsmittel eignen sich hierzu nur schlecht, da sie mit den Bakterien eine Emulsion bilden, die durch die Poren der Extraktionshülse hindurchgeht. Das ist nicht der Fall bei absol. A., Methylalkohol u. Aceton. Vf. extrahiert die Tuberkelbacillen erst mit k. A., dann mit h. Aceton. Die so gewonnene Substanz entspricht etwa der Formel $C_{24}H_{48}O_2$ u. scheint ein Ester zu sein. — Durch Extraktion der Tuberkelbacillen mit verd. Mineralsäure erhielt Vf. Lsgg., die bis 2% Zucker enthielten, aber nicht optisch aktiv waren. Erst nach der Vergärung durch Hefe wurden sie linksdrehend. — Durch Erhitzen der Bakterien im Autoklaven bei 170° wurde eine dextrinähnliche Substanz gewonnen, die l. in h. W. war, mit A. u. neutralem Bleiacetat einen Nd. gab und FEHLINGS Lsg. erst nach dem Erhitzen mit SS. reduzierte. Die Lsg. dieser Substanz war optisch inaktiv, auch nach der Hydrolyse mit SS. Die Hydrolysenflüssigkeit wurde aber durch Vergärung linksdrehend. — Chitin ließ sich in den Tuberkelbacillen nicht nach-

weisen. — Die Widerstandsfähigkeit der Tuberkelbacillen gegen SS. führt Vf. auf das Kohlenhydrat zurück, das wie eine Membran das Bacterium umgibt. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1912. Reihe A. 942—51. [2/12. 1912*].) KEMPE.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

R. Falck, *Über die Erkennung und Unterscheidung des echten Hausschwammes*. (Vgl. Pharmaz. Ztg. 53. 940; C. 1909. I. 101.) Bericht über neuere Ergebnisse der Hausschwammforschung. Um Irrtümern bei der Erkennung u. Unterscheidung des echten Hausschwammes vorzubeugen, gibt Vf. eine tabellarische Zusammenstellung der wichtigsten Merkmale verschiedener Meruliusarten. Der Nachweis beruht, bei Vorhandensein des Fruchtkörpers oder der warzenähnlichen Stränge, auf Feststellung der anatomisch-morphologischen Merkmale. Liegt befallenes Holz oder junges Mycel vor, so ist der Nachweis durch kulturelle Prüfung zu erbringen. Diese beruht auf dem Ausstrahlen von Mycelbüscheln in feuchter Kammer. Die optimale Temp. beträgt 20°. (Pharmaz. Ztg. 58. 346—48. 30/4. Hamm-Münden.) SCHÖNFELD.

Henry E. Armstrong und **C. A. Klein**, *Das Verhalten von Farben unter den Bedingungen der Praxis, mit besonderer Berücksichtigung der gegen die Bleifarben erhobenen Vorwürfe*. Die Arbeit ist zum großen Teil scharfe Polemik gegen BALY (vgl. Journ. Chem. Soc. Ind. 31. 515; C. 1912. II. 1046). Es wird gezeigt, daß die beim Trocknen von Bleiweißpasten und -farben entwickelten Dämpfe kein Blei enthalten, dagegen aus Terpentinöl bestehen, zumeist gemischt mit Oxydationsprodd. des Öls, u. daß letztere bei allen Farben auftreten, welche trocknende Öle enthalten. Ein einfacher und sicherer Nachw. derartiger flüchtiger Prodd. läßt sich mit Hilfe der Blätter von *Aucuba Japonica* (japan. Lorbeer) führen, die sich bei Ggw. der Dämpfe flüchtiger Subst. mehr oder weniger rasch schwärzen, und zwar infolge der durch das Eindringen der Dämpfe in Öffnungen an der Unterseite des Blattes ausgelösten Spaltung des Glucosids Aucubin durch ein korrespondierendes Enzym.

Durch Tierversuche wurde festgestellt, daß die beim Trocknen des Öls unter den Bedingungen der Praxis entstehenden Oxydationsprodd. harmlos sind. Die bei trocknenden Farben öfter beobachteten Vergiftungserscheinungen sind dem Terpentinöl zuzuschreiben, und in vielen Fällen dürften auch vermeintliche *Blei-
vergiftungen* auf Terpentinöl zurückzuführen sein. Die Hauptgefahr beim Arbeiten mit Bleifarben beruht lediglich in der mechanischen Behandlung derselben, also Zerstäuben, Verspritzen etc. (Journ. Soc. Chem. Ind. 32. 32. 320—31. 15/4. [3/2.*].) HÖHN.

F. Černý, *Melnikerweine*. Es sind böhmische Weine; die Analysen von 20 roten (von blauen Burgunder-, Portugieser- oder St. Laurenttrauben) u. 10 weißen (von Riesling-, Traminer- oder Sylvanertrauben) Weinen werden gegeben. Es schwankt bei (g in 100 cem):

	Rotweinen	Weißweinen
Alkoholgehalt von	6,73 — 9,70	7,26 — 9,92
Extraktgehalt „	2,07 — 3,82	1,71 — 2,68
Glyceringehalt „	0,65 — 1,12	0,80 — 1,24
freie S. „	0,48 — 0,84	0,46 — 0,67
flüchtige S. „	0,04 — 0,13	0,05 — 0,10
Mineralstoffe „	0,182 — 0,392	0,142 — 0,220

Das Alkoholglycerinverhältnis schwankt zwischen 100 : 7 bis 100 : 14; es beträgt XVII. 1. 145

im Mittel für die Rotweine 100:11, die Weißweine 100:10. Das Verhältnis Mineralstoffe zu Extrakt ist meist gleich 1:10. Der Phosphorsäuregehalt der Asche ist sehr hoch; er steigt in 2 Fällen auf 22,71% (Rotwein) und 20,24% (Weißwein) der Asche. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 25. 486—89. 15/4. [5/2.] Prag. Önopomolog. Lab. d. Landw.-physiolog. Versuchsstat. bei der K. K. Böhm. Techn. Hochschule.) RÜHLE.

R. Haid, *Über den unvergärbaren Zucker (Pentose) und die Furfurobildung im Wein.* Unabhängig von PASQUERO und CAPPÀ (Gazz. chim. ital. 41. II. 349; C. 1912. I. 857) ist Vf. zu dem Resultat gekommen, daß das bei der Destillation von Wein sich bildende Furfurol nicht aus der l-Arabinose stammen kann. Denn Arabinose liefert beim Destillieren mit Apfel- oder Weinsäure kein Furfurol. Letzteres muß sich aus einer anderen noch nicht nachgewiesenen Pentose des Weines bilden. (Ztschr. f. Gärungsphysiologie, allg., landwirtschaftl. u. techn. Mykologie 2. 107—9. Klosterneuburg. Chem. Vers.- u. Hefereinzuchtlaboratorium d. höheren Lehranstalt f. Wein- u. Obstbau.) KEMPE.

R. Böhme, *Kakao- und Schokoladefabrikation.* Bericht über Fortschritte in den Jahren 1905—1912. (Chem.-Ztg. 37. 517—19. 20/4.; 542—43. 3/5.; 574 bis 575. 10/5.) BLOCH.

W. Brunetti, *Serbische Pflaumenmuse des Jahres 1911.* (Vgl. Vf., Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 22. 408; C. 1911. II. 1741.) Die Analysen von 8 Proben werden angegeben; sie zeigen eine Bestätigung der früheren Ergebnisse (l. c.). Der Gehalt an Glucose übersteigt etwas den an Fructose. Das Verhältnis beider Zucker schwankt zwischen 1:0,83 u. 1:0,99; es beträgt im Mittel 1:0,90. Der Gehalt an Invertzucker schwankt zwischen 57,33 und 72,64%, er beträgt im Mittel 62,54% der Trockensubstanz. Der Gehalt an zuckerfreiem Extrakt schwankt zwischen 16,72 u. 32,67%, er beträgt im Mittel 26,52% der Trockensubstanz. Der Wassergehalt schwankt zwischen 33,93 und 43,83%, im Mittel beträgt er 40,14%. Saccharose ist nicht vorhanden. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 25. 494—96. 15/4. [19/2.] Belgrad. Kgl. Serb. Staatslab.) RÜHLE.

Robert Cohn, *Über die Bestimmung des Lecithins in Lecithinpräparaten.* Die Arbeit bildet einen kurzen Auszug einer früheren Veröffentlichung des Vfs. (vgl. S. 1129). (Pharmaz. Ztg. 58. 265—66. 2/4. Berlin W. 15.) GRIMME.

Medizinische Chemie.

H. S. Ranken, *Vorläufiger Bericht über die Behandlung menschlicher Schlafkrankheit mit metallischem Antimon.* Mit intravenöser Injektion einer Suspension von metallischem Sb in physiologischer NaCl-Lsg. wurden in vielen Fällen von menschlicher Schlafkrankheit gute Erfolge erzielt. (Proc. Royal Soc. London, Serie B. 86. 203—15. 6/3. [6/2.*].) HENLE.

Ehren, *Der Harn in der Meningitis.* Vf. gibt die Analyse des Harns eines an Meningitis erkrankten Patienten, sowie die Harnanalyse desselben Patienten, der in der Rekonvaleszenzperiode eine Staphylokokkeninfektion zeigte. Im Meningitisharn war die vorübergehende Ggw. von Glucose bemerkenswert, im Staphylokokkenharn die reichliche Anwesenheit von Oxalsäure. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 7. 349—52. 1/4. Briancon.) GUGGENHEIM.

Hans Aronson und Paul Sommerfeld, *Weitere Mitteilungen über die Giftigkeit des Harns bei Masern und anderen Infektionskrankheiten.* (Vgl. Dtsch. med. Wochenschr. 38. 1733; C. 1912. II. 1488.) Die Eigenschaften des im Urin enthaltenen Giftes sprechen nicht gegen die Ggw. einer organischen Base. Andererseits lag auch die Möglichkeit vor, daß die Agf. auf eine vermehrte Ausscheidung schon im n. Harn vorhandener anorganischer Stoffe beruht, z. B. der Kaliumsalze. In der Tat erwies sich die Urinasche, in der entsprechenden Menge W. oder physiologischen NaCl-Lsg. gel., bisweilen ebenso giftig, manches Mal sogar erheblich giftiger, als der Urin selbst. Dabei wurde beobachtet, daß der Harn eines gesunden Kindes völlig ungiftig, die Harnasche aber sehr giftig war. Der Kaligehalt dieses Urins betrug 0,104% KCl; nach den Verss. der Vf. bewirken erst 0,0125 g KCl, intravenös injiziert, den akuten Tod eines Meerschweinchens von 190 g.

Die (über 500 Tier-)Verss. bestätigen, daß eine erhöhte Harngiftigkeit bei einigen Infektionskrankheiten besteht, u. zwar bei solchen, bei denen die Affektion der Haut eine große Rolle spielt (Masern, Serumexanthem, Varizellen, Fourth-disease, nicht aber Scharlach). Die Verss. werden weitergeführt nach der Richtung hin, ob die Giftigkeit bedingt wird durch Kaliumsalze mit in Verb. den an und für sich weniger giftigen Stoffen (Harnstoff, Xanthinkörpern), ob die Mineralstoffe die Hauptrolle spielen, oder ob es sich dabei um eine spezifische, organische Substanz handelt. (Dtsch. med. Wochenschr. 39. 455—57. 6/3. Berlin. Kaiser u. Kaiserin Friedrich Krankenhaus.)

PROSKAUER.

L. R. Grote, *Über die praktische Verwertbarkeit der Säureagglutination nach Michaelis.* (Vgl. L. MICHAELIS, Dtsch. med. Wochenschr. 37. 969; BENIASCH, Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 12. 268; C. 1912. I. 1128.) Die Vergleichung der Agglutinationsoptima für Typhus u. Paratyphus B zeigt, daß eine Trennung dieser beiden Arten mittels der Säureagglutination sich hinlänglich eindeutig durchführen läßt; dagegen sind, wie ein Vergleich von 4 Stämmen des Bac. faecalis alcaligenes mit Paratyphus B ergab, diese beiden Arten durch die Säureagglutination nicht voneinander zu unterscheiden. — Die Sicherheit der Schlüsse, die man aus dem Ergebnis der Säureagglutination von Mischkulturen ziehen kann, ist für die Diagnose des Typhus im Verhältnis zur Sicherheit des Plattenverf. wohl eine geringere. Für die Identifizierung von Reinkulturen ist die Methode (besonders für Typhus und Paratyphus B) recht brauchbar, sie kann aber die spezifischen serologischen Verfahren nicht ersetzen. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 69. 98—104. 3/5. Charlottenburg. Bakteriolog. Untersuchungsamt.)

PROSKAUER.

Pharmazeutische Chemie.

Richard Lüders, *Die Fortschritte und Neuheiten der chemisch-pharmazeutischen Industrie im Jahre 1912.* (Chem. Ind. 36. 228—32. 15/4.; 277—83. 1/5.; 308—15. 15/5.; 347—51. 1/6.)

FÖRSTER.

Ferdinand Flury, *Neue Arzneimittel.* Jahresbericht über Neuheiten des Jahres 1912. (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 241—46. 2/5. [18/3.].)

JUNG.

O. Anselmino, *Bemerkungen zu dem Vortrag über den Arzneimittelverkehr des Jahres 1912.* Vf. wendet sich gegen eine falsche Auslegung, welche eine von ihm in seinem Vortrage über den Arzneimittelverkehr des Jahres 1912 (S. 1453) gemachte Bemerkung allgemeiner Natur erfahren hat. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 23. 303—4.)

DÜSTERBEHN.

O. Anselmino, *Ein Beitrag zur Kenntnis der Tinkturen*. Vf. zeigt an einer Reihe von Beispielen, daß es möglich ist, den Alkoholgehalt des Menstruums von Tinkturen mit genügender Sicherheit zu errechnen, wenn die D. und der Extraktgehalt der Tinktur bekannt sind u. die Erhöhungszahl, d. i. diejenige Zahl, welche angibt, um wieviel 1% des Trockenrückstandes einer Tinktur die D. des Auszugsmittels erhöht, feststeht. Es dürfte indessen nicht schwer sein, eine Tinktur herzustellen, welche den für sie geltenden Kennzahlen entspricht, aber trotzdem minderwertig ist. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 23. 291—303. [2/4.] Berlin. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

R. J. Zink, *Verwendung von Guttaperchapapier in der pharmazeutischen Praxis*. Zum Auskratzen öligler u. wss. Anreibungen aus den Reibschalen geeignete Kartenblätter lassen sich dadurch herstellen, daß man zwischen 2 Lagen Pergamentpapier eine gleichgroße Lage Guttaperchapapier legt und das Ganze durch Hitze, z. B. durch ein h. Bügeleisen, miteinander verkittet. (Pharmaz. Ztg. 58. 310. 16/4. Dresden.) DÜSTERBEHN.

E. Anneler, *Über die Alkaliabgabe von Arzneiflaschen*. Es wurden 100 Arzneiflaschen aus weißem u. braunem Glase, die aus verschiedenen Apotheken stammten, in der Weise auf ihre Alkaliabgabe untersucht, daß sie, mit dest. W. gefüllt, 8 Stdn. auf 55° erwärmt wurden u. dann 15 Stdn. bei gewöhnlicher Temp. stehen blieben. Es ergab sich, daß die Farbe des Glases auf die Alkaliabgabe ohne Einfluß war, und daß die Tropfgläser mehr Alkali abgaben, als die übrigen Gläser. 53% der untersuchten Gläser verbrauchten pro 10 ccm W. zwischen 0 und 0,05 ccm, 4% zwischen 0,05 u. 0,10 ccm, 19% zwischen 0,10 u. 0,50 ccm, 7% zwischen 0,50 u. 1,00 ccm, 13% zwischen 1,00 und 2,00 ccm, 3% zwischen 2,00 und 3,00 ccm, 1% zwischen 4,00 und 5,02 ccm $\frac{1}{100}$ -n. HCl zur Neutralisierung. (Pharmaz. Ztg. 58. 309—10. 16/4. Grenzach. Analyt. Lab. d. Firma F. HOFFMANN-LA ROCHE & Co.) DÜSTERBEHN.

J. D. Riedel, *Zur Kenntnis des Eigelblecithins*. Die leichte Zersetzlichkeit der Lecithine ist durch einen reinen Oxydationsvorgang bedingt, der infolge des Vorhandenseins von ungesättigten SS. stattfinden kann. Diese Annahme wird durch den Befund gestützt, daß stark ungesättigte Lecithine sich viel rascher zersetzen, als solche, deren Jodzahl sehr gering ist. Das Lecithin wurde deshalb nach der PAALSchen Methode (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 1389; C. 1905. I. 1492) bei Ggw. von Palladium der Hydrierung unterworfen, wobei ein Hydrolecithin resultiert, das nur gesättigte SS. enthält. Über Darst. und Eigenschaften des Hydrolecithins vgl. DRP. Nr. 256998 (S. 1155). Das Hydrolecithin hat dieselbe Strukturformel wie das gewöhnliche Lecithin; es unterscheidet sich von ihm dadurch, daß feste Fettsäuren am Bau des Moleküls beteiligt sind. *Die Darst. eines chemisch reinen Lecithins mit Hilfe des Hydrolecithins* wurde durch Hydrierung eines mehrmals vorgereinigten hochprozentigen Lecithins erreicht. Die Reinigung wird bewirkt durch wiederholtes Lösen in Methylalkohol, Abkühlen der Lsg., Abfiltrieren von geringem ausgeschiedenen Niederschlag u. Ausfällung des Lecithins aus dem Filtrat mittels Aceton. Analysenwerte u. Verseifung zeigen, daß ein fast chemisch reines Lecithin vorliegt. Bei der Verseifung des Lecithins durch 5—6-stündiges Kochen mit methylalkoh. Kali wurden erhalten Trimethylamin und Stearinsäure, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren bei 63—65° schmolz. Bei Verseifung des Hydrolecithins mit 30—40%ig. H₂SO₄ resultierte Cholin. (RIEDEL'S Berichte 1913. 16—26.) FÖRSTER.

Ekert, *Die Antimonpräparate des mittelalterlichen Arzneischatzes*. Schilderung des chemischen Charakters und der Anwendung folgender Präparate in der Heil-

kunde des Mittelalters: Schwefelantimon (Platyophthalmos), Stibi, Stimmi, Alabastrum, Larbasis, Spießglasasche, *Antimonium* (mit einer Diskussion über die Herkunft des Namens), *Regulus antimonii*, Brechbecher, ewige Pillen, Spießglanzglas, Metallsafran, Antimonleber, Antimonbutter, *Oleum antimonii*, Spießglanzzinner, Antimonsulfur ohne Antimonoxyd, *Liquor stibii chlorati*, englisches Pulver, Algarotpulver, kalkhaltige Antimonleber, *Kermes minerale* (*Stibium sulfuratum rubeum*), Karthäuserpulver, ungewaschener und gewaschener, und roter, schweißtreibender Spießglanz, *Cerussa antimonii*, medizinischer Spießglanzkönig, Spießglanzblüten, Spießglanzsalpeter, Perlmaterie, spießglanzhaltiger Arsenikrubin, arsenikalischer Magnet, Spießglanzseife, tartarisierte, scharfe und regulinische Spießglanztinktur. (Schweiz. Wehschr. f. Chem. u. Pharm. 51. 193—95. 5/4. 209—12. 12/4.) BLOCH.

Agrikulturchemie.

B. Heinze, *Die Steigerung des Bodenertrages durch den Schwefel*. Vorläufige Mitteilungen. Kurze historische Schilderung der Anwendung des Schwefels im Weinbau und der Erkenntnis seiner den Bodenertrag steigernden Wrkg. Damit verbunden ist ein Hinweis auf die früheren Arbeiten des Vf. (vgl. Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. 16. 329; 18. 469. 628. 629; C. 1906. II. 699; 1907. II. 270), welche den neueren französischen Forschern auf diesem Gebiet entgangen zu sein scheinen. Auch beim Schwefel scheint wie beim Schwefelkohlenstoff eine deutliche oder auffallende ertragsteigernde Wrkg. sich erst dann bemerkbar zu machen, wenn die Behandlung des Bodens längere Zeit vor der Bestellung erfolgt. Wird der Schwefel in größeren Mengen erst bei der Bestellung gegeben, so können zuweilen auch Schädigungen der Pflanzen eintreten. Wahrscheinlich spielt die ganze Durchlüftung des Bodens eine große Rolle. Der Schwefel und dessen Verbb. (SO_2 , H_2S und CS_2) beeinflussen auch die Organismenflora, sowie die Organismenfauna des Bodens gewaltig; dadurch ist u. a. eine oft auffallende Aufschließung von Mineralstoffen und des organischen Stickstoffs des Bodens bedingt. Auch die Ammoniak- und Salpeterbildung im Boden wird oft stark begünstigt. (Die Naturwissenschaften I. 111—13. 31/1. Bakteriol. Abt. der agrikulturchem. Versuchsstation. Halle a/S.) BLOCH.

D. Prianischnikow, *Quantitative Bestimmung der im Boden vorhandenen absorptiv gebundenen Basen*. Die Unterss. KEELNERS hierüber (Landw. Vers.-Stat. 33. 359) wurden vom Vf. fortgesetzt. Es zeigte sich, daß bei der Methode der Basenverdrängung durch wiederholtes Behandeln des Bodens mit NH_4Cl -Lsg. sich das NH_4Cl durch NH_4NO_3 , das wieder leichter zu entfernen ist, ersetzen läßt. NH_4NO_3 verdrängt sogar mehr Kali als NH_4Cl . Ein Nachteil des NH_4NO_3 ist seine Unbeständigkeit. In ähnlicher Weise wie NH_4NO_3 eignet sich das essigsäure Ammonium zum Ersatz des NH_4Cl , und auch eine Lsg. von NH_4OH (3,2%, ig.). Von anderen Basen wurde $\text{Ba}(\text{OH})_2$ geprüft. — Zur Best. des absorptiv gebundenen Ammoniums erwies sich die Verdrängung durch eine KCl -Lsg. als genügend energisch. — Für eine Reihe von Mineralien wurde die Menge K_2O bestimmt, die sich aus ihnen durch Lsgg. anderer Salze verdrängen läßt. Am meisten K_2O gibt Nephelinstein ab, es folgen Biotit, Muscovit, Orthoklas, Sanidin, Mikroklin und Leucit, der am wenigsten K_2O abgibt. Da diese Mineralien sich etwa in gleicher Reihenfolge als Kaliquelle für Pflanzen eignen, so besteht ein gewisser Parallelismus zwischen der Zugänglichkeit von Kalisilicaten für Pflanzen und ihrer Neigung, Austauschrrk. einzugehen. — Zur Klärung dieser Verhältnisse wurden Kulturverss. mit einem künstlichen Zeolith angestellt. Es wies das Kali im Zeolith eine be-

deutende Zugänglichkeit auf im Gegensatz zum Glaukonit und Phonolith. Diese Zugänglichkeit verschwand aber sofort, als eine Berührung des Zeoliths mit anderen Nährsalzen ausgeschlossen wurde. (Landw. Vers.-Stat. 79 u. 80. 667—80. [Oktober 1912.] Moskau. Landw. Inst.) KEMPE.

H. Immendorff, *Die an hydratischer Kieselsäure reichen Kalkc als Düngemittel*. Die genannten Kalke sollen sich nach weitverbreiteter Ansicht deshalb nicht als Düngemittel eignen, weil sie sich im Boden leicht zu festen, zementartigen Klumpen zusammenballen sollen. Dieses Vorurteil ist nach den Unterss. des Vfs. ganz unbegründet. Denn durch die Düngung mit kieselsäurehaltigen gebrannten Kalken werden die Eigenschaften des Bodens genau so beeinflusst, wie es vom gebrannten Kalk bekannt ist. (Landw. Vers.-Stat. 79 u. 80. 891—901.) KEMPE.

F. Strohmmer und O. Fallada, *Über Magnesiadüngung zu Zuckerrüben*. Bei den Verss. machte sich ein Unterschied zwischen den mit MgO (als Sulfat) gedüngten und den nicht gedüngten Rüben während der ganzen Vegetationszeit nicht bemerkbar. Auch bezüglich des Ertrages und der chemischen Zus. von Wurzeln und Blättern besteht kein solcher Unterschied. Die Magnesiazufuhr hat wohl eine Erhöhung der Magnesiaaufnahme der Wurzel, nicht aber der Blätter herbeigeführt; der gesamte Magnesiaverbrauch ist aber bei den gedüngten und den nicht gedüngten Rüben nahezu derselbe. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. 42. 221 bis 231. Chem.-techn. Versuchsstat. d. Zentralvereins f. d. Rübenzuckerind.) RÜHELE.

F. Mach, *Beiträge zur Bewertung der Futtermittel*. Vf. macht Vorschläge, wie die Ergebnisse der KELLNERSchen Fütterungslehre für die Praxis nutzbringend zu verwerten seien. Z. B. muß bei Bewertung der Futtermittel des Handels ihr wahrer Futterwert viel mehr als bisher in den Vordergrund gestellt werden. Sie müssen daher bei der praktischen Futtermittelunters. auf ihren Gehalt an W., Protein, Fett und bei stärkemehlhaltigen Futtermitteln auch auf Stärke untersucht und daneben auf ihre normale Beschaffenheit geprüft werden. Unter Benutzung des nach KELLNER zu berechnenden Stärkewertes für wasser-, protein-, fett- und aschenfreie Substanz läßt sich für das gesamte Futtermittel ein brauchbarer Wert für den Gehalt an Stärkewert und verdaulichem Eiweiß berechnen. Die Art der Berechnungsweise und die Zulässigkeit des Vfs. wird an praktischen Beispielen gezeigt. (Landw. Vers.-Stat. 79 u. 80. 815—46. Augustenberg.) KEMPE.

Marjan Górski, *Die chemische Zusammensetzung russischer und rumänischer Sonnenblumenkuchen*. Die Unters. zeigte, daß die rumänischen Kuchen hinsichtlich ihres Gehaltes an wertvollen Stoffen den russischen weit nachstehen. Die rumänischen Kuchen enthielten durchschnittlich 27% Rohprotein, die russischen 33,01%, während der Rohfettgehalt beider Kuchen fast gleich war. Dagegen war der Rohfasergehalt der rumänischen Kuchen bedeutend höher als der der russischen. Es ist hieraus der Schluß zu ziehen, daß die rumänischen Kuchen aus nicht entschälten oder nur wenig entschälten Samen gewonnen werden. Der Unterschied in der Verdaulichkeit des Proteins beider Kuchen war nicht groß. — Beim Versetzen mit H_2SO_4 gaben die rumänischen Kuchen eine Rosafärbung, die russischen nicht. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 16. 141—45. März. Dublany b. Lemberg. Agrikult.-chem. Vers.-Station.) KEMPE.

Mineralogische und geologische Chemie.

H. Michel, *Die Anwendung der Kolloidchemie auf Mineralogie und Geologie. Zur Kenntnis des Meerschaums.* Die Meerschaume „mit dichter Struktur“ von Brussa, Eskischehir, Theben (Griechenland), Branešci, Kremma (Bosnien), Hrubšik stellen Gemenge eines fein verworren faserigen, gut charakterisierbaren Silicates mit konstanten optischen Eigenschaften, sowie eines Geles dar. Das kristallisierte Silicat reagiert basisch u. ist oxyphil, färbt sich jedoch nicht intensiv. Das Gel ist basophil und färbt sich intensiv. Der Gehalt an kolloider Substanz verursacht die schwankenden Werte für den Wassergehalt; der kristalline Anteil hat nach seinen konstanten optischen Eigenschaften wohl auch konstanten Wassergehalt. Außerdem kann, wohl durch Capillarwrkg. infolge der feinverworren faserigen Struktur W. absorbiert werden. Bei den kristallisierten Varietäten u. den mit dichter Struktur scheint lediglich das Mengenverhältnis von Krystalloid zu Gel verschieden zu sein. Es liegen wohl analoge Verhältnisse wie bei den Beauxiten vor. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 12. 165—70. April. [13/3.] Wien. Mineral. Inst. d. Univ.) GROSCHUFF.

G. Tschernik, *Chemische Untersuchung einiger Minerale aus dem Ceylonschen Grant.* II. (Vgl. S. 1302.) Der Vf. beschreibt die Eigenschaften und gibt die Resultate und den Gang der Analyse an von einem weiteren runden Stück eines Minerals aus dem Grant von Sabaragamuwa Province auf Ceylon. Dasselbe besitzt einen braunen Strich, an den Kanten ist es schwach durchscheinend und hat die D. 4,68. In der Knallgasflamme ist es schmelzbar und weist hiernach die D. 4,91 auf; durch SS. wird es nach dem Schmelzen nicht zers. und nur wenig in ungeschmolzenem Zustand. Schwach erhitzt, leuchtet es im Dunkeln. Die Analyse ergab: SiO_2 23,73%; TiO_2 19,55%; Ce_2O_3 33,35%; I_2O_5 1,56%; Al_2O_3 0,58%; Fe_2O_3 3,07%; ThO_2 2,61%; ZrO_2 3,42%; FeO 6,07%; MnO 2,00%; CaO 2,91%; MgO 0,12%; BeO 0,04%; H_2O Spur, was auf die Formel $6\{\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot (\text{SiO}_2)_3\} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot (\text{SiO}_2)_3 + 6\{\text{FeO}(\text{TiO}_2)\} + 3\{\text{CaO} \cdot (\text{TiO}_2)\} + 2\{\text{ZrO}_2(\text{TiO}_2)_2\}$ deutet. Das Mineral wurde als *Tschewkinit* erkannt. (Bull. Acad. St. Pétersbourg 1913. 365—76. 15/4. [20/2.] St. Petersburg. Chem. Lab. d. Akad. der Wiss.) FISCHER.

L. Collot, *Cölestin in sedimentären Formationen.* Bisher wurde Cölestin im allgemeinen so gefunden, daß man eine B. aus Mineralquellen annehmen mußte. Vf. wies ihn im Purbeck (Tunnel des Mont-d'Or an der Linie Frosne-Vallorbe, Tunnel von Labergement etc.) in Gestalt winziger Kryställchen so nach, daß seine Entstehung als echtes Sediment nicht bezweifelt werden kann. Dabei wird an den Sr- und Ba-Gehalt des roten Tones großer Meerestiefen erinnert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 1163—64. [14/4.*]) ETZOLD.

M. Lazarević, *Zu Tucans „Bauxitfrage“.* Vf. polemisiert gegen TUCAN (S. 1057) und macht namentlich darauf aufmerksam, daß des letzteren Behauptungen chemisch recht unzureichend gestützt erscheinen müssen. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1913. 258—60. 1/5. Wien.) ETZOLD.

R. Nasini und Enrico Baschieri, *Analyse eines Molybdänits aus Calabrien.* (Gazz. chim. ital. 43. I. 283—88. — C. 1912. II. 629.) GRIMME.

R. Nasini und F. Ageno, *Über die Anwesenheit von Uran in italienischen Gesteinen. Granite von der Insel Monte Christo und radioaktiver Tuff von Fiuggi.* (Gazz. chim. ital. 43. I. 279—82. — C. 1912. II. 631.) GRIMME.

K. Kähler, *Die Elektrizitätsträger der atmosphärischen Luft*. Zusammenfassender Bericht über die *Elektrizitätsträger* der Luft, ihre Größe, Zahl, Ladung, Wanderungsgeschwindigkeit, Registrierung etc. (Die Naturwissenschaften 1. 334—38. 4/4. Potsdam.)

BUGGE.

Frank W. Very, *Himmelstrahlung und die isotherme Schicht*. (Vgl. S. 740.) Von den Resultaten der vorliegenden, mehr physikalisches Interesse bietenden Arbeit sei erwähnt, daß die isotherme Schicht für Strahlungen unterhalb ca. 14μ fast völlig absorbierend wirkt, u. daß die „Himmeltemperatur“ bei klarem Himmel u. genügender Durchlässigkeit der unteren Luftschichten die Temp. der isothermen Schicht erreichen kann. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 35. 369—88. April 1913. [22/8. 1912.] Westwood. Massachusetts. Astrophys. Observat.)

BUGGE.

Toyotaro Seki, *Zwei vulkanogene Lehme aus Japan*. A. Das Material aus der Gegend von Tokio. Dieser Lehm, auf dem die Nord- und Weststadtteile Tokios erbaut sind, besteht aus kleineren Teilen aus frischen Mineralien (Hypersthen, Augit, Olivin, Magneteisen, Plagioklas) und Glas, zum größeren Teil aus Zersetzungsprodukten, Tonerdeaggregaten, die äußerlich dem Argillit von Steinriede ähnlich sind, sich von ihm durch ihre Zersetzbarkeit durch HCl unterscheiden und vom Vf. als *Argillitoide* bezeichnet werden. Diese Argillitoide scheinen aus Allophan oder einem allophanähnlichen Tonerdesilicat zu bestehen. — B. Das Material aus der Gegend von Morioka (Nordostjapan). Nach dem Mineralbestand ist dieser Lehm aus Asche von olivinfreiem Augithypersthenandesit gebildet. Die tonigen Bestandteile bestehen aus allophanähnlichem Tonerdesilicat, das den Hauptgemengteil des Argillitoids bildet, aus kaolinähnlichem Tonerdesilicat, das den Hauptgemengteil des Argillits bildet, und aus anauxitähnlichem Tonerdesilicat, das den Hauptgemengteil des durch H_2SO_4 unangreifbaren Tonaggregats bildet. (Landw. Vers.-Stat. 79. u. 80. 871—90. Leipzig. Inst. für Mineralogie u. Petrographie der Univ.)

KEMPE.

Analytische Chemie.

O. Rau, *Zur Bestimmung des bei der Verbrennung schwefel- und stickstoffhaltiger Stoffe in der calorimetrischen Bombe gebildeten Wassers*. Der Vf. versuchte, die Wasserbest. bei der gewöhnlichen calorimetrischen Bombe von 300 ccm Inhalt im Anschluß an die Heizwertbest. genügend genau zu gestalten. Die Bombe muß einen tadellosen Verschuß haben, welcher bei 30 Atm. und höherem Druck vollkommen dicht hält. Die Absorptionsapp. müssen größer sein als bei der gewöhnlichen Elementaranalyse; zwei Schwefelsäurerohre mit Glasperlen von je 60 g, ein Kaliapp. mit 55 ccm KOH von 146 g und ein Natronkalkrohr von 70 g (alles im gefüllten Zustande) genügen für die Absorption der CO_2 vollständig. Für die Wasserbest. in der Bombe wird Natriumcarbonat empfohlen, wobei die durch die S. ausgetriebene CO_2 berechnet und von der absorbierten abgezogen wird. Für 1 g Steinkohle genügen wenige Dezigramme Natriumcarbonat, um alle S. sicher zu binden. Das Natriumcarbonat wird entweder der Kohle zugemischt oder durch Porzellanschrote zwecks schnellerer Absorption der S. ausgebreitet. — Zur Ausführung setzt man nach der Heizwertbest. die Bombe in ein Paraffinbad ein, läßt die unter Druck stehenden Gase in die Absorptionsgefäße ab, erwärmt die Bombe auf 110° , leitet durch NaOH und H_2SO_4 gereinigte Luft mittels des zweiten Bombenventils durch, öffnet nach beendeter Übertreibung des W. die Bombe, spült den Inhalt in einen 250 ccm-Kolben, titriert mit $\frac{1}{5}$ -n. HCl und Methylorange

(b ccm), versetzt mit 10 ccm $\frac{1}{5}$ -n. BaCl_2 tropfenweise, nach dem Absetzen des BaSO_4 mit 20 ccm $\frac{1}{5}$ -n. Na_2CO_3 , kühlt, füllt auf 250 ccm auf, filtriert und titriert 200 ccm des Filtrates mit $\frac{1}{5}$ -n. HCl und Methylorange (c ccm). Der Schwefelgehalt ist dann $0,004(c - 8)$ g, die gebildete Salpersäure entspricht, bei Anwendung von a g Natriumcarbonat, $14 \left(\frac{a}{53} - \frac{b}{5000} - \frac{c-8}{4000} \right)$ g N (zur Korrektur der Wärmetönung). — Für den Kohlenstoff hat sich keine befriedigende Übereinstimmung ergeben.

Die Anwendung der Soda in der Bombe bedingt eine geringe Korrektur der gefundenen Wärmetönung, wie sie auch ohne diese für die Säurebildung erforderlich ist. Es sind abzuziehen die durch B. der SS. frei werdende Wärme und genau genommen die Lösungswärme der CO_2 gegen W., und bei Anwendung von Soda deren Neutralisationswärme gegen sämtliche SS. Werden s g Schwefel und n g Stickstoff oxydiert und w g W. gebildet, so beträgt die von der beobachteten Wärmetönung abzuziehende Korrektur a) ohne Anwendung von Natriumcarbonat $2,20s + 1,00n + 0,001w$ Kilocalorien; b) bei Anwendung von a g Natriumcarbonat $2,02s + 0,65n + 0,16a - 0,004w$ Kilocalorien. Diese Korrekturen betragen bei Steinkohle etwa $0,4\%$ des Heizwertes ohne und etwa $1,5\%$ desselben mit Anwendung von $0,5$ g Natriumcarbonat auf 1 g Kohle. Sie sind daher leicht hinreichend genau zu ermitteln. (Ztschr. f. anorg. Ch. 81. CLASSEN-Festschrift 116 bis 121. 17/4. [18/3.] Chem.-Techn. Inst. Techn. Hochschule Aachen.) BLOCH.

R. Neumann, *Fettbestimmung in Futtermitteln, unter besonderer Berücksichtigung des Ausschüttelns in der Kälte mittels Trichloräthylen*. (Vgl. Chem.-Ztg. 35. 1025; C. 1911. II. 1380.) Nach umfangreichen Unterss. des Vfs. eignet sich das Chloräthylen recht gut für die Fettbest. in Futtermitteln, und zwar kann es zum Ausschütteln in der Kälte für alle bisher untersuchten Futtermittel benutzt werden. Bei sehr eiweißreichen Futtermitteln, z. B. Fleischmehl, Fischmehl oder sehr fettreichen Stoffen, z. B. Ajowanrückständen, Hirsepoliermehl, ist es nötig, die Substanz vor dem Ausschütteln aufzuschließen. Hierzu hat sich das Verf. von HIRSINK bewährt. Aus Sesamkuchen werden durch die lange Extraktion mit Ä. mehr oder weniger Stoffe extrahiert, die sich im Fettkolben wieder ausscheiden und als Nichtfett anzusprechen sind. Diese werden durch kurzes Ausschütteln in der Kälte mittels Trichloräthylen nicht gelöst. Das Ausschütteln mit Trichloräthylen bietet gegenüber dem Extrahieren mit Ä. folgende Vorteile: 1. Schnelligkeit, 2. Fortfallen des Vortrocknens der Substanz, 3. Beseitigung jeder Feuersgefahr. Als Nachteile stehen dem gegenüber: Trichloräthylen zers. sich leicht im Licht, man darf also nur im zerstreuten Licht arbeiten, und die Gefäße müssen stets im Dunkeln aufbewahrt werden. Ferner stört beim Abpipettieren der unangenehme Geschmack des Trichloräthylens. (Landw. Vers.-Stat. 79. u. 80. 701—36. Hohenheim. Landw. Vers.-Station.) KEMPE.

J. Casares und S. Pina de Rubies, *Beobachtungen über die Methode von W. Winkler zur Bestimmung der Kohlensäure in Wasser*. Vff. haben bei einer Nachprüfung der WINKLERSchen Methode (Ztschr. f. anal. Ch. 42. 735; C. 1904. I. 608) festgestellt, daß dieselbe zu große Abweichungen ergibt und infolgedessen unbrauchbar ist, wenn es sich um die Best. von sehr kleinen CO_2 -Mengen in W. handelt. Anwendbar ist das Verf., wenn eine Genauigkeit von ca. 4 mg genügt. (Ann. Chim. analyt. appl. 18. 133—36. 15/4. Madrid. Analyt. Lab. d. Junta para ampliacion de Estudios.) DÜSTERBEEN.

John Waddell, *Beitrag zur Theorie der Indicatoren*. Die Ansicht des Vfs. über die *Theorie der Indicatoren* ist im Prinzip die von NOYES (Journ. Americ.

Chem. Soc. 32. 815; C. 1910. II. 683) mitgeteilte Auffassung. (Chem. News 107. 206. 2/5. School of Mining, Kingston, Ont.) JUNG.

B. Mozejko, *Mikrotechnische Mitteilungen*. Die Herstellung der mit Berlinerblau gefärbten Leiminjektionsmasse ist deshalb schwierig, weil das l. Berlinerblau mit Gelatine Gerinnsel bildet. Vf. fand, daß sich das Koagulieren des Farbstoffes durch Zucker verhindern läßt. Es genügen 5 g Zucker auf 140 g Injektionsmasse. — Mit Berlinerblau injizierte Präparate werden beim Aufbewahren in Formollsg. entfärbt. Vielleicht wird bei diesem Vorgang das Eisenoxydsalz zum Oxydulsalz reduziert. (Ztschr. f. wiss. Mikroskop. 29. 516—25. 8/4. 1913. [24/12. 1912.] Warschau.) KEMPE.

Ernst Martin, *Analyse der Bauxite*. Zum Aufschluß der Bauxite eignet sich weder Carbonatgemisch, noch Bisulfat, da im ersten Fall das Auswaschen der Hydratniederschläge durch die große Menge Alkalisalz erschwert wird, im zweiten Kieselsäure und z. T. auch Titansäure ungelöst bleiben. — Reduziert man zwecks Titration des Fe und Ti mit Zink, so ist die vollständige Reduktion des Ti sehr schwer, und beim geringsten Luftzutritt erfolgt leicht wieder Oxydation. Bei der Reduktion des Eisens allein durch SO_2 oder H_2S ist vor der Titration mit KMnO_4 das Reduktionsmittel wieder zu schwierig aus der Lsg. entfernbar. — Bestimmt man $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ durch Fällung mit NH_3 , $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ mit NaOH , so erhält man allgemein mehr als 1% Al zu wenig, ein Fehler, der sich durch wiederholtes Lösen und Füllen des Natriumhydroxydn. nicht verringern läßt. — Bei der Bauxitanalyse versagen ferner die direkte Abtrennung des Al als Phosphat oder mit Thiosulfat, auch die elektrolytische Abscheidung des Fe.

Vf. schließt den fein gepulverten und getrockneten Bauxit durch Abrauchen mit einem Gemisch von 15 ccm Königswasser und 30 ccm H_2SO_4 (50° Bé.) auf dem Sandbad bis zur Abscheidung fester Sulfate auf; die verd. Lsg. filtriert man von der SiO_2 , die man noch durch Schmelzen mit etwas Bisulfat reinigt. — Aus einem aliquoten Teil des Filtrats fällt man Al, Fe und Ti mit NH_3 , aus einem andern fällt man nach dem Neutralisieren mit NH_3 das Ti mit H_2SO_4 u. Bisulfit und bestimmt in dem mit Br oxydierten Filtrat das Fe durch Fällung mit NH_3 , Lösen des NH_3 in verd. H_2SO_4 , Reduktion mit Zn u. Titration mit Permanganat. Das Al ergibt sich dann aus der Differenz. — Nach einem andern Verf. titriert man in der sd., mit HCl versetzten Aufschlußlsg. das Fe mit salzsaurer Stannochloridlsg., filtriert von der wie oben zu behandelnden SiO_2 , entfernt das Sn mit H_2S und bestimmt $\text{Al} + \text{Fe} + \text{Ti}$, sowie Ti für sich wie oben. — Bei Schnellanalysen wird die Titansäure colorimetrisch mit H_2O_2 bestimmt. — Zum Schluß wird die Zusammensetzung einer Anzahl von Bauxiten verschiedener Reinheit und Herkunft mitgeteilt. (Moniteur scient. [5] 3. I. 232—36. April.) HÖHN.

V. Rothmund und **A. Burgstaller**, *Über die Bestimmung von Ozon und Wasserstoffperoxyd*. Die Geschwindigkeit der Rk. zwischen Jodion und H_2O_2 läßt sich durch Zusatz von Molybdänsäure derartig steigern, daß dadurch bei Gegenwart einer genügenden Menge von KJ eine völlig genaue jodometrische Bestimmung des Wasserstoffperoxyds ermöglicht wird. Die Methode steht an Genauigkeit und Einfachheit der Permanganatmethode kaum nach und dürfte in vielen Fällen, wo letztere aus irgendeinem Grunde nicht anwendbar ist, oder es sich um sehr kleine Mengen H_2O_2 handelt, verwendbar sein. — Obwohl die jodometrische Best. von Ozon allein ebenfalls genau ist, gelang es wegen verschiedener störender Nebenrkk. doch nicht, Bedingungen zu finden, unter denen beide Stoffe nebeneinander jodometrisch direkt bestimmt werden können. Eine jodometrische Best. beider gelingt

indes auf Grund des Befundes, daß sich Ozon in saurer Lsg. jodometrisch bestimmen läßt, wenn man es zunächst auf KBr in saurer Lsg. unter sorgfältiger Vermeidung der Verflüchtigung von Br (App. s. Orig.) einwirken läßt u. nachher KJ zusetzt. Um zu verhindern, daß das durch Ozon freigemachte Br vor dem Zusatz von KJ mit H_2O_2 nach $2\text{Br} + \text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{HBr} + \text{O}_2$ reagiert, führt man den größten Teil des freien Br durch KBr in das komplexe Ion Br_3 über; Zusatz von NaCl wirkt weniger günstig.

Die Bedingungen, unter denen sich eine genaue jodometrische Bestimmung von Ozon und Wasserstoffperoxyd nebeneinander ausführen läßt, sind folgende: Man läßt die schwach saure (ca. 0,01-n.) Lsg. bei ca. 0° auf so viel KBr einwirken, daß sie hernach ca. 1% davon enthält, setzt etwas mehr KJ zu, als dem vorhandenen Ozon entspricht (ca. 3 ccm einer 0,1-n. KJ-Lsg. genügen gewöhnlich) u. titriert das ausgeschiedene Jod mit 0,01-n. Natriumthiosulfat; der erhaltene Wert gibt das Ozon an. Dann fügt man 10 ccm einer $\frac{1}{2}$ -n. KJ-Lsg., 1 ccm einer $\frac{1}{10}$ -n. Ammoniummolybdatslg. und 15 ccm verd. H_2SO_4 (1:5) zu und titriert das neuerdings ausgeschiedene J nach 5 Min.; der gefundene Wert entspricht dem H_2O_2 . (Monatshefte f. Chemie 34. 693—704. 24/4. [9/1.*] Prag. Physikal.-chem. Lab. d. deutschen Univ.) HÖHN.

Ferd. Schulz, *Über die Untersuchung der Schwefelsäure für Petroleumraffinerien.* Den besten Aufschluß darüber, ob eine S. zur Raffination von Petroleum u. Schmierölen geeignet ist, gibt die Raffinationsprobe. 100 g gut raffiniertes Petroleum werden in eine Flasche von 150 ccm eingewogen, 1 ccm der untersuchten Schwefelsäure zugesetzt, die Flasche mit einem neuen Korkstopfen zugestopft und der Inhalt während 15 Min. gut geschüttelt. Nach 1-stdg. Stehenlassen wird das Petroleum in eine andere Flasche vorsichtig abgegossen und mit etwa 2 g trockenem Kalihydrat gut gemischt und filtriert. Das raffinierte und unraffinierte Petroleum wird nun in einem KRÜSSschen Colorimeter verglichen. Will man den Farbenunterschied ziffernmäßig ausdrücken, so coloriert man zweckmäßig gegen Kaliumchromatslg. nach der Methode der Feststellung der Farbe der Bierwürze von BRAND. Petroleumdestillat muß meist erst mit Kalkhydrat geschüttelt werden, um den rötlichen Stich zu beseitigen. Wenn bei dieser Prüfung keine Verfärbung des Petroleums stattfindet, so kann die untersuchte Schwefelsäure verlässlich zur Raffination verwendet werden. — Von den Verunreinigungen der Schwefelsäure wirken schädlich Stickoxyde, welche teilweise nitrierend, und selenige S., welche oxydierend wirkt. Schon unter 0,01% Stickoxyde können eine Mißfarbe hervorrufen; technische S. enthält 0,02—0,04% N_2O_3 . Der Gehalt der Schwefelsäure ist stets nach bekannten Methoden auf selenige S. und N_2O_3 zu prüfen. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 20. 82—84. April.) BLOCH.

Lindt, *Zur Fällung des Magnesiums als Magnesiumammoniumphosphat.* Statt des Phosphorsalzes oder des Natriumphosphats zog der Vf. die freie Orthophosphorsäure von D. 1,30 als Fällungsmittel mit recht gutem Erfolge heran. Je nach der Menge des vorhandenen MgO in den geprüften hochfeuerfesten Tonen, in welchen der Gehalt zwischen 0,1 und 20% schwankte, wurden 1—5 ccm der genannten S. in die k., gut ammoniakal. Lsg. unter raschem Umrühren auf einmal zugesetzt u. kurze Zeit weiter durchgerührt. Stets trat bei großen MgO-Mengen in $\frac{1}{2}$ Stde., bei geringen Mengen in 4—5 Stdn. vollständige Fällung ein. Der Nd. hatte sich in feinkörniger, mikrokrystallinischer Form klar abgeschieden, blieb nicht an den Wandungen des Fällungsgefäßes festhaften, ließ sich klar abfiltrieren u. auswaschen. Die Resultate stimmten mit den bei Anwendung von Phosphorsalz erhaltenen überein. (Metall u. Erz, Neue Folge der „Metallurgie“ 10. 420. 22/4.) BLOCH.

F. A. Gooch und D. U. Hill, *Die Reinigung des bei der Bestimmung von Barium gefällten Bariumsulfats.* (Ztschr. f. anorg. Ch. 80. 397—401. — C. 1913. I. 1362.) JUNG.

T. O. Smith und C. James, *Einige quantitative Trennungen von Neodym.* Bei der Trennung roher seltener Erden als Oxalate aus mineral-sauren Lsgg. werden gewisse Mengen anderer Elemente, wie Titan, Uran, mitgefällt. Um diese Beträge quantitativ zu untersuchen, hat der Vf. eine Reihe von Trennungen des Neodyms von Titan, Beryllium, Uran, Barium und Zirkonium durchgeführt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 563—66. Mai. [7/3.]; Chem. News 107. 205—6. 2/5. [27/2.] Durham, New-Hampshire.) JUNG.

Moritz Kohn und Alfons Ostersetzer, *Reaktionen von Mercurverbindungen.* Die Best. des Halogens in Mercurichlorid u. -bromid durch Einw. von alkal. H_2O_2 (vgl. KOHN, Ztschr. f. anorg. Ch. 59. 271; C. 1908. II. 1125) läßt sich noch durch Anwendung von halogenfreiem Natriumperoxyd vereinfachen. Man übergießt ca. 0,3—0,5 g Substanz im Jenaer Kolben mit 35—50 ccm W., gibt Na_2O_2 im geringen Überschuß zu, kocht auf, filtriert vom abgeschiedenen Hg und fällt das mit HNO_3 angesäuerte Filtrat mit $AgNO_3$. — Bei Anwendung eines größeren Überschusses an Na_2O_2 läßt sich auch das Jod im Mercurijodid nach dieser Methode bestimmen. Sowohl bei der Arsenit- wie bei der Natriumperoxydmethode muß nach dem Ansäuern mit verd. HNO_3 das abgeschiedene freie J durch eine Spur SO_2 reduziert werden. — Die frühere Angabe, daß HgJ_2 durch H_2O_2 u. Alkali nicht vollständig zerlegt werde, trifft nur dann zu, wenn letztere nicht in beträchtlichem Überschuß vorhanden sind; im andern Fall ist das alkal. Filtrat nach dem Ansäuern frei von Hg. — Mercuricyanid wird durch alkal. Arsenitlsg. auch in der Wärme nicht vollständig zers., trotzdem sich schon in der Kälte metallisches Hg auszuscheiden beginnt. (Ztschr. f. anorg. Ch. 80. 218—20. 8/4. [14/2.] Wien. Lab. d. Handelsakad.)

HÖHN.

H. Serger, *Das Blechmaterial der Konservendosen.* Es werden zusammenfassend die Beschaffenheit des Bleches der Konservendosen und dessen Unters. besprochen.

I. Zu der Dicke der Bleche wird festgestellt, daß die Forderung, größere Blechstärken für größere Dosenformate zu verwenden, im allgemeinen erfüllt ist.

II. Verzinnung der Bleche. Zur Feststellung des Gesamtüberzuges auf dem Bleche, also von Sn und Pb wird das Verf. von K. MEYER (Ztschr. f. angew. Ch. 22. 68) empfohlen; danach schneidet man 5×5 cm des gereinigten Weißbleches in kleine Schnitzel, trocknet sie bei 100° und wägt. Dann erwärmt man sie mit 30 ccm W. auf etwa 80° u. setzt 1 g Natriumperoxyd zu; nach 2 Min. langem Kochen setzt man noch 2 mal je 1 g Natriumperoxyd zu. Dann wäscht man die Schnitzel mit W. und A., trocknet u. wägt. Der Gewichtsunterschied mal 4 gibt die Menge des Überzuges auf 100 qcm Blech. Da der Pb-Gehalt der Verzinnung höchstens 1% betragen soll (Gesetz vom 25/6. 1887, § 3, Absatz 2), so kann man auch 5×2 cm Blech (etwa 1 g) mit 20 ccm 12,5%ig. HCl 5 Min. kochen, filtrieren u. durch Nachwaschen das Filtrat auf 100 ccm bringen. Hierin wird das Sn mit H_2S gefällt u. als SnO_2 gewogen. Da im Durchschnitt auf 10 qcm Blech nur 0,02 g Sn enthalten sind, kann der Gehalt an Pb vernachlässigt werden. Mechanisch ist die Menge des Überzuges annähernd zu bestimmen, indem man 5×5 cm Blech erwärmt, aber nicht bis zum Schmelzen des Sn, und dann die Verzinnung sorgfältig mit einem stumpfen Messer abschabt und wägt. Zur direkten Best. des reinen Sn-Belages auf Weißblech, unter Berücksichtigung des Pb-Gehaltes kommen die Verf. von MASTBAUM (Ztschr. f. angew. Ch. 10. 329; C. 97. II. 224) und von ANGENOT (Ztschr. f.

angew. Ch. 17. 521; C. 1904. I. 1429) in Betracht, die WINTGEN (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel 8. 411; C. 1904. II. 1482) kritisch geprüft hat. Des letzteren Befunde konnte Vf. bestätigen; genauere Werte als mit dem MEYERSchen Verf. konnten nach diesen beiden Verf. nicht erzielt werden. Die angestellten Verss. ergaben, daß ein Zinnbelag von wenigstens 0,15 g auf 100 qcm Blech einseitig genügt, um das Blech widerstandsfähig gegen normale Einflüsse bei der gewöhnlichen Konservierung zu machen. Da 100 qcm Blech im Mittel 20 g wiegen, so entspricht dies einem Gehalt des Überzuges an reinem Sn, bzgl. Zinn und Blei von 1,5% doppelseitig; diese Zahl muß demnach für normale Dosenbleche gefordert werden.

III. Bleigehalt von Verzinnung und Lot. Zur Gewinnung ausreichender Mengen der Verzinnung empfiehlt sich, wie bereits angegeben, Erwärmen des Bleches und Abschaben der Verzinnung. Zur Best. des Pb-Gehaltes bespricht Vf. verschiedene Verf. (vgl. Original) und empfiehlt das colorimetrische Verf. von WOODSTRA (Ztschr. f. anorg. Ch. 58. 168; C. 1908. II. 199), das noch 1 mg Pb (0,1 g Verzinnung dürfen höchstens 0,001 g Pb enthalten) genau zu bestimmen gestattet. Es werden 0,1 g Verzinnung mit je 3 ccm konz. HNO₃ wiederholt zur Trockne verdampft, dann mit 10 ccm W. aufgenommen, filtriert und ausgewaschen, bis das Filtrat 100 ccm beträgt. 10 ccm davon werden in einem Reagensglase von 15 cm Höhe und 1,5 cm Weite mit 10 ccm H₂S-Wasser gemischt und die Färbung mit Vergleichslsgg. verglichen. 6 Proben Lot besaßen Bleigehalte von über 10%; es ist dabei zu berücksichtigen, daß bei der derzeitigen Herst. von Konservbüchsen kein Lot mehr in das Innere der Büchsen gelangt, für das nach dem angegebenen Gesetze der Bleigehalt des Lotes höchstens 10% betragen darf.

IV. Vernierung der Bleche. Sie bezweckt den Schutz der Verzinnung vor den Angriffen der Konservmasse. Der verwendete Lack ist ein Kopalöl-firnis. Vf. glaubt, folgende Anforderungen daran stellen zu können (vgl. Konservzeitung 1912. 27): 1. Der Lack muß nach dem Bestreichen, Trocknen und Aufbrennen während 1 Stde. bei 130° auf dem Weißblech festhaften, eine durchlässig blanke Schicht bilden u. beim Biegen des Bleches nicht abblättern. 2. Beim 2-stdg. Erhitzen des vernierten Bleches sollen an W. und an eine 4% Weinsäure und 20% Zucker enthaltende Lsg. keine durch Geruch und Geschmack wahrnehmbaren Stoffe abgegeben werden; auch soll die Lsg. nicht wesentlich gefärbt sein. 3. Der Lack darf keine Schwermetalle u. gesundheitsschädlichen Farben enthalten; dies gilt auch für die äußere Lackierung und Bedruckung der Dose.

V. Veränderungserscheinungen an Blech und Vernierungen. Für die Marmorierung der Innenseiten von Konservendosen in einem dunklen Farbentone kann die Erklärung von STOFFERT (Konservzeitung 1911. 436), daß sie durch den Bleigehalt der Verzinnung hauptsächlich bedingt werde, nicht unbedingt richtig sein, da sie auch bei Dosen mit bleifreier Verzinnung auftritt. Wahrscheinlich beruht sie nach dem Vf. auf der B. von schwarzem Zinnoxidul, das dann weiter in Zinnsulfür übergeht. Die Marmorierung tritt vornehmlich bei Spargel auf, weniger stark bei Erbsen, Bohnen und anderen Gemüsen und beruht auf dem S-Gehalte dieser Konserven, der in Verbindung mit der hohen Temp. beim Sterilisieren der Dosen und der sich dabei entwickelnden Wasserdämpfe B. von Sulfiden veranlaßt. Eine andere Ursache für die Dunkelfärbung von Dosenblechen liegt in unsachgemäßer Behandlung der Konservenmasse, z. B. mittels Sulfiten. B. eines weißen Belages, z. B. bei Siedewürstchen, beruhen auf der B. von SnO₂ durch die Einw. des salpeterhaltigen Salzwassers. Weitere Bemerkungen betreffen die Ursachen der Durchlöcherungen und Durchfressungen der Dosenbleche, wobei auch die Erklärungsverss. von WALKER und LEWIS (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 1. 754; C. 1910. I. 1764) berücksichtigt werden. Ein gewisser Oxalsäuregehalt von Konservmassen

macht jede Verzinnung und Vernierung hinfällig (Rhabarberkompott); in solchen Fällen müssen Gläser verwendet werden. (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 25. 465—86. 15/4. [26/2.] Braunschweig. Lab. d. Versuchsstat. f. d. Konservend. von Dr. SERGER u. HEMPEL.) RÜHLE.

W. Scharwin, Über die Einwirkung von Chinonen auf Wolle und andere Proteinsubstanzen. Beim Eintauchen der Wolle in eine h., wss. Lsg. des *p*-Benzochinons färbt sich die Faser rotbraun. Die Färbung ist wasch- und säureecht und wird auch weder von sd. A., noch von h. Eg. geschwächt. Ebenso wirkt Benzochinon auf auch in anderen Lösungsmitteln, wie A., Eg., Bzl., Xylol, Essigsäureäthylester, Schwefelkohlenstoff, Chlf., sowie auch ohne Lösungsmittel in geschm. oder Dampfzustand. Die Geschwindigkeit der Rk. ist abhängig von der Temp. u. dem Lösungsmittel. Die Rk. ist eine ziemlich allgemeine *p*-Chinonrk. Auch Chloranil, Toluchinon, Thymochinon, Dichlor- und Dibromthymochinon, *m*-Dimethoxy-*p*-benzochinon u. α -Naphthochinon geben derartige Färbungen. In solcher Weise reagieren *p*-Chinone nicht nur auf Wolle, sondern auch auf viele andere Proteinsubstanzen, wie Seide, Horn, Leder, Casein, Eialbumin und Gelatine. Nach Ansicht des Vfs. beruht die Rk. auf der Einw. von Chinonen auf die Aminogruppen der Proteinsubstanzen unter B. von acylierten Mono- und Diaminochinonen u. teilweiser Reduktion des Chinons zu Hydrochinon. (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 254. 2/5. [25/3.] Färbereilab. der Techn. Hochsch. Moskau.) JUNG.

J. Thöni, Über Wesen und Bedeutung der quantitativen Präcipitinreaktion bei Honiguntersuchungen. (Vgl. Vf., Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 3. 74; C. 1912. II. 151.) Vf. bespricht noch einmal die Grundlagen dieses Verf. u. empfiehlt seine Anwendung. Da die Wertigkeit der Antisera sehr verschieden ist, war es bisher nötig, die beiden reagierenden Körpergruppen aufeinander einzustellen, um die nötige Menge Antiserum kennen zu lernen. Dies kann umgangen werden, wenn nur hochwertige Antisera und von jeder Honigprobe verschiedene Verdünnungen benutzt werden, und wenn bei jeder Unters. ein dem zu prüfenden Honige möglichst ähnlicher authentischer Bienenhonig als Kontrollprobe mit untersucht wird. Dies ist auch aus dem Grunde angezeigt, weil die Präcipitatenmengen je nach Honigsorten innerhalb gewisser Grenzen schwanken können. Die Technik des Verf. ist folgende: Es werden von jeder Probe (Prüfungsmaterial und Kontrollhonig) je 10 g in W. (gekocht oder sterilisiert) von 40—50° gel., mit Na_2CO_3 -Lsg. neutralisiert u. auf je 100 ccn aufgefüllt. Von diesen 10%ig. Lsgg. werden noch je 2- u. 1%ig. Lsgg. bereitet und damit die Zentrifugengläschen („Mellimeter nach Dr. J. THÖNI“, zu beziehen von C. DESAGA, Heidelberg und Bern) wie folgt beschickt:

1 ccm der 10%ig. Lsg.	+ 0,5 ccm Antiserum	+ 1 Tropfen Toluol
1 „ „ 2%ig. „	+ 0,3 „ „	+ 1 „ „
1 „ „ 1%ig. „	+ 0,2 „ „	+ 1 „ „

Die Gläser werden mit Gummistopfen verschlossen, heftig geschüttelt, 5 Std. bei Bruttemp. aufbewahrt, dann zentrifugiert (5 Min. bei 1500 Umdrehungen in der Minute) und die im capillaren Teile der Gläser befindliche Menge des Nd. abgelesen. (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 25. 490—93. 15/4. [6/2.] Bern. Schweiz. Ges.-Amt.) RÜHLE.

R. F. Ruttan und R. H. M. Hardisty, Ein neues Reagens zur Entdeckung von Blutspuren. Unter den verschiedenen Oxydasereagenzien — Guajac, Benzidin, Phenolphthalein, o-Toluidin — erwies sich o-Toluidin am geeignetsten zum klinischen Nachweis von Blutspuren in Mageninhalt, Faeces und Urin. Zu den Vergleichs-

versuchen gebrauchten die Vff. eine 4^o/₁₀ig. Lsg. von Guajac in CH₃OH und eine 4^o/₁₀ig. Lsg. von Benzidin u. Toluidin in Eg. Das Phenolphthaleinreagens wurde nach KASTLE (Bul. 51. of the Hyg. Dept. U. S. A.) hergestellt. Als Blutlsg. wurde eine 1^o/₁₀₀ig. Lsg. von kryst. Hämoglobin verwendet, zu den einzelnen Verss. wurde je 1 ccm 3^o/₁₀ig. H₂O, zugesetzt. In wss. Lsg. erwies sich das Phenolphthaleinreagens am empfindlichsten. Die Rk. war noch in einer Blutkonzentration von 1 : 1000000 positiv. Der Nachweis ist jedoch wenig eindeutig. Bei Verwendung von Guajacharz ist die Grenze der Empfindlichkeit bei einer Verdünnung von 1 : 50000, bei Benzidin 1 : 700000, bei Toluidin 1 : 7000000. Im Harn liegt die Empfindlichkeitsgrenze des Phenolphthaleinreagens bei 1 : 2000, des Benzidin- und Guajacreagens bei 1 : 6000, des Toluidinreagens bei 1 : 24000. Auch beim Blutnachweis im Magen- und Darminhalt erwies sich o-Toluidin am empfindlichsten u. zuverlässigsten. (Canadian Medical Association Journal. Sep. v. Vf. 4 SS. Nov. 1912.)

GUGGENHEIM.

L. Allen und M. Auerbach, *Die Untersuchung von Copra.* (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 20. 84—85. — C. 1913. I. 1365.)

ROTH-Cöthen.

Alexandre Leys, *Nachweis und Charakterisierung von kleinen Mengen Kuh- oder Cocosbutter in den Speisefetten.* Gibt das fragliche Fett eine REICHERT-MEISSLSche Zahl über 2 u. eine PLANCHONSche Zahl über 0,25, so sind flüchtige l. SS. vorhanden, die von zugesetzter Kuh- oder Cocosbutter stammen können. Eine Unterscheidung von Kuh- oder Cocosbutter gelingt mit Hilfe der Flüchtigkeit der Fettsäuren mit Wasserdampf. Diese Wasserdampfdest. vollzieht sich mehr oder weniger leicht, je nach der Art des vorhandenen Fettes, u. man gelangt so dazu, die Differenz im Gewicht der flüchtigen unl. SS. beträchtlich zu steigern. — Man verseift 5 g Fett mit wss. Kalilauge, zersetzt die Seife durch Phosphorsäure und destilliert 110 ccm ab, wobei man die unl. SS. direkt auf einem kleinen Filter aufhängt. Hierauf gibt man 50 ccm w. W. in den Destillationskolben und destilliert 500 ccm mit Wasserdampf über, wobei man das gleiche Filter wie oben benutzt. Nunmehr wägt man die flüchtigen unl. SS. und bestimmt die SZ. derselben. 5 g Cocosbutter geben im Mittel 0,824 g, 5 g Kuhbutter 0,165 g, 5 g Oleomargarine 0,056 g flüchtige unl. SS. Diese SS. besitzen bei der Cocosbutter im Mittel die SZ. 302, bei der Kuhbutter die SZ. 256, bei der Oleomargarine die SZ. 200. — Vf. zeigt an einem Beispiel die Möglichkeit, mit Hilfe dieser Werte den ungefähren Gehalt einer Oleomargarine an Kuhbutter oder Cocosbutter zu berechnen. (Ann. Chim. analyt. appl. 18. 140—44. 15/4.)

DÜSTERBEHN.

Mario Malacarne, *Beitrag zur Kenntnis der Farbreaktionen der Samenöle mit einigen Phenolen in Gegenwart von Salpetersäure.* Die Arbeit des Vfs. bezweckt die Klärung der Frage, ob die Rk. nach BELLIER an das Resorcin gebunden ist, oder ob dasselbe durch andere Phenole ersetzt werden kann, und ob auf den positiven Ausfall der Rk. ein sicherer Nachweis von Samenölen im Olivenöl basiert werden kann. Die betreffenden Phenole wurden in gesättigter Benzollsg. oder, wenn sie in Bzl. unl. waren, in Menge von 0,01 g zu jeder Rk. verwendet. Jede Rk. wurde doppelt ausgeführt, einmal mit farbloser konz. HNO₃ (D. 1,38) bei gewöhnlicher Temp., ein zweites Mal mit verd. HNO₃ (D. 1,20) bei ca. 30°. Zur Ausführung der Rk. wurden in einem mit Stopfen versehenen Probierrohr je 2 ccm Öl und Phenollsg. gemischt und unter Schütteln allmählich 2 ccm HNO₃ zugegeben. Es wurde sowohl die Färbung der Mischung, wie auch nach dem Absetzen der Säureschicht beobachtet. — Von allen angewendeten Phenolen haben nur Resorcin u. Phloroglucin die Eigenschaft, mit Samenölen in Ggw. von HNO₃ charakteristische

Farbrkk. zu geben, während Phenol, Brenzcatechin, Hydrochinon, Pyrogallol, Oxyhydrochinon, α -Naphthol und β -Naphthol keine brauchbaren Resultate geben. Bei den verschiedenen Ölen wurden folgende Färbungen beobachtet, wobei es einerlei war, ob mit konz. HNO_3 in der Kälte oder mit verd. HNO_3 bei 30° gearbeitet wurde: Olivenöl: Bei 37 von 50 Proben war die Mischung violettstichig grau, die abgesetzte Säureschicht gelb; bei den anderen 13 Proben war die Mischung rotviolett oder violett, jedoch viel schwächer wie bei den Samenölen. Säureschicht gelb. — Sesamöl: Mischung blauschwarz oder violett, Säurelsg. bei Resorcin grün, bei Phloroglucin blauviolett, bleibt beim Verdünnen bestehen. — Bei allen anderen geprüften Samenölen (Erdnuß-, Baumwoll-, Rüb-, Rettich-, Sojabohnen-, Lein-, Mais-, Traubenkern-, Ricinus-, Süßmandel- u. Nußöl) färbte sich die Mischung mehr oder minder intensiv blaurot bis violett, beim Absetzen geht der Farbstoff in die benzolische Schicht über, während die Säureschicht gelb erscheint. — Weitere Verss. ergaben, daß sich das die Farbrk. bedingende *Chromogen* aus den Samenölen mit 80%ig. A. teilweise extrahieren läßt; die Farbrk. der extrahierten Öle ging zurück, es gelang aber nicht, ein Öl so quantitativ zu extrahieren, daß es überhaupt keine Farbrk. mehr gab. Wurde das Unverseifbare nach BÖMER abgeschieden, so gab dasselbe in geringem Maße die Farbrk., während die wieder abgeschiedenen Fettsäuren die Rk. nicht mehr gaben. Es scheint also, daß das Chromogen durch Alkalihydrate leicht zers. wird. — Anwendung der Farbrkk. der Samenöle zu ihrem Nachweis in Olivenöl. Die Farbrk. der Samenöle mit Resorcin oder Phloroglucin in Ggw. von HNO_3 ist so charakteristisch, daß sie ausgezeichnet zum Nachweis der Öle in Olivenöl benutzt werden kann. Die oben gemeldete leichte Färbung von 13 Proben genuinem Olivenöl ist als anormal zu betrachten, außerdem scheint sie nur bei tunesischen Ölen ab u. zu vorkommen, während sie bei europäischen Ölen nicht beobachtet wurde. In einer ausführlichen Tabelle bringt Vf. eine Zusammenstellung der Empfindlichkeitsgrenzen der Samenöle zum Eintreten einer eindeutigen Farbrk. rein u. in Mischung mit Olivenöl. Dieserhalb wird auf das Original verwiesen. (Giorn. Farm. Chim. 62. 153—69. April. Turin. Städt. chem. Lab.) GRIMME.

G. F. A. ten Bosch, *Nachweis von Sesamöl*. Man löst 1 Tropfen Sesamöl in ca. 1 ccm PAe. und fügt 1 ccm eines Gemisches von 50 ccm 75%ig. H_2SO_4 und 3 ccm H_2O_2 hinzu, worauf eine grüne Färbung auftritt. (Pharmaceutisch Weekblad 50. 526—27. 3/5. Leiden.) HENLE.

Ernst Luksch, *Versuche zur Bestimmung des Gebrauchswertes von Seifen und Waschmitteln*. Um den Gebrauchswert einer Seife zu bestimmen, müßte man vor allem die Waschkraft oder das Reinigungsvermögen, vom Vf. *Waschgrad* genannt, ermitteln und ferner den Schädigungsgrad. Vf. glaubt, nach seinen bisherigen Verss., die noch zu ergänzen wären, daß der Waschgrad eine Funktion der Capillaritätskonstante ist; es ergab sich, daß die Oberflächenspannung von Seifen- und Fettsäurenlsgg. nicht nur vom Molekulargew. der verarbeiteten Fettsäure, bezw. des Fettsäuregemisches, sondern auch von der Zus. der Seife als solcher abhängt. Große Schwierigkeiten bietet die Durchführung vergleichender Waschverss. unter konstanten Arbeitsbedingungen. Vf. beschreibt diesbezügliche Verss. mit einer wss. Seifenlsg., gewonnen durch Neutralisation einer alkoh. Lsg. von Olivenölfettsäure (aus Jungfernöl) mit NaOH und Verjagen des A., und einem mittelstarken Chiffon, der „normal“ (mittels schwarzen Kohlenpapiers) beschmutzt war. Besondere Schwierigkeiten bietet das Messen der Festigkeitsabnahme beim Waschprozeß; bezüglich der diesbezüglichen Verss. des Vfs. muß auf das Original verwiesen werden. (Seifensieder-Ztg. 40. 413—14. 16/4. und 444—45. 23/4. [10/3.]) ROTH-Cöthen.

Marie Krogh, *Die Harnstoffbestimmung im Harn mit Natriumhypobromit*. Die Arbeit beschäftigt sich mit der Quantitativität der Zers. des Harnstoffs durch Bromlauge. — 1. An einer Reihe von Verss., die mit Natriumhypobromitlsgg. von wechselnder Zus. in einem von der Verfasserin konstruierten App., der möglichste Temperaturkonstanz gewährleistete, vorgenommen wurde, ließ sich beweisen, daß bei der Zers. des Harnstoffs mit Bromlauge nur ein Teil des N frei wird, der Rest wird zu Stickoxydverb. oxydiert. Der C wird nur zum Teil zu CO₂, zum anderen Teil zu CO oxydiert. Je weniger Br im Verhältnis zum Natriumhydroxyd das Reagens enthält, um so weniger weitgehend ist die Oxydierung. Bei Ggw. von Dextrose wird die Oxydierung noch geringer, und die entwickelte Gasmenge dadurch am größten, daß der gesamte N frei wird, und ein größerer Teil des C in CO umgewandelt wird. — 2. Bei der Zers. von NH₄Cl mit Bromlauge wird ebenfalls nur ein Teil des N zu freiem N und ein Teil zu Oxyden umgewandelt. Dextrose drückt die N-Entwicklung herab, und ein Teil des NH₃ wird nicht gespalten. Die Gasentwicklung wird jedoch größer, indem sich eine beträchtliche Menge CO aus dem Traubenzucker bildet. — 3. Eine genaue Harnstoffstickstoffbest. wird folgendermaßen erreicht. Man fällt mit Phosphorwolframsäure, neutralisiert und zers. mit Bromlauge in einer Zus. von 1 ccm Br in 24,5 ccm 30%ig. NaOH + 70 ccm W. Man multipliziert die entwickelte Gasmenge mit $\frac{100}{96,5}$ und erhält so den Harnstoffstickstoff. Eine andere Modifikation besteht darin, daß man 1 ccm Br in 196 ccm 30%ig. NaOH zur Zers. anwendet. Die entwickelte Gasmenge entspricht alsdann genau dem Harnstoffstickstoff. Der Fehler zweier Bestst. beträgt ungefähr 1%. Die nach vorstehenden Methoden gefundenen Zahlen sind niedriger als bei den bisherigen Modifikationen des Verf. (Oversigt over det Kgl. Danske Videnskabernes Selskabs Forhandling 1913. 89—123; Ztschr. f. physiol. Ch. 84. 379—407. 29/4. [28/3.] Zoophysiol. Univ. Lab. Kopenhagen.) FRANCK.

P. Siedler, *Zur Bestimmung des Morphins im Opiumpulver*. Vf. hat das von GUÉRIN (S. 1236) vorgeschlagene Verf. nachgeprüft und gefunden, daß es zu hohe Resultate und ein unreines Morphin liefert, für grobe, technische Analysen wegen seiner leichten Ausführbarkeit indessen brauchbar sein dürfte. (Pharmaz. Ztg. 58. 310. 16/4. Zehlendorf.) DÜSTERBEHN.

Utz, *Beitrag zur Untersuchung von Kienöl*. Vf. beschreibt das Verhalten der verschiedensten Sorten *Terpentinöl* und auch ihrer Gemische mit Kienöl (bis zu 50%) gegen die beiden Reagenzien von LEUCHTER (vgl. WOLFF, *Farbenzeitung* 17. 1709; C. 1912. II. 762). Lassen sich keine einwandfreien Resultate erzielen, so destilliert man vor der Prüfung einen Teil des Öles ab und benutzt das Destillat. Zweckmäßig zieht man immer mehrere Rkk. zum Vergleiche heran. 10% Kienöl dürften sich noch mit Sicherheit erkennen lassen. Vf. verweist noch besonders auf das Verhalten von leichtem Campheröl, das zum Vermischen von *Terpentinöl* dienen soll. Als Kontrollrkk. zum Nachweis von Kienöl im *Terpentinöl* empfiehlt Vf. die von H. WOLFF angegebene Rk. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 18. 282) mit Nitrobzl., ferner die von PIEST (Chem.-Ztg. 36. 198; C. 1912. I. 1058) mit Essigsäureanhydrid und HCl, endlich die HERZFELDSche Rk. mit schwefliger S. in der WOLFFSchen Modifikation (vgl. S. 1792). (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 20. 77 bis 79. April. München. Chem. Abt. hygien.-chem. Lab. K. Bayr. Militärärztliche Akademie.) ROTH-Cöthen.

B. Lessing, *Die vom Internationalen Komitee für Analysen festgelegten Methoden zur Wasserbestimmung in Kohlen und anderen Brennstoffen und in Mineralien*. Be-
XVII. 1.

richt über die Tätigkeit der Mitglieder des Komitees. (Original Communications eighth international Congress of applied chemistry 25. 41—90. 16/4. Bamberg. Sep.) JUNG.

Technische Chemie.

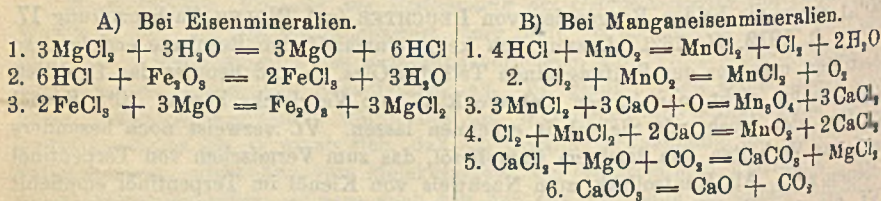
H. von Kéler, *Anorganische Großindustrie*. Bericht über die wichtigsten Fortschritte im Jahre 1912. (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 209—27. 18/4. [26/2.] Leverkusen.) BLOCH.

G. Oesten, *Die Wasserenteisung im geschlossenen Strome*. Vf. wendet sich gegen die abfällige Beurteilung der offenen Enteisungsanlage durch WINCKLER (S. 1310) zu Gunsten der Druckenteisung. Vergleiche beider Systeme haben nur Bedeutung, wenn sie wirklich geförderte (nicht gedachte) Wassermengen berücksichtigen, ferner den Gehalt an Eisen, Gasen etc. vor und nach der Reinigung, den Kraftaufwand zur Förderung von Wasser und Luft, den Filterwiderstand, mit Angabe der Filtriergeschwindigkeit, die wirtschaftlichen Gesichtspunkte in den Anlagekosten, die Aufwendungen an Mitteln für die Erhaltung der Anlage und des Betriebes in dauernd normalem Zustand etc. (Journ. f. Gasbeleuchtung 56. 399. 26/4.) LEIMBACH.

W. Hoekel, *Über die Nutzbarmachung des Stickstoffs der Kohle in Form von Ammoniak*. (Mitteilung aus der Kokereikommision.) Vf. bespricht in kurzer zusammenfassender Darst. den Stickstoffgehalt der Kohle und die technische Gewinnung desselben in Form von NH_3 . (Stahl u. Eisen 33. 402—5. 6/3. Bruckhausen-Rhein.) GROSCHUFF.

W. Borchers, *Titan- und Zirkonglas eine „neue Glasmasse“?* Zurückweisung der Äußerungen von ALEXANDER-KATZ (vgl. S. 1637) über die Berechtigung, Zirkonglas und Titanglas als Glasmasse anzusprechen, sowie der Ansichten desselben über die Neuheit des Erfindungsgedankens für diese Materialien. (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 232. 18/4. [22/3.] Aachen.) BLOCH.

N. Tarugi, *Neues Verfahren zur Verwertung stark siliciumhaltiger Eisen- und Manganmineralien*. Die angegebenen Verff. sind in folgenden Gleichungen zusammengefaßt:



(Chem.-Ztg. 37. 511—12. 26/4.)

BLOCH.

P. Goerens und G. Hartel, *Über die Zähigkeit des Eisens bei verschiedenen Temperaturen*. Vf. bestimmten an weichem Handelsflußeisen (0,05—0,09% C) die Zähigkeit zwischen -75 und 1000° nach dem Kerbschlagverf. von CHARPY (vgl. EHRENSBERGER, Stahl u. Eisen 27. 1797. [1907]). Die Kurve der spezifischen Schlagarbeit zeigt zwei Maxima (ca. 35 und 600°) u. ein Minimum (ca. 450°). Bei -75° und darunter ist die spezifische Schlagarbeit sehr klein, das Material also

nahezu vollständig spröde. Die Best. des Biegungswinkels, bei dem der Bruch erfolgt, gibt einen Anhalt für den *Sprödigkeitsgrad*. (Ztschr. f. anorg. Ch. 81. CLASSEN-Festschrift. 130—44. 17/4. [14/3.] Aachen. Eisenhüttenmänn. Inst. der Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

A. Stadeler, *Einfluß des Mangans auf die mechanischen und strukturellen Eigenschaften niedriggekokhten Flußeisens gewöhnlicher Handelsqualität*. Mangan übt selbst in kleinsten Mengen (0,3—0,7%) einen deutlichen Einfluß auf die Zugfestigkeit von niedriggekokhtem (basischem Martin-)Flußeisen (mit 0,08—0,14% C) aus. Dehnung, Kontraktion und Mikrogefüge bleiben unverändert. (Ztschr. f. anorg. Ch. 81. CLASSEN-Festschrift. 61—69. 17/4. [5/3.] Hattingen-Ruhr.) GROSCHUFF.

P. Oberhoffer, *Einige Beobachtungen über die sogenannte Zellenstruktur in Flußeisen und Stahl*. (Vgl. Stahl u. Eisen 32. 889; C. 1912. II. 462.) Bei langsamer Erhitzung auf nicht allzu hohe Temp. und Abkühlung tritt in allen untersuchten technischen Materialien, die eine Formänderung im hochofengeheizten Zustand erfahren haben, Zellenstruktur auf. Diese ist dem Grade nach abhängig von der Art der Formänderung, der Temp., bei der diese vorgenommen wurde, und von den Erhitzungs- und Abkühlungsverhältnissen, sowie von der Wärmebehandlung. Zur zwanglosen Erklärung aller Beobachtungen genügt die von BRARLEY zuerst aufgestellte Theorie von der Keimwirkung der Schlackeneinschlüsse. Ferner teilt Vf. Beobachtungen über die Festigkeitseigenschaften von Materialien, die Zellenstruktur enthalten, mit. (Ztschr. f. anorg. Ch. 81. CLASSEN-Festschrift 156—69. 17/4. [18/3.] Breslau. Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

F. Schreiber, *Über Kohlenstoffabscheidung in Hochofensteinen*. (Stahl u. Eisen 30. 1839; 31. 731; C. 1910. II. 1786; 1911. II. 59.) Die Arbeit von DITZ (Stahl u. Eisen 32. 1659; C. 1912. II. 1703) veranlaßt den Vf. zur Mitteilung einer analytischen Prüfung von stark angegriffenen Kohlenstoffsteinen durch Aufschluß mit Natronkali, bezw. HF. Danach ist das Vorhandensein von Siliciumcarbid völlig ausgeschlossen. Die Ergebnisse von HEMPEL und LIERG (Stahl u. Eisen 31. 1968; C. 1911. II. 1892) konnte Vf. nicht bestätigen, Schlüsse auf die *Gegenwart von Silicid in Koks* können daher aus diesen nicht gezogen werden.

In einem Anhang meint Ditz, daß, wenn innerhalb der Koksofenkammer die Temp. hoch genug wäre, unter Umständen die Möglichkeit zur B. von Silicid doch nicht ausgeschlossen wäre. — Auf Anregung von DITZ teilt SCHREIBER in einem Nachtrag Analysen von Koks, sowie einen aus der Vertkokungskammer stammenden Ofengraphit mit. (Stahl u. Eisen 33. 407—8. 6/3. 1913. [Okt. 1912 u. Jan. 1913.] Waldenburg u. Prag.) GROSCHUFF.

Gino Gallo, *Beitrag zur Elektrometallurgie des Zinks*. Vf. bespricht in längeren Ausführungen, die sich im kurzen Referat nicht wiedergeben lassen, die Vor- und Nachteile der bisherigen elektrometallurgischen Verf. zur Darst. des Zinks. Vf. ersetzt das bisher gebräuchliche $ZnCl_2$ durch das entsprechende Fluorid. Bei der Einw. von HF auf Zinkoxyd und Verdampfen der Lsg. erhält man das *Zinkfluorid* in Nadeln von der Formel $ZnF_2 \cdot 4H_2O$, das bei 2-stdg. Erwärmen auf 120° wasserfrei wird und in ein amorphes Pulver übergeht. *Kieselfluorwasserstoffsäure* wirkt ebenfalls sehr energisch auf ZnO ein. Beim Verdampfen der Lsg. bleibt ein Gemisch von Zinkfluorid und Zinkfluorsilicat zurück. Beim Erhitzen auf 125° (zwei Stunden) hinterbleibt unter Entweichen von W. und Siliciumfluorid wasserfreies, in Prismen kristallisiertes ZnF_2 , welches beim Erwärmen, bevor der F. (743°) erreicht ist, mit dem Wasserdampf der Flamme reagiert unter Zers. in HF u. ZnO .

Erniedrigt man durch Mischen mit dem halben Gewicht NaCl den F., so läßt sich die M. unzers. schm. Die geschmolzene M. ist imstande, eine ziemliche Menge ZnO, wahrscheinlich unter B. eines Oxyfluorids, aufzulösen. Unterwirft man sie der Elektrolyse bei 3 Volt Spannung unter Anwendung von Kohlenelektroden, wobei man von Zeit zu Zeit neues ZnO zufügt, so erhält man das Metall in ziemlich guter Ausbeute (ca. 70% auf angewendeten Strom) zum größten Teil als geschmolzene Schicht auf dem Boden des Gefäßes, zum Teil aber auch als Kügelchen in der Salzmasse verstreut.

Die Zinkhaltigen Erze werden grob gepulvert und mit 50%ig. HF behandelt, nur die Blenden müssen vorher geröstet werden. Die Einw. der HF vollzieht sich schnell unter reichlicher Entw. von HF- u. SiF₄-Dämpfen, welche wiedergewonnen werden. Durch Verdampfen der entstandenen Lsg. erhält man ein weiches, zusammenbackendes, amorphes Pulver, das an der Luft unbegrenzt haltbar ist. An Stelle von HF läßt sich auch besonders bei den Blenden *Kieselfluorwasserstoffsäure* verwenden. Das wie oben mit NaCl vermischte Prod. schm. bei ca. 600°, durch Zugabe von ZnO steigt der F. auf ca. 650°. Das in den Erzen enthaltene Fe scheidet sich besonders bei Zugabe des ZnO fast vollständig als Oxyd ab. — Den Einfluß des Eisens erläutern folgende Verss: Reines Eisenfluorid, Fe₂F₆·9H₂O, zers. sich beim Erwärmen auf 150—200° vollständig in Oxyd und HF; schm. man mit dem halben Gewicht NaCl, so entgeht ein Teil der Zers. durch Umwandlung in FeCl₃, setzt man aber ZnO zu der Schmelze zu, so wird nunmehr alles Fe als Fe₂O₃ abgeschieden.

Verss. in größerem Maßstabe ergaben relativ günstige Resultate. Der Zusatz von ZnO betrug 4 Tl. auf 1 Tl. Fluorid. Das erhaltene Metall (Stromausbeute ca. 86%) war in Anbetracht des großen Fe-Gehaltes des Ausgangsmaterials ziemlich rein u. läßt sich auf dem gewöhnlichen metallurgischen Wege weiter reinigen; besser wäre noch vorhergehende Reinigung des Erzes, wofür vielleicht eine elektromagnetische mit vorheriger Calcination in Betracht kommen dürfte. Noch besser ist folgendes, rein chemisches Verf. Behandelt man die geröstete Blende oder ein anderes Zinkerz mit *Kieselfluorwasserstoffsäure*, so geht das Zn schnell in Lsg., während das gesamte Eisen als Hydrat zurückbleibt. Durch Verdampfen der Lsg. und Erhitzen des Rückstandes auf 150° entsteht durch Zers. des Fluorsilicats *Zinkfluorid*, und es entweicht SiF₄, das wieder auf Kieselfluorwasserstoffsäure verarbeitet werden kann. Zum Schluß fügt Vf. noch eine genaue Schilderung des Arbeitsganges, sowie Rentabilitätsberechnungen bei, betreffs deren auf das Original verwiesen sei. (Gazz. chim. ital. 43. I. 361—85. 23/4. 1913. [Juli 1912.] Rom. Lab. di Chim. appl. ai materiali da costruzione.) CZENSNY.

H. Manz, *Die Vanadinerze und ihre Aufarbeitung*. Vf. berichtet in kurz zusammenfassender Darst. über die Vanadinerze, ihre Verhüttung u. ihren Verbrauch. (Metall u. Erz, Neue Folge der „Metallurgie“ 10. 379—84. 8/4. München.) GROSCHUFF.

J. Weisberg, *Einige kurze Bemerkungen über die „Verdünnungsmethode“ und über die Beziehung zwischen dem scheinbaren und wirklichen Reinheitsquotienten eines und desselben Zuckerfabrikproduktes*. Vf. geht kurz auf die Ausführungen WOHRYZEKS (S. 751) über den gleichen Gegenstand ein und fordert ein völlig einheitliches, internationales Verf. zur Best. des „wirklich scheinbaren“ Reinheitsquotienten in den Fabriklaboratorien (vgl. nachf. Ref.). (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. 42. 275—76.) RÜHLE.

Oskar Wohryzek, *Bemerkung zu vorstehendem Artikel*. WEISBERGS Forderung (vgl. vorst. Ref.) eines einheitlichen Verf. ist eigentlich schon erfüllt, da z. B. für

Melassen nur der Pyknometerwert als maßgebend u. zulässig gilt. Das korrigierte Verdünnungsverf. (S. 751) gibt indes, soweit Vf. es bisher prüfen konnte, dieselben Werte, und ist somit wegen seiner schnelleren Ausführbarkeit besser als Betriebsverf. geeignet, sofern es öfter durch das Pyknometer nachkontrolliert wird. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. 42. 277. [26/3.] Kryszczatek.) RÜHLE.

D. P. Ross van Lennep, *Trichloräthylen, ein gefahrloses Lösungsmittel als Ersatz des Benzins*. Vf. tritt für die Verwendung des Trichloräthylens C_2HCl_3 , namentlich in der chemischen Wäscherei ein und empfiehlt für diesen Zweck die Arbeitsweise nach BLATTEE (Mitt. Inst. Gewerbehygiene zu Frankfurt a. M. 1911. 123.) (Seifensieder-Ztg. 40. 369—70. 2/4. Delft.) ROTH-Cöthen.

J. Tielrooy, *Fetthärtung*. Besprechung des SABATIERschen Verf. der Hydrierung ungesättigter Verb. mittels H in Ggw. von fein verteiltem Metall und der Anwendungen dieses Verf. in der Kerzen-, Seifen- und Fettindustrie. (Chemisch Weekblad 10. 379—85. 3/5.) HENLE.

J. Leimdörfer, *Zur Frage der Fetthärtung*. Vf. erörtert diese Frage in kommerzieller und technischer Hinsicht. Die Annahme, daß weiche Fette weiche Seifen ergeben, hat sich als unhaltbar erwiesen. Die Härte der Natronseifen hängt vielmehr von der Konzentration der fettsauren Salze ab; je höher diese, und je kleiner der Gehalt an W., um so härter wird die Seife. Grundsätzlich geben alle fettsauren Salze harte Seifen. Auch verd. Seifenlsgg. können gehärtet werden. Durch die Härtung der Fette kann die Seifenindustrie ohne Rücksicht auf die Konsistenz alle Fette gleichen Fabrikationsprodd. zuführen. (Seifensieder-Ztg. 40. 284—85. 12/3. u. 310—11. 19/3. [19/2.]) ROTH-Cöthen.

K. Wenn, *Oxydierte Öle*. Für die Praxis kommen nur oxydiertes Rüböl, Cottonöl und Tran in Betracht, die, mit Mineralölen gemischt, vor allem zu Schmierzwecken, z. B. für Schiffsmaschinen, dienen. Neuerdings verwendet auch die Lackindustrie die oxydierten Öle. Die Unters. von mit Schmierölen gemischten oxydierten Ölen ist nicht so leicht. Außer nach MARCUSSON (Mitt. K. Materialprüfg.-Amt Groß-Lichterfelde West 23. 45; C. 1905. II. 714) erkennt man die Ggw. von geblasenen Ölen bei der Best. der REICHERT-MEISSLschen Zahl, welche die beim Blasen infolge von Spaltungsvorgängen gebildeten flüchtigen SS. anzeigt. In einzelnen Fällen wird man auch aus der Zähflüssigkeit des Ölgemisches und des nach SPITZ u. HÖNIG abcheidbaren reinen Mineralöles Schlüsse auf die Ggw. von eingedicktem fettem Öl ziehen können. Ob es sich dabei um Rüböl oder um Cottonöl handelt — nur diese beiden geblasenen Öle kommen für Schmierölzwecke in Betracht —, läßt sich an den Konstanten nicht erkennen. Zur Unterscheidung können dienen der Geruch der Ölmischungen und der Fettsäuren, ferner deren Konsistenz (die SS. des geblasenen Rüböles sind ölig, die aus geblasenem Cottonöl abgeschiedenen SS. sind dagegen talgartig fest), sowie schließlich das Verhalten der aus den Fettsäuren hergestellten Bleiseifen gegen Ä. Die Rübölbleiseifen lösen sich in Ä. größtenteils auf, von Baumwollsaatölbleiseifen bleibt ein großer Teil ungel. Diese Unterschiede der beiden Ölsorten treten noch deutlicher hervor, wenn man von den oxydierten SS. absieht und nur die Menge der in P.Ä. l. SS. vergleicht. (Seifensieder-Ztg. 40. 238—39. 26/2.) ROTH-Cöthen.

G. Seifert, *Chinesischer vegetabilischer Talg (Stillingiatalg, Vegetable white Tallow)*. Chinesischer Talg, der jetzt häufig in der Stearinindustrie Verwendung findet, zeigt folgende Konstanten: D.^{14°} 0,89, F. 83°, E. 28,3°, VZ. 205,7, Jodzahl

36,3, HEENERSche Zahl 95,7 und Unverseifbares 0,98%. Die Fettsäuren dieses Talges, die hauptsächlich aus Palmitin- u. Ölsäure bestehen, haben SZ. (Sättigungszahl) 212,9, Jodzahl 45,8, mittleres Molekulargewicht 263,6, Acetylsäurezahl 212,8, Acetylersterzahl 7,51, Acetylverseifungszahl 220,3, E. (Titerbest.) 52,7°. Die großen Differenzen in den Angaben der Literatur sind auf den wechselnden Gehalt des chinesischen Talges an Stillingiaöl zurückzuführen; denn je höher dieser Ölgehalt desto niedriger ist der Titer, und desto höher die Jodzahl. In einer Tabelle sind die Analysenzahlen verschiedener Handelsmuster zusammengestellt. (Seifensieder-Ztg. 40. 418. 16/4.)

ROTH-Cöthen.

H. Gehring, *Abfallcocosöl und Abfallkernöl*. Diese Fette werden im Handel meist unter dem nichtzutreffenden Namen „Cocosölfettsäure“ und „Palmkernölfettsäure“ gehandelt. Sie weisen eine sehr wechselnde Zus. auf; man kann sie einteilen in a) Abfallöle, die, ohne vorherige Reinigung mit SS., direkt in den Handel gebracht werden, und die neben Fettsäure und Neutralfett noch Seife (Kalk- oder Natronseife), Schmutz und W. enthalten, b) Abfallöle, die vor dem Verkauf mit S. behandelt werden, also seifenfrei sind, aber noch viel Schmutz und W. enthalten, und c) Abfallöle, die nachträglich mit anderen Abfallölen, besonders solchen von der Raffination von Sesamöl, Erdnußöl u. Cottonöl herstammend, verschnitten sind. Jedenfalls ist eine eingehende Unters. derartiger Abfallöle stets geboten. (Seifensieder-Ztg. 40. 470—71. 30/4. [4/4].)

ROTH-Cöthen.

C. Friedrich Otto, *Schiffmaschinenöle*. Dies sind fast ausschließlich Mischungen von Maschinenölen (meist 85%) mit eingedicktem Rüböl (meist 15%) oder Tran. Neben einer Viscosität nach ENGLER von 5—9 u. Flammenpunkten von 200° herum ist ein Haupterfordernis der Marineöle, an den Maschinenteilen einen Schaum zu bilden. Vf. gibt die Konstanten verschiedener Marineöle, D. 0,920—0,960, an. Für das immerhin recht teure Rüböl eignen sich als Ersatz auch eingedickte Trane u. sog. konz. Walöle. Man hat auch das *Pimol* der Delmenhorster Wollwäscherei für derartige Maschinenöle verwendet, doch müssen nach Vf. 10% verdicktes Öl dem Schmieröl zugesetzt werden. (Seifensieder-Ztg. 40. 399. 9/4. Hannover.)

ROTH-Cöthen.

G. Hauser, *Einiges über Seifen und Seifenartikel mit fettlösenden Zusätzen*. Eine Einverleibung fettlösender Materialien in erheblichen Mengen in Stückenseifen ist kaum durchführbar, dagegen bietet besonders für Feinwäschereien eine hochkonz. ammoniakhaltige Spezialseifenlsg., die fettlösende organische Fll., bewährte Lösungsmittel, enthält, Vorteile. In Betracht kommen für diesen Zweck vor allem die gechlorten KW-stoffe, insbesondere Acetylentetrachlorid. Ein derartiges Präparat ist das *Westrol* des Konsortiums für elektrochemische Industrie. (Seifensiederztg. 40. 501—2. 7/5. [27/3].)

ROTH-Cöthen.

F. W. Hinrichsen und **E. Kindscher**, *Beiträge zur Chemie des Kautschuks. V. Über die Umsetzung des Kautschuks mit Schwefelchlorür und Schwefel*. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1291—97. — C. 1913. I. 668.)

ALEXANDER.

Gustav Bernstein, *Studien über die Vulkanisation des Kautschuks. II*. (Vgl. S. 668.) Vf. macht vorläufige Mitteilungen über Vers., die 1. die Depolymerisation von Kautschuk und 2. ein neues Vulkanisationsverf. betreffen. Durch Viscositätsmessungen stellte Vf. fest, daß bei vollständiger Depolymerisation verschiedener Kautschuksorten durch Hitze, mechanische Bearbeitung auf Walzen oder durch Licht die entsprechenden gleichkonz. Lsgg. einen und denselben Viscositätswert

aufweisen. Mit dem FRANK-MARCKWALD'schen Viscosimeter gemessen, ist dieser Viscositätswert bei 3%ig. Kautschuklsg. = 15".

Im Gegensatz zu den reinen Kautschuklsgg. nimmt die Viscosität schwefelhaltiger Kautschuklsgg. bei der Einw. photochemischer Strahlen zu. Vf. konnte feststellen, daß dabei eine Vulkanisation des Kautschukgemisches eintritt, und daß die Menge des gebundenen Schwefels der Belichtungsdauer entspricht. Über den praktischen Wert des neuen Vulkanisationsverf. soll später berichtet werden. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 12. 193—96. April.) ALEXANDER.

Raphael Ed. Liesegang, *Irisierende Gelatineschichten und ihre Benutzung bei der Fabrikation künstlicher Perlen*. ST. LEDUC („Das Leben in seinem physikalisch-chemischen Zusammenhange“, Halle 1912, S. 96) fand, daß sich bei Rk. von Phosphaten mit calciumsalzhaltiger Gelatinegallerte in der Gallerte *iriserende Streifen von Calciumphosphat* an den Diffusionsstellen bilden. Vf. teilt sehr eingehende Unterss. über die Eigenschaften derartiger Phosphatpräparate mit. Die Irisation tritt nicht im Innern der Gallerte auf, sondern nur an der Oberfläche derselben (Schrumpelung derselben). Erwärmt man eine noch nicht eingetrocknete Gelatineschicht mit irisierender Oberfläche so weit, daß sich die Gelatine verflüssigt, so schwimmt das Irisierende als außerordentlich feines Häutchen oben und läßt sich auf beliebige andere Gegenstände übertragen. Weitere Einzelheiten siehe im Orig. — Vf. diskutiert dann die Verss. von QUINCKE (Ann. der Physik [4] 13. 64 u. 217) über die B. irisierender Schichten und bespricht die praktische Verwendung der irisierenden Gelatineschichten für die Fabrikation künstlicher Perlen. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 12. 181—88. April. [4/2.] Frankfurt a. M.) GROSCHUFF.

A. Gwiggner, *Über den Einfluß der Flammentemperatur bei der Bewertung der Brennstoffe*. Vf. diskutiert die Bewertung der Kohlen (Kohlenstaubfeuerung und Rostfeuerung) und der Industriegase (Luft- und Mischgas, Hochofengas, Koksofengas, gemengte Gase [vom Vf. als „Menggase“, zum Unterschied vom gewöhnlichen Mischgas aus Gaserzeugern, bezeichnet]) unter besonderer Berücksichtigung der Flammentemp. Auf die Einzelheiten kann wegen des vorwiegend technischen Interesses der Arbeit nicht näher eingegangen werden. (Stahl u. Eisen 33. 385 bis 394. 6/3. Wien.) GROSCHUFF.

Kurt Neumann, *Die Vorgänge im Gaserzeuger auf Grund des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik*. Vf. diskutiert die chemischen Vorgänge im Gasgenerator. Die Beschaffenheit des erzeugten Gases wird außer durch die Schutthöhe u. das Mischverhältnis von Luft zu Dampf, wesentlich durch die Reaktionsgeschwindigkeiten, welche Funktionen der Temp. sind, bestimmt. Wegen des wesentlich technischen Charakters der Arbeit müssen Interessenten auf das Original verwiesen werden. (Stahl u. Eisen 33. 394—402. 6/3. Nürnberg.) GROSCHUFF.

Lehr- und Versuchsgasanstalt des deutschen Vereins von Gas- und Wasserfachmännern an der Technischen Hochschule Karlsruhe. *Berichte über Gaskohlen*. Systematische Untersuchung der Ruhrkohle: Ewald, der niederschlesischen Kohle: Glückhilf-Friedenshofnung und der sächsischen Kohle: Wilhelmsschacht, der oberschlesischen Kohle: Königin Luise (Ostfeld), der Saarkohle: Reden-Bildstock, der oberschlesischen Kohle: Brandenburggrube (Gasw. Salzburg), der Saarkohle: Altenwald, der Ruhrkohle: Rheinbabenschächte, der Saarkohle: St. Ingbert, der sächsischen Kohle: Zwickauer Brückenberg (Gaspechknörpelkohle). (Journ. f. Gasbeleuchtung 56. 117. 1/2. 166. 15/2. 188. 22/2. 212. 1/3. 238. 8/3. 261. 15/3. 285. 22/3. 330. 5/4. 357. 12/4. 404. 26/4.) LEIMBACH.

Q. Schramm, Vereinfachte Kohlendestillationsmethode zur Ermittlung der relativen Ausbeute an Koks, Teer, Ammoniak, Gaswasser, Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Cyanwasserstoff und gereinigtem Erdgas, sowie der Analyse derselben. Die Methode beruht darauf, daß die zu untersuchende Kohle in einem starkwandigen Verbrennungsrohr destilliert wird, und daß die sich hierbei bildenden Nebenprod. der Reihe nach aufgefangen werden. Der Teer wird in Watte zurückgehalten, das Gaswasser im Ammoniak wird in einem Gefäß mit verd. H_2SO_4 von dahinter geschaltetem $CaCl_2$ -Röhrchen absorbiert, das NH_3 in bekannter Weise darin bestimmt, CO_2 , H_2S und HCN werden in Kalilauge 1:3 ebenfalls von dahinter geschaltetem $CaCl_2$ zurückgehalten und einzeln bestimmt. Das Gas wird aufgefangen, die ganze Apparatur steht unter Saugung. Die Resultate dieser Art Unters. kommen denen einer sorgfältig geleiteten Betriebsanlage äußerst nahe. (Journ. f. Gasbeleuchtung 56. 389—91. 26/4. Alsdorf b. Aachen.) LEIMBACH.

A. Beuthner, Rohteer zum Kühlen und Waschen von Leuchtgas. Das Gas wird vor Eintritt in die Luftkühler mittels eines fein verteilten Teerstromes stark gekühlt und gleichzeitig von Naphthalin befreit. Zum Ausscheiden des Naphthalins ist statt 6—8 kg pro 1000 cbm Gas jetzt nur 1 kg Waschöl nötig. (Journ. f. Gasbeleuchtung 56. 354. 12/4. Braunschweig.) LEIMBACH.

T. Stenhouse, Teer aus kontinuierlichen Vertikalretorten. Im Vergleich mit den Teeren aus horizontalen u. geneigten Retorten zeigt der Teer aus vertikalen, kontinuierlich arbeitenden Retorten geringere Dichte und höheren Wassergehalt; das W. sondert sich schwieriger ab, wodurch auch die Destillation beeinträchtigt wird. Der Gehalt an Benzol und besonders an Phenol ist geringer, der an höher sd. Säuren (Kresylsäure) bedeutend höher. Das Rohbenzol u. die Solventnaphtha liefern bei der Dest. Fraktionen, deren D. mit steigendem Kp. sinkt, was auf die Ggw. von höheren Gliedern der Paraffinreihe zurückzuführen ist. (Journ. Soc. Chem. Ind. 32. 347—49. 15/4. [7/3.]) HÖHN.

H. Pfothenhauer, Bewertung von Lichtquellen. Vf. behandelt unter Berücksichtigung verschiedener Lampengattungen ausführlich die Gründe, welche dafür sprechen, nicht die sog. mittlere oder gar die maximale Lichtstärke der Beleuchtungskörper bei ihrer Beurteilung allein maßgebend sein zu lassen, sondern ein Hauptgewicht auch auf die Lichtverteilung zu legen. (Journ. f. Gasbeleuchtung 56. 365—70. 19/4. Nürnberg.) LEIMBACH.

H. Lemaitre, Explosivstoffe; Bemerkungen über die Denitrierungsarbeit der Rückstandsäuren bei der Dynamitfabrikation. Unters. über den Einfluß der verschiedenen Faktoren auf Verlauf und Ausbeute der Denitrierung der Rückstandsäuren durch überhitzten Dampf, bezw. ein Gemisch von Luft und Koksverbrennungsgasen in Türmen. Der überhitzte Dampf wird z. T. durch eine an den Turm angeschlossene Kompensationsanlage für die rückgewonnene Schwefelsäure geliefert. (Moniteur scient. [5] 3. I. 217—31. April.) HÖHN.

Joseph T. Wood, Henry J. S. Sand und Douglas J. Law, Die quantitative Ermittlung des Fallens der Haut beim Beizen. II. Teil. Es werden Versuchsergebnisse, die mit dem früher beschriebenen App. (Journ. Soc. Chem. Ind. 31. 210; C. 1912. I. 1594) erhalten wurden, gegeben u. einige Betrachtungen über die beste Art, die Ergebnisse zum Ausdruck zu bringen, daran geknüpft (vgl. auch WOOD und LAW, S. 755). (Journ. Soc. Chem. Ind. 32. 398—402. 30/4. [19/3.]) RÜHLE.